

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al PARA SU USO COMO ADSORBENTE

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Gallardo Francis,
Mendoza B. Andrea C.
Para optar al Título
De Ingeniera Química

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al PARA SU USO COMO ADSORBENTE

TUTORA ACADÉMICA: Prof^{ta}. Carmen Milena López

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Trino Romero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Gallardo Francis,
Mendoza B. Andrea C.
Para optar al Título
De Ingeniera Química

Caracas, 2011

Caracas, Junio de 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Francis G. Gallardo O. y Andrea C. Mendoza B., titulado:

“Síntesis, caracterización y evaluación de zeolitas de baja relación Si/Al para su uso como adsorbente”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniera Química, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Prof. Virginia Sazo
Jurado

Prof. Luis García
Jurado

Prof. Carmen López
Tutor Académico

Prof. Trino Romero
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

Primeramente queremos agradecer a la ilustre Universidad Central de Venezuela por ser nuestro núcleo de formación académica durante estos años de aprendizaje. En segundo lugar a nuestro tutores, la profesora Carmen López por su colaboración y constante presencia durante el desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado, su dedicación es inigualable y definitivamente es una persona con un alto nivel de conocimiento y una gran capacidad para transmitir el mismo. Así mismo al profesor Trino Romero, Humberto Kum y Luis García. Especial agradecimiento a la profesora Adriana García quien nos dio la oportunidad de estar en este proyecto. Finalmente nuestro agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra forma hicieron posible el desarrollo de este estudio.

Quiero comenzar agradeciendo a Dios, por su compañía y guía en todo momento, a mi familia: a mi abuela Esther, mi madre Liliana, mi padre Antonio, mi tío Miguel y mi tía Ingrid, por el apoyo incondicional que han dado a lo largo de la vida, les estoy agradecida por todo lo que han hecho y siguen haciendo, porque sin ellos, no sería la persona que soy hoy en día. A mi madrina Silvia y a mis primos Victor, Manuel y Daniel quienes están presentes en cada momento de mi vida. Adicionalmente agradezco a mis amigos, Sofi, Francis, Josver, Kharlys, Darwin, Joan, Dani, Joha y Manu que también me han dado apoyo a lo largo de la carrera y me demuestran que el tiempo solo fortalece las grandes amistades, en especial quiero agradecer a Oswellin con la que he podido contar en innumerables ocasiones y que siempre está ahí ganándose no solo mi amistad sino mi confianza y un lugar dentro de la familia. Finalmente a Luna que en estos 5 años ha estado ahí alegrando mis días y siendo uno de los mejores regalos que me han dado.

Andrea Mendoza

Personalmente, quiero agradecer:

A mis Padres, Armando y Francia, a mi hermano Daniel, a quien llevo siempre en mi mente y mi corazón, a mis abuelas Trina y Lucía, los amo, han sido mi soporte, así como lo ha sido el resto de mi familia, mis tias y tíos, mis primos y primas, gracias por su apoyo.

A mi tutora, la Profesora Carmen Milena López, por su apoyo, dedicación y enseñanza durante el desarrollo de nuestra tesis.

Al Profesor Luis García por su colaboración cuando solicité su ayuda en diferentes oportunidades.

A la Profesora Adriana y al Ingeniero Andru por darme la oportunidad de desarrollar este Trabajo Especial de Grado.

A mi amiga y compañera de tesis, Andrea, por ser mi aliada en la superación de este reto.

A Oswellin quien además de ser mi amiga vivió conmigo los días de laboratorio.

A todos y todas quienes volvieron mucho mejores los días en la universidad, entre ellos: Caro, Oswellin, Andrea, Reinaldo, Patricia, Blanca, Omaira, George, Miguel.

Francis G. Gallardo Ochoa

Gallardo Francis
Mendoza B. Andrea C.

***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ZEOLITAS DE
BAJA RELACIÓN SI/AL PARA SU USO COMO ADSORBENTE***

**Tutora Académica: Prof^{ca}. Carmen Milena López. Tutor Académico: Prof.
Trino Romero. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de
Ingeniería Química. Año 2011**

Palabras Claves: Síntesis de zeolitas, zeolita A, zeolita Faujasita, adsorbente, intercambio iónico, caracterización de zeolitas, capacidad de adsorción de agua.

Resumen. El presente Trabajo Especial de Grado tiene como finalidad el diseño y la evaluación de un sólido poroso como adsorbente basado en zeolitas de baja relación silicio – aluminio tales como lo son la Zeolita A y la Zeolita tipo Faujasita (X y Y) debido a la necesidad que se presenta de desarrollar nuevas tecnologías de adsorbentes que puedan ser empleados en el proceso de deshidratación de gases. Para ello se sintetizarán sólidos variando parámetros tales como la relación molar del gel de partida, el tiempo de cristalización, fuente de silicio, agitación en el proceso de cristalización y uso del agua de servicio. Seguidamente, se procede a caracterizar los sólidos a fin de evaluar características que presentan los mismos e ir seleccionando los mejores resultados obtenidos para llevar a cabo el intercambio iónico y la evaluación de la capacidad de adsorción en los mismos. Se obtuvo un tiempo efectivo de 24h en la síntesis de zeolita A, así como un aumento de alcalinidad favorece a la obtención del sólido deseado. La agitación en zeolitas A genera estructuras más pequeñas y formación de otras fases cristalinas. El intercambio iónico para zeolitas A ocasiona una disminución del tamaño de partícula. En el caso de zeolitas tipo Faujasitas, su obtención se ve favorecida por la disminución de la relación Si/Al en el gel de partida mientras que el uso de silicato de sodio o sílice sólida presentan diferencias principalmente a nivel de la manipulación de una u otra fuente. El uso de agua de servicio en la síntesis de zeolitas tipo A y tipo Faujasita conlleva a la formación de la zeolita Na-P1, fase más estable del sistema. La capacidad de adsorción promedio de los sólidos sintetizados fue de 20%, indicando que efectivamente tienen aplicación como adsorbente en la deshidratación de gases. Se recomienda realizar síntesis a mayores escalas para una eventual producción de zeolitas a nivel comercial, así como, realizar pruebas en dinámico de capacidad de adsorción de agua e isothermas de agua para verificar las capacidades de las zeolitas A y Faujasita.

INDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
I.2. ANTECEDENTES	3
I.3. OBJETIVOS.....	13
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos.....	13
CAPITULO II	14
MARCO METODOLÓGICO	14
II.1. MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO.....	14
.....	14
II.1.1. Procedimiento para la síntesis de las zeolitas	15
II.1.2. Síntesis de las zeolitas	17
II.2. INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS ZEOLITAS.....	18
II.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS	19
II.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	19
II.3.2. Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB con EDX)	21
II.3.3. Isotermas de adsorción de Nitrógeno	22
II.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	23
II.4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA DE LA ZEOLITA.....	24
CAPITULO III	25
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	25
III.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA A.....	25
III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS TIPO A	31
III.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA FAUJASITA	36

III.3.1. Síntesis de Faujasita empleando Silicato de sodio como fuente de silicio ...	36
III.3.2. Síntesis de Faujasita empleando Sílice sólida como fuente de silicio	38
III.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS FAUJASITAS OBTENIDAS	41
III.5. EFECTO DE LA FUENTE DE SILICIO	45
III.6. USO DE AGUA DE SERVICIO.....	47
III.6.1. Síntesis de Zeolita A	47
III.6.2. Síntesis de Zeolita tipo Faujasita	49
III.6.3. Caracterización de los sólidos obtenidos con agua de servicio.....	50
III.7. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA ZEOLITA	52
CONCLUSIONES	54
RECOMENDACIONES	56
BIBLIOGRAFÍA	57
APÉNDICES	59
APENDICE A.....	59
APENDICE B.....	61
APENDICE D.....	63
APÉNDICE E.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura cristalina de la zeolita A	5
Figura 2: Estructura cristalina de la zeolita tipo Faujasita	6
Figura 3: Esquema del mecanismo en fase líquida para la formación de zeolitas	8
Figura 4: Procedimiento general para obtención de Zeolita A	15
Figura 5: Procedimiento general para obtención de Zeolita tipo faujasita	16
Figura 6: Procedimiento de intercambio iónico	18
Figura 7: Imagen digital de una microscopia para zeolita A (Bayati, Babaluo y Karimi, 2008)	22
Figura 8: Isotherma de adsorción tipo I de una zeolita Y comercial	23
Figura 9: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes tiempos de cristalización (5h, 12h, 24h, 48h) a 100°C	26
Figura 10: Patrones de DRX de los sólidos sintetizados a diferentes composiciones de mezcla de síntesis, a 100°C y 24h de cristalización	28
Figura 11: Patrones de DRX de los sólidos sintetizados A4 y A5 a 18 y 24h respectivamente de cristalización y a 100°C	29
Figura 12: Patrones de DRX de los sólidos A10 y A11 sin y con agitación obtenidos a 100°C y 16h de cristalización	30
Figura 13: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A 24h y A1	32
Figura 14: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A4 y A1	32
Figura 15: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A 10 y A11	33
Figura 16: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A 1Ca _p y A1 Ca _t	34
Figura 17: Isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno para la zeolita A1Ca _t	35
Figura 18: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, utilizando silicato de sodio, 100°C y 18h de cristalización	37

Figura 19: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a 100°C, partiendo de una mezcla de síntesis de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$; y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,9$, a 8 y 18 h de cristalización.....	38
Figura 20: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, utilizando sílice sólida, a 100°C y 39h de cristalización	39
Figura 21: Isoterma de adsorción–desorción de Nitrógeno para la muestra FAU1	43
Figura 22: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos FAU1, FAU3 Y FAU4 sintetizados empleando Silicato de sodio como fuente de Silicio y variando las composiciones de partida	44
Figura 23: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos FAU4 y FAU5 sintetizados empleando Sílice sólida como fuente de Silicio y variando las composiciones de partida	45
Figura 24: Patrones de DRX de Zeolitas A sintetizadas con agua de servicio....	48
Figura 25: Patrones de DRX de la zeolita FAU sintetizada con agua de servicio, comparada con YS18	49
Figura 26: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos A6, A7 y FAU7	50
Figura 27: Isoterma de adsorción–desorción de nitrógeno para la muestra FAU7	51
Figura 28: Termogramas obtenidos por TGA de las zeolitas FAU1 y AlCa_t	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Reactivos, equipos y materiales a utilizar	14
Tabla 2.	Experiencias de síntesis para la Zeolita A	17
Tabla 3.	Experiencias de síntesis para la Zeolita tipo Faujasita	18
Tabla 4.	Experiencias de síntesis empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C y 24 h de cristalización	27
Tabla 5.	Variación de alcalinidad y tiempo de cristalización en la síntesis de zeolita A	29
Tabla 6.	Efecto de la agitación en la obtención de zeolita A, a 100°C y composición de la mezcla de síntesis: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1$	30
Tabla 7.	Valores del parámetro de celda de las zeolitas A sintetizadas, y de la zeolita A de referencia	31
Tabla 8.	Porcentajes atómicos de los cationes presentes en la zeolita A1 intercambiada con calcio	34
Tabla 9.	Experiencias de síntesis usando silicato de sodio como fuente de silicio y empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C en la cristalización	36
Tabla 10.	Experiencias de síntesis usando sílice sólida como fuente de silicio y empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C en la cristalización	38
Tabla 11.	Rendimientos en porcentajes obtenidos de las diferentes síntesis de zeolita tipo Faujasita	41
Tabla 12.	Características de las zeolitas Faujasitas sintetizadas	42
Tabla 13.	Características de las zeolitas A y Faujasitas sintetizadas bajo condiciones similares a 100°C	46
Tabla 14.	Zeolitas A sintetizadas con agua de servicio partiendo de un gel de síntesis de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$	47
Tabla 15.	Propiedades texturales de zeolitas obtenidas utilizando agua de servicio	51

Tabla 16.	Capacidad de adsorción de agua de algunas de las zeolitas sintetizadas expresada como % de Humedad	52
Tabla 17.	Masas de las muestras de zeolita A obtenidas	61
Tabla 18.	Masas de las muestras de zeolita Faujasita obtenidas	61
Tabla 19.	Picos empleados para el cálculo del parámetro de celda de la zeolita A	64
Tabla 20.	Picos empleados para el cálculo del parámetro de celda de la zeolita Faujasita	64

INTRODUCCIÓN

Una de las fases del procesamiento de gas en la industria, incluye la deshidratación del mismo para inhibir la formación de hidratos que causa obstrucción de tuberías e instrumentos de transporte de gas. Actualmente, en Venezuela se utilizan tecnologías que permiten deshidratar el gas, sin embargo, los adsorbentes que requieren no se producen en el país, generando entonces la necesidad de desarrollar métodos de obtención de adsorbentes tales como zeolitas.

El presente Trabajo Especial de Grado tiene como finalidad sintetizar, caracterizar y evaluar sólidos porosos como adsorbentes basado en zeolitas de baja relación silicio aluminio tales como la zeolita A y zeolitas tipo faujasitas. Particularmente se determinará la influencia de diversos parámetros que afectan la síntesis de las zeolitas así como sus propiedades fisicoquímicas por medio de la caracterización de las mismas. Por otra parte se determinara la influencia del intercambio iónico y finalmente se evaluara la capacidad de adsorción de los sólidos.

Para llevar a cabo los objetivos planteados se estructura el presente trabajo por capítulos, siendo el Capítulo I el que muestra los fundamentos de la investigación, desde el planteamiento del problema hasta los antecedentes en los cuales fue basado para establecer algunos de los parámetros de partida que se requieren. Seguidamente, en el Capítulo II se presenta el marco metodológico a fin de obtener una secuencia de los pasos realizados para el cumplimiento de los objetivos; y en el Capítulo III se presentan los resultados y las discusiones respectivas a los resultados obtenidos. Finalmente, se muestran las conclusiones y recomendaciones derivadas del análisis del capítulo anterior.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural es una fuente de energía cuya demanda se ha incrementado en los últimos años, debido a sus ventajas con respecto a otros combustibles, como lo son las menores emisiones de CO y de compuestos aromáticos en comparación con la gasolina. Venezuela es uno de los diez países con mayor número de reservas de gas probadas en el mundo (BP, 2009). Esto ha generado la creación de proyectos para el desarrollo y expansión de la industria gasífera. Un ejemplo es el Plan Nacional Siembra Petrolera 2005-2030 que tiene por objetivo consolidar y desarrollar la producción de gas en tierra firme y en costa afuera para satisfacer las necesidades del mercado interno y lograr el suministro de gas a los países de Latinoamérica y del Caribe, entre otros, por ello se planteó el reto de elevar la producción de gas desde 6300 MMPCD hasta 11500 MMPCD para el año 2012.

En la industria del gas, la fase de procesamiento incluye la deshidratación del gas para remover el agua y así inhibir la formación de hidratos que causa la obstrucción de equipos y tuberías de transporte de gas. En Venezuela, la deshidratación se realiza mediante tecnologías como la absorción de agua con glicol y la adsorción con sólidos, tales como sílica gel, alúmina activa y los tamices moleculares tipo zeolitas tipo 4A y 13X. Estos adsorbentes sólidos necesarios para el proceso de deshidratación del gas no se producen en el país, por lo tanto, deben importarse. Es por ello que surge la necesidad de desarrollar métodos de obtención en el laboratorio, tales como la síntesis de zeolitas, generando los parámetros que permitan el posterior escalamiento para la producción industrial, con el fin de sustituir las importaciones y crear valor agregado nacional.

Basado en la necesidad planteada, el presente trabajo especial de grado consiste en realizar la síntesis de Zeolita A y Zeolita Faujasita con la finalidad de diseñar y evaluar un adsorbente que pueda ser empleado para la deshidratación de gases.

I.2. ANTECEDENTES

Debido a sus características las zeolitas tienen aplicaciones que resultan indispensables en las operaciones industriales. Su utilidad radica en sus desempeños como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores y soportes de catalizadores.

La purificación y separación de gases mediante la adsorción selectiva de uno o más de sus componentes es una de las operaciones más importantes en las industrias química, petroquímica y del gas. La adsorción es el proceso de separación en el que componentes específicos de una fase o fluido son transferidos a la superficie de un adsorbente sólido. La capacidad de adsorción de las zeolitas, la cual depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, les confiere las propiedades adecuadas para ser usadas en estos procesos.

En el proceso de adsorción para la deshidratación de gases, el gas se transporta a través de la zeolita para la retención de moléculas de agua. El uso de zeolitas como adsorbentes permite la obtención de un gas seco que puede ser empleado en procesos industriales que operan a temperaturas criogénicas sin el consecuente riesgo de la formación de hidratos y de hielo. Las zeolitas tipo A (3A, 4A y 5A) y tipo X en su forma sódica son las zeolitas empleadas en las operaciones de deshidratación de gases, específicamente en los procesos TSA (Temperature Swing Adsorption) y PSA (Pressure Swing Adsorption) (Auerbach, Carrado y Dutta, 2003). El ciclo del proceso TSA consiste básicamente de los siguientes pasos:

1. Se hace fluir la corriente gaseosa húmeda a través de un lecho empacado de zeolita para obtener un producto gaseoso seco
2. Se calienta el lecho empacado con un fluido gaseoso en contracorriente para la regeneración.
3. Se enfría el lecho con un fluido gaseoso en contracorriente para obtener la temperatura requerida para el proceso de adsorción.

En el ciclo del proceso PSA, el paso de adsorción se realiza a presiones elevadas. Luego el lecho de zeolita es despresurizado hasta una presión cercana a la del ambiente y se somete a un proceso de purga con un gas en contracorriente. Finalmente, el lecho de zeolita se lleva a una presión elevada empleando un fluido en contracorriente para volver a las condiciones iniciales del proceso de adsorción.

Generalidades sobre las zeolitas

Las zeolitas son sólidos naturales o sintéticos que presentan como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible del agua. Constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central (TO_4) que generalmente es silicio o aluminio. Poseen una estructura microporosa, dentro de la cual, se encuentran eventualmente los cationes de compensación que pueden ser, Na^+ , K^+ y Ca^+ y que permite la transferencia de materia entre el espacio cristalino y el medio que lo rodea (Giannetto, 1989) . La selectividad de la materia transferida depende de la geometría y del diámetro de poro de la zeolita.

Las cantidades presentes de silicio (Si) y aluminio (Al) se representan mediante la relación Si/Al, la cual establece algunas propiedades del sólido, como la capacidad de la superficie para atraer moléculas de agua. Los átomos de aluminio presentes en la estructura de las zeolitas están cargados negativamente por ello es que se necesitan cationes de compensación. Los cationes de compensación pueden estar localizados en diversos sitios de la estructura y no siempre el átomo negativo y el catión se encuentran cercanos, lo que genera gradientes de energía y campos eléctricos dentro de los poros y canales de la zeolita. Por otra parte, en la superficie de la estructura hay átomos de oxígeno que por ser polarizables interactúan con las moléculas de los adsorbatos. Estas dos circunstancias hacen que las moléculas de las especies que se colocan en contacto con el sólido experimenten atracciones debido a los campos eléctricos creados por la ubicación de los cationes y fuerzas de Van Der Waals inducidas por los átomos de oxígeno de la superficie.

La relación Si/Al estructural puede determinarse en el caso de zeolitas Faujasita a partir del parámetro de celda unitaria (el cual constituye la arista de la celda unitaria cúbica que conforma la estructura cristalina de la zeolita), mediante el empleo de ecuaciones empíricas desarrolladas por algunos investigadores.

Entre las zeolitas más importantes comercialmente se encuentran la Zeolita A y las Zeolitas tipo Faujasita sintéticas, denominadas como zeolita X y zeolita Y dependiendo de la relación Si/Al. La baja relación Si/Al en estas zeolitas origina mayores cantidades de cationes de compensación, generando superficies muy heterogéneas con alta afinidad por moléculas de agua y moléculas polares.

La Zeolita A posee una estructura cristalina que está constituida por la unión de dos tipos de unidades de construcción secundarias, que son un cubo simple y un octaedro truncado o caja sodalita (Figura 1.a), que resulta en un poliedro dentro del cual hay una cavidad de 11,4 Å de diámetro interno denominada gran cavidad o “supercaja α” (Figura 1.b) y a la que se accede a través de una abertura octogonal de 4,2 Å de diámetro que está delimitada por 8 átomos de oxígeno.

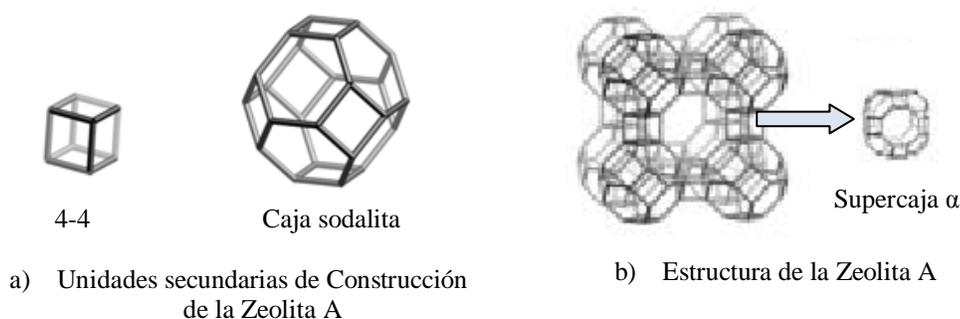


Figura 1: Estructura cristalina de la zeolita A (IZA, 2010)

La relación Si/Al en este tipo de zeolita es igual a 1, lo que indica que está saturada en aluminio (Ramoá, 1983). La zeolita A posee 96 átomos de Al y 96 átomos de Si por celda unitaria, la cual es expresada como:



La zeolitas X y Y o Zeolitas tipo Faujasita, denominadas así por su análogo natural, son sólidos que al igual que la zeolita A pertenecen al sistema cúbico. Su estructura cristalina parte de la unión de octaedros truncados o cajas sodalitas con dobles anillos de seis tetraedros para dar paso al poliedro que se observa en la Figura 2.a. El diámetro interno de la “supercaja α ” en este caso es de 12,4 Å y las aberturas por las cuales se accede a la misma son poros delimitados por 12 átomos de oxígeno que poseen un diámetro de 7,8 Å. La diferencia entre la Zeolita X y la Zeolita Y es la relación Si/Al estructural que cada una posee. Para la Zeolita X dicha relación está en el rango (1-1,5) lo que indica que al igual que la zeolita A posee un alto contenido de aluminio por lo que sus propiedades y aplicaciones industriales son similares a la de dicho sólido. En el caso de la zeolita Y (Figura 2.b) el rango de esta relación es (1,5-3) lo que permite una mayor estabilidad térmica y ácida en comparación a las zeolitas A y X y su uso está mayormente dirigido a procesos catalíticos, sin embargo, tanto la zeolita X como la Y exhiben, al igual que la A, alta selectividad por moléculas de agua y moléculas polares (Ramoá, 1983). Tanto en la zeolita X como en la zeolita Y el número de tetraedros (Si,Al) suman un total de 192 por celda unitaria.

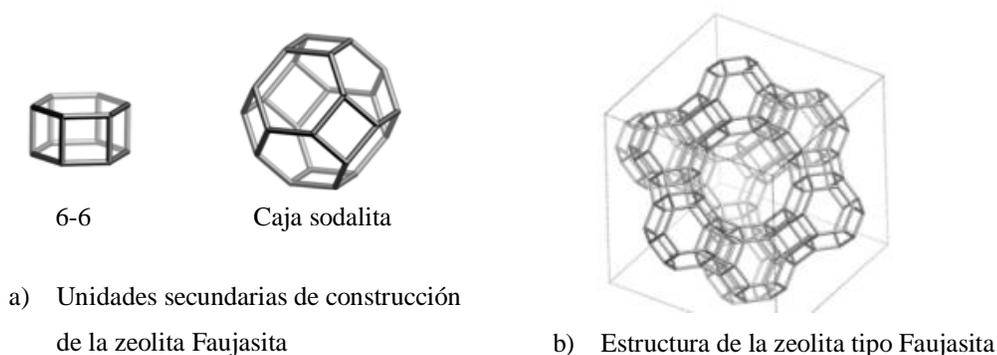


Figura 2: Estructura cristalina de la zeolita tipo Faujasita (IZA, 2010)

En la literatura abierta está disponible una gran cantidad de información relacionada con aspectos estructurales, propiedades y aplicaciones de las zeolitas entre ellas, se pueden citar: Inglezakis y Pouloupoulos (2006), Szostak (1998), y Weitkamp y Puppe (1999).

Mecanismo de cristalización de zeolitas

La formación de la zeolita ocurre mediante la cristalización de un gel de aluminosilicato. Para este proceso de cristalización del gel se han propuesto dos teorías, el mecanismo de cristalización en fase sólida y en fase líquida, siendo éste último el más aceptado actualmente. En el primero se asegura que los cristales de zeolita se forman en la fase sólida del gel a través de un reordenamiento de la estructura, sin participación de los componentes de la fase líquida. El mecanismo de cristalización en fase líquida, por el contrario, establece que la formación de los núcleos de los cristales se inicia en la interfase o en la fase líquida del gel. Diversas evidencias apoyan esta hipótesis (Giannetto, 1989) entre ellas, al sustituir la fase líquida del gel por una solución de características diferentes se modifica la naturaleza del sólido obtenido, con esta y otras evidencias se demuestra que la cristalización del gel no es un solo un reordenamiento de la estructura de la fase sólida sino que si hay una participación directa de la fase sólida (Zhdanov, 1974)

En el mecanismo en fase líquida, en principio, el gel contiene, en conjunto con la estructura desordenada de Si, Al, O especies de Aluminio y Silicio hidratadas que están presentes tanto en la fase sólida como en la fase líquida dado que ambas fases del gel se encuentran en equilibrio. Cuando la temperatura de la mezcla se incrementa la solubilidad de la fase sólida aumenta y por tanto la concentración de dichos iones y especies de Silicio y Aluminio en la fase líquida es mayor. Esta circunstancia conlleva a mayores interacciones entre las especies iónicas dando paso a la reacción que produce la formación de núcleos de diferentes tipos. Una vez que una especie de núcleos excede un tamaño crítico estos comienzan a crecer hasta que se produce la deposición de los cristales que irán aumentando de tamaño a medida que transcurre el proceso. Desde el momento en que se inicia la disolución de la fase sólida hasta la aparición de los primeros cristales es el período de inducción.

El crecimiento de los núcleos y los cristales, además de la reacción, consume las especies de Aluminio y Silicio disueltas y disminuye la concentración de las mismas en la fase líquida, esta disminución es compensada transportando más reactivos y

nutrientes desde la fase sólida. Entonces el periodo de cristalización continuará hasta que toda la fase sólida sea disuelta. En la Figura 3 se muestra un esquema de este mecanismo.

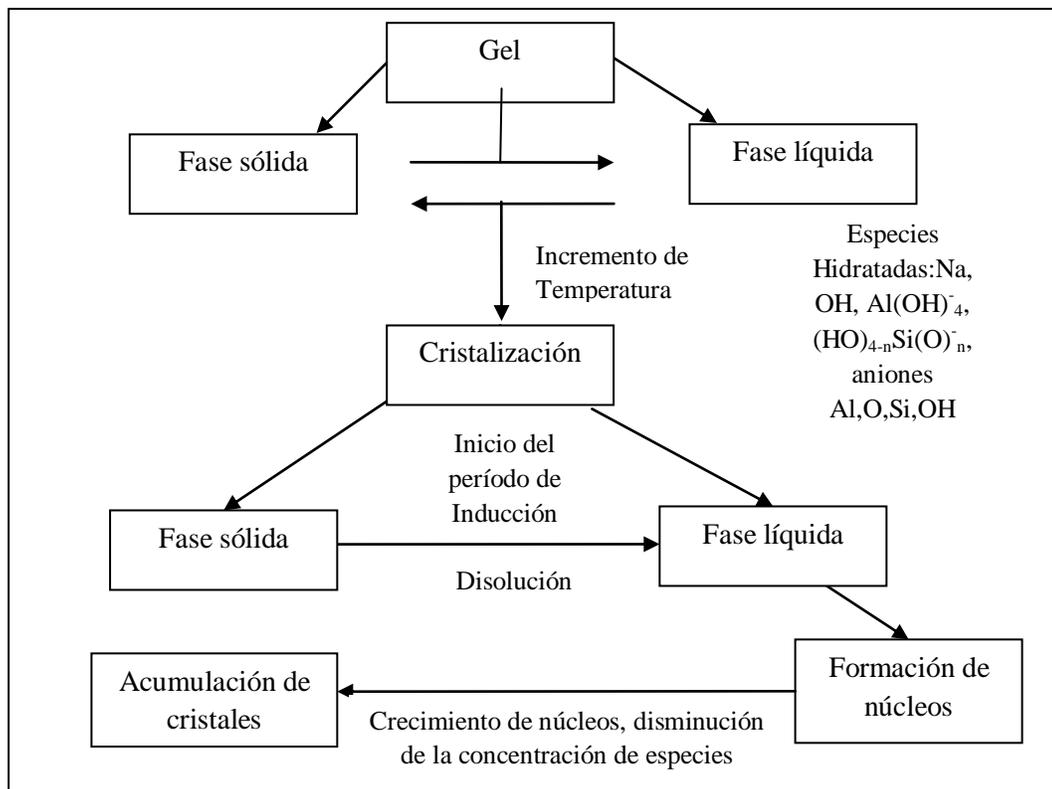


Figura 3: Esquema del mecanismo en fase líquida para la formación de zeolitas

Síntesis de Zeolitas

La síntesis de Zeolitas, como la A y las tipo faujasita, es llevada a cabo de forma hidrotérmica bajo presión autógena a temperaturas cercanas a 100°C. El término hidrotérmico se refiere al empleo de agua como disolvente y a la aplicación de calor a la mezcla de síntesis. Esta mezcla está constituida por compuestos de silicio y aluminio, hidróxido de sodio y agua en proporciones determinadas. La secuencia de pasos en la realización de una síntesis hidrotérmica típica puede describirse como sigue (Cundy y Cox, 2005):

1. Los reactantes amorfos de sílice y alúmina se mezclan con la fuente del catión, usualmente en un medio básico.
2. La mezcla acuosa es calentada. Si las temperaturas son mayores a 100°C este proceso se realiza en autoclaves sellados.
3. Durante un tiempo después de alcanzar la temperatura de síntesis los reactantes permanecen en forma amorfa.
4. Luego del período de inducción los cristales de zeolita pueden ser detectados.
5. Progresivamente toda la especie amorfa es reemplazada por una cantidad aproximadamente igual en masa de cristales de zeolita.
6. Los cristales son recuperados mediante filtración, lavado y secado.

Sobre la síntesis de zeolitas existe una cantidad notable de trabajos de investigación, reportados en revistas especializadas, patentes y trabajos especiales de grado (Pak y Toraj, 2006; Palomino, 2009; Xiong y otros, 2001; Xu y otros, 2005). Más adelante se citan brevemente sólo algunos de los trabajos tomados como referencia para el desarrollo del presente Trabajo Especial de Grado.

Intercambio Iónico

La importancia del intercambio iónico radica en la modificación de las propiedades de adsorción de las zeolitas (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción de los adsorbatos). La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende de la proporción de aluminio en su estructura presentando una mayor selectividad hacia determinados cationes dependiendo del tipo de zeolita y de los siguientes factores: (Gómez, 2001)

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

Es importante verificar que el pH de la zeolita sea lo más próximo a un pH neutro antes del proceso de intercambio, en caso de ser necesario llevar a cabo un paso previo de lavado con agua destilada, esto debido a que con altas concentraciones de cationes de hidrogeno (H^+) éste entra en competencia con el catión que se quiere intercambiar y por tanto interferir en el producto deseado (Inglezakis, 2005).

Debido a que el uso que se espera dar a las zeolitas A y tipo Faujasita es de adsorbentes la elección del catión se realizó considerando la afinidad del ion calcio con el agua. Además debido a la baja relación silicio aluminio que este tipo de zeolitas presenta existe una gran cantidad de sitios catiónicos los cuales pueden posiblemente actuar como centros de adsorción. (Palomino, 2009)

Bayati, Babaluo y Karimi (2008)

En este artículo se reportan la síntesis hidrotérmica de la zeolita NaA, investigando la influencia de los parámetros de síntesis tales como tiempo y temperatura sobre la morfología y cristalinidad de la zeolita resultante. La composición de la mezcla de síntesis fue variada en el siguiente intervalo:



Donde los valores de x se encuentran entre 5 y 10; los de y entre 1 y 5; con z entre 15 y 50. El intervalo de temperatura estuvo entre 60 y 100°C y el tiempo de cristalización entre 3 y 24 horas. Se encontró que incrementando la temperatura, el tamaño promedio de la partícula y la cristalinidad de la zeolita sintetizada aumenta considerablemente; éste mismo efecto se observa al aumentar el tiempo de cristalización. No obstante el efecto de la temperatura sobre el tamaño promedio de partícula resultó más significativo que el efecto del tiempo de cristalización. En cuanto a la influencia de las relaciones molares de la mezcla de síntesis, se estableció que las relaciones SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/Al_2O_3 , son parámetros controlantes en la morfología y la fase de la zeolita obtenida. Adicionalmente se determinó una nueva combinación de relaciones molares para la mezcla de síntesis de zeolita A: $SiO_2/Al_2O_3= 10$, $Na_2O/SiO_2=5$ y $H_2O/Na_2O=20$.

Matjushin (1993)

En este trabajo se estudia la síntesis y caracterización de la zeolita A partiendo de un silicato de sodio nacional y de aluminato de sodio. Para ello se evaluó mediante la cinética de cristalización la influencia de las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ sobre el tiempo de cristalización, fase y morfología del sólido sintetizado. La influencia de las relaciones molares sobre dichas variables se estableció como se presenta a continuación:

- A medida que se aumenta la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ disminuye el tiempo de cristalización.
- Al aumentar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, el tiempo de cristalización aumenta.
- En cuanto a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras ésta se encuentre entre 1 o 2 se obtiene zeolita NaA, sin embargo, al aumentar la relación a 3 ya se obtiene otra fase cristalina.

Finalmente, se obtuvieron zeolitas puras con alto grado de cristalinidad, altas áreas específicas y se comprobó que la zeolita NaA es un excelente intercambiador catiónico debido a la elevada capacidad de intercambio

López (1991)

Se reporta la síntesis de zeolitas tipo faujasita a partir de materiales disponibles en empresas venezolanas: sílice sólida, solución de silicato de sodio, alúmina trihidratada y soda caústica. En este trabajo se ensayaron diversas composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C como temperatura de cristalización, variando el tiempo de cristalización. Con las dos fuentes de silicio fue posible obtener zeolitas tipo faujasita con diferente relación Si/Al. Se observó un efecto importante de la naturaleza de la fuente de silicio. Así por ejemplo, con sílice sólida fue posible obtener la zeolita faujasita con mayor relación Si/Al (2,2 y 2,5) en un intervalo de composición más amplio. Mientras que con solución silicato de sodio, se obtuvo una zeolita faujasita con relación Si/Al igual a 2, en un estrecho intervalo de composición con una mezcla de síntesis de alta alcalinidad. Con esta fuente de silicio fue frecuente

la obtención de otra fase zeolítica conocida como zeolita P (tipo Gismondina). Las zeolitas tipo faujasita fueron obtenidas bajo las siguientes composiciones de la mezcla de síntesis y tiempo de cristalización:

Silicato de Sodio: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,9$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ con tiempo de cristalización de 18 horas

Sílice sólida: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,5$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,4$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ con tiempo de cristalización de 39 horas

I.3. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar un sólido poroso como adsorbente basado en zeolitas de baja relación Silicio Aluminio.

Objetivos específicos

- a) Determinar la influencia del tiempo de cristalización, alcalinidad de la mezcla, agitación y el uso del agua de servicio en la síntesis de zeolita A y zeolita tipo faujasita.
- b) Caracterizar los sólidos preparados mediante diferentes técnicas a fin de determinar sus propiedades fisicoquímicas.
- c) Determinar la influencia del contenido de calcio en las zeolitas sintetizadas, en la capacidad de adsorción de los sólidos.
- d) Evaluar la capacidad de adsorción de agua en los sólidos sintetizados

CAPITULO II

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se expone la metodología utilizada para el alcance de los objetivos propuestos, partiendo de una revisión bibliográfica que permitió recopilar la documentación apropiada.

II.1.MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO:

En la Tabla 1, se indican los reactivos, equipos y materiales que se emplearon en este Trabajo Especial de Grado.

Tabla1. Reactivos, equipos y materiales a utilizar.

Reactivos	Equipos y materiales
<ul style="list-style-type: none"> – Silicato de sodio de GLASSVEN como fuente de sílice. Composición: 27% p. SiO₂, 11% p. Na₂O, 62% p. H₂O – Sílice en polvo de VENESIL. – Aluminato de sodio como fuente de aluminio. Composición: 49,1% p. Al₂O₃; 27,2% p. Na₂O; 23,7% p. H₂O – Hidróxido de sodio (97%) en gránulos de Aldrich Chemical Company, Inc. – Agua destilada y de servicio – Cloruro de calcio (CaCl₂) – Gas (Nitrógeno) 	<ul style="list-style-type: none"> – Baño termostático – Estufa – Planchas de calentamiento y agitación – Vasos de precipitado – Agitador magnético – Embudo de Buchner y kitazato – Frascos con tapa de polietileno – Papel indicador de pH.

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

En general, se realizaron una serie de experiencias de síntesis tanto para la obtención de zeolita A como para la zeolita tipo Faujasita. Para cada zeolita se variaron condiciones, tales como: las relaciones molares de los reactivos, tiempo de cristalización, alcalinidad de la mezcla, tiempo de cristalización, agitación y uso del agua de servicio. El criterio de selección de los mejores sólidos se realizó en función de la cristalinidad, los rendimientos, la relación Si/Al deseada y la metodología de síntesis.

II.1.1. Procedimiento para la síntesis de las zeolitas:

En las Figuras 4 y 5 se presentan los esquemas correspondientes al procedimiento general que se llevó a cabo para la síntesis de cada tipo de zeolita:

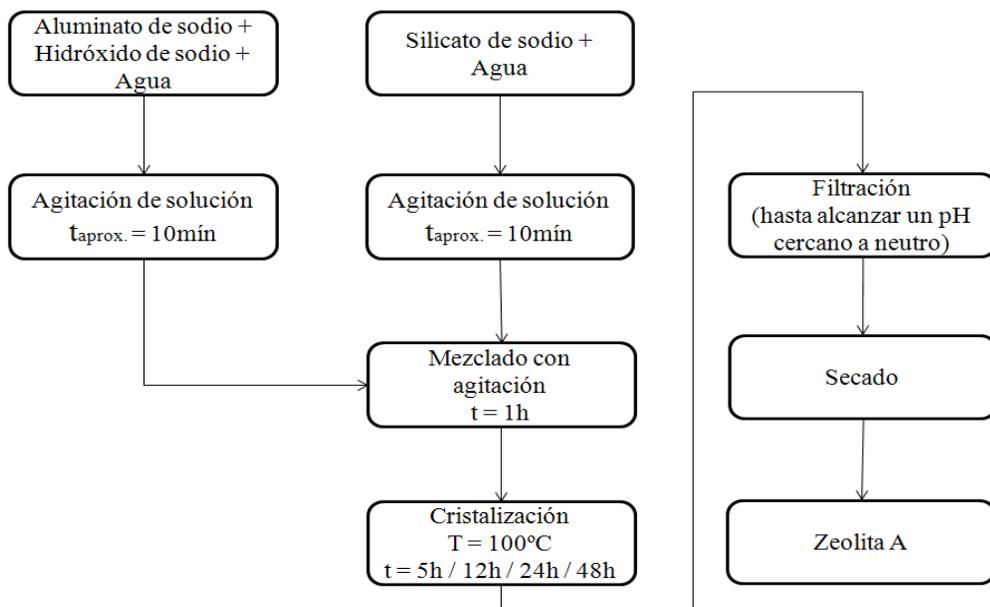


Figura 4: Procedimiento general para obtención de Zeolita A

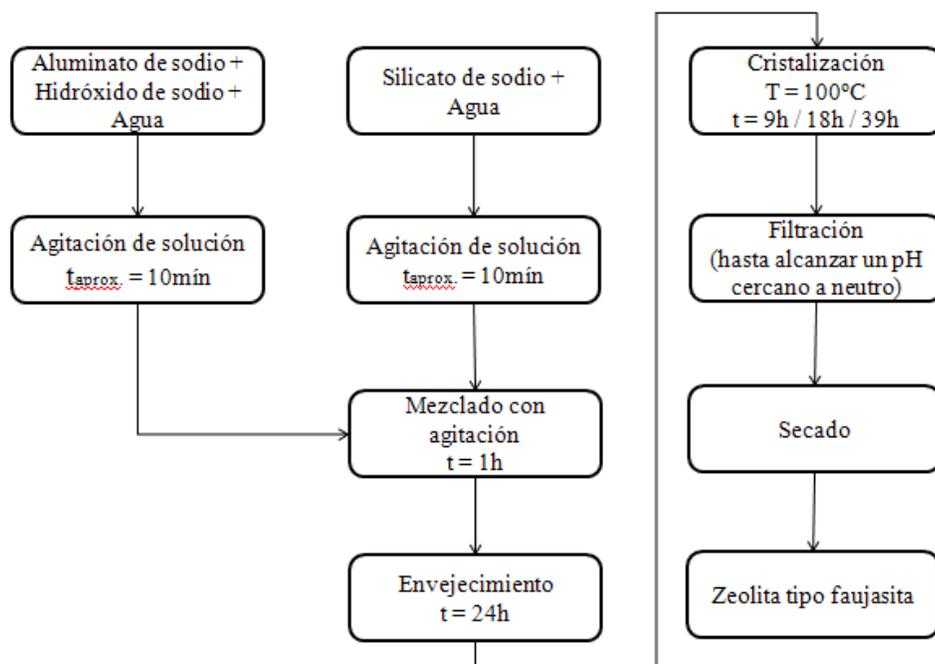


Figura 5: Procedimiento general para obtención de Zeolita tipo faujasita

Se preparó una solución de aluminato de sodio, hidróxido de sodio y agua, se homogenizó mediante agitación y luego se añadió a la solución de silicato de sodio. La mezcla se sometió a agitación por una (1) hora a temperatura ambiente hasta la formación de un gel homogéneo. Para la zeolita tipo Faujasita, al culminar el proceso de agitación se adicionó una etapa de envejecimiento de 24 horas.

En la Figura 5, se muestra el esquema de síntesis de Faujasita partiendo de la solución de silicato de sodio. En el caso de las síntesis a partir de la sílice sólida, la mezcla de síntesis se obtuvo añadiendo la sílice a la solución de aluminato de sodio e hidróxido de sodio, esta adición se realizó de forma controlada para lograr una buena dispersión del sólido. El resto del procedimiento es igual al usado para la síntesis empleando silicato de sodio.

El proceso de cristalización de la mezcla de síntesis se llevó a cabo en recipientes plásticos cerrados sumergidos en un baño de Glicerina, a una temperatura constante de 100°C (para todas las síntesis). El tiempo de esta etapa depende de la síntesis que

se esté realizando y los parámetros que se estén evaluando. Al culminar el proceso de cristalización, la muestra se retiró del baño y se dejó enfriar, luego se filtró la misma con agua destilada hasta obtener las aguas de lavado con un pH de siete (7). Se secó la muestra en una estufa por 24 horas, se pesó y con estos datos se calculó el rendimiento obtenido de la síntesis.

II.1.2. Síntesis de las zeolitas

Las síntesis de las zeolitas se realizaron partiendo de las referencias explicadas en la sección de antecedentes. En el caso de las zeolitas tipo Faujasita se consideró como punto de referencia el trabajo de López (1991). Se reprodujo zeolita Y variando las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, se estudio el efecto sobre la síntesis. Para la síntesis de zeolita A se tomó en consideración el trabajo reportado por Bayati, Babaluo y Karimi como referencia y de acuerdo a lo obtenido se variaron las relaciones molares a fin de observar el efecto sobre el resultado de la síntesis. A continuación se presentan las tablas 2 y 3 con un resumen de las experiencias realizadas.

Tabla 2. Experiencias de síntesis para la Zeolita A

Experiencias	Composición gel de síntesis			Tc (°C)	Tc (h)
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$		
1 (cinética)	2	100	1	100	5, 12 24, 48
2	4	100	1	100	tc fijo
3	2	200	1	100	tc fijo
4	2	100	2	100	tc fijo

Tc: Temperatura de cristalización y tc: tiempo de cristalización.
Fuente de silicio: Silicato de sodio (Bayati, Babaluo y Karimi, 2008)

Tabla 3. Experiencias de síntesis para la Zeolita tipo Faujasita

Experiencias	Composición gel de síntesis			Tc (°C)	tc (h)
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$		
1	9,5	66,66	0,4	100	40
2	4	66,66	0,4	100	40
3	9,5	120	0,4	100	40
4	9,5	66,66	0,8	100	40
5	12	40	0,9	100	18
6	12	40	0,9	100	18
7	3	40	0,9	100	18
8	12	80	0,9	100	18
9	12	40	1,8	100	18

Fuente de silicio: Sílice solida para experiencias 1 a la 5 y Silicato de sodio para las experiencias 6 a la 9. (López, 1991)

II.2.INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS ZEOLITAS

Para el intercambio iónico se utilizó una disolución acuosa de cloruro de calcio (CaCl_2) por medio del procedimiento esquematizado a continuación:

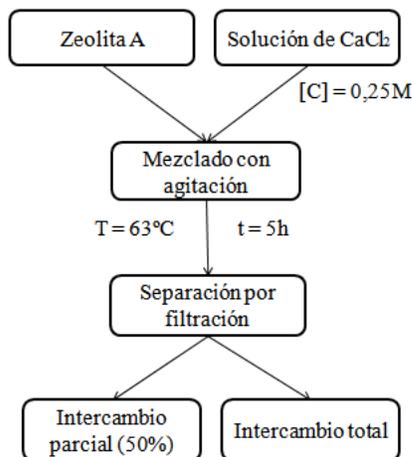


Figura 6: Procedimiento de intercambio iónico.

En primer lugar se colocaron 2 g de masa de sólido en contacto con una solución de CaCl_2 a una concentración 0,25M, durante un tiempo de 5h y una temperatura de 73°C . Una vez que finalizó este período se separó el sobrenadante por filtración. Finalmente el sólido se seca en la estufa a una temperatura de 80°C . Se utilizó un volumen de 24ml de la solución de CaCl_2 para el intercambio total y de 11ml para un intercambio parcial cumpliendo que el número teórico de Ca^{2+} intercambiado sea igual al número de iones Na^+ totales en la zeolita A para el primer caso e igual a la mitad del número de iones de Na^+ en el segundo caso.

II.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS

Los sólidos preparados se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

II.3.1. Difracción de rayos X (DRX):

Mediante la técnica de difracción de rayos X se identificó en primer lugar el tipo de estructura cristalina del sólido resultante de la síntesis. Para las zeolitas sintetizadas se determinó el parámetro de celda, y en el caso de las zeolitas Faujasitas se calculó la relación Si/Al estructural a partir del parámetro de celda. Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV. El análisis de los sólidos se realizó entre 4 y $40^\circ 2\theta$, éste es el intervalo en el cual se encuentran los picos característicos de las zeolitas.

Identificación de la estructura y fases cristalinas:

La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas en términos de θ y 2θ . (Skoog, Holler y Nieman, 2001). Se comparan los patrones de DRX de referencia para el tipo de zeolita esperada con el patrón de DRX de una muestra analizada y se comprueba la posición de los picos en ambos casos y la presencia de otras fases cristalinas a fin de verificar la pureza de la zeolita. En caso de encontrarse picos adicionales, la identificación de

las líneas adicionales permitiría determinar la fase cristalina contaminante. Para las muestras de zeolita A sintetizadas el patrón de referencia fue tomado de la bibliografía (Von Ballmoos y Higgins, 1990) y para las muestras de zeolita Faujasita se tomaron como patrones de referencias las zeolitas YS18h y YS39h sintetizadas en una investigación anterior (López, 1991).

Cálculo del parámetro de celda unitaria y relación Si/Al: (Giannetto, 1989)

Una vez obtenidos los patrones de DRX e identificadas las estructuras cristalinas presentes se procedió a determinar el parámetro de celda de la muestra. Para calcular el parámetro de celda se seleccionaron cinco picos de los difractogramas. Para hallar el valor del parámetro de celda en cada pico fue necesario conseguir inicialmente el valor correspondiente a la distancia interplanar, aplicando la Ley de Bragg.

$$d_{hkl} = \frac{\gamma}{2\text{Sen}\theta} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

d_{hkl} : Distancia entre los planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl (en Å)

γ : Longitud de onda de la radiación de rayos X, la cual para la radiación $K\alpha$ del cobre es 1,5404Å.

θ : Angulo correspondiente a la línea de difracción de índices h, k, l.

Con el valor de la distancia interplanar y como la geometría de las zeolitas de estudio corresponden a un sistema cúbico, se calculó el parámetro de celda a_0 con la siguiente ecuación:

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 * (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

El promedio de los valores a_0 de los cinco picos será el que determine el parámetro de celda unitaria de la zeolita. Esta ecuación se cumplirá para todas las zeolitas de sistema cúbico, no obstante en el caso de las zeolita faujasitas se tienen adicionalmente correlaciones empíricas entre el parámetro de celda unitaria y el contenido de aluminio estructural, las cuales permiten determinar la relación Si/Al

intrareticular. En el presente trabajo se empleó la ecuación establecida por De Canio (López, 1991):

$$a_0 = 24,239 + 1,79 \left(\frac{N_{Al}}{N_{Al} + N_{Si}} \right) \quad (\text{Ecuación 3})$$

La suma de las cantidades de silicio y aluminio corresponden al número total de átomos T en la celda unitaria cuya suma se representa mediante la siguiente ecuación:

$$N_{Si} + N_{Al} = 192 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Entonces conociendo el valor del parámetro de celda y con las ecuaciones (3) y (4) se despejan las incógnitas N_{Al} y N_{Si} y finalmente se obtiene la relación Si/Al intrareticular con la ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

II.3.2. Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB con EDX):

La microscopia electrónica de barrido, permite observar la morfología, el tamaño promedio de los agregados cristalinos y obtener un análisis químico de la muestra mediante un detector de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio. En esta técnica se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales las cuales serán almacenadas en un sistema computarizado donde posteriormente se transforma en una imagen como la mostrada en la Figura 7 (Skoog, Holler y Nieman, 2001) Las imágenes digitales son adquiridas a través del microscopio electrónico y luego pueden ser impresas o guardadas en algún dispositivo de almacenamiento de información. (Rodríguez, 2010)

El procedimiento a llevar a cabo con esta técnica requiere la previa preparación de la muestra a ser analizada por el microscopio. Para ello se realizó un recubrimiento con platino a la muestra. Las muestras fueron analizadas en el Centro de Microscopia de

la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UCV empleando un microscopio electrónico marca Hitachi S-2400, con detector EDX.

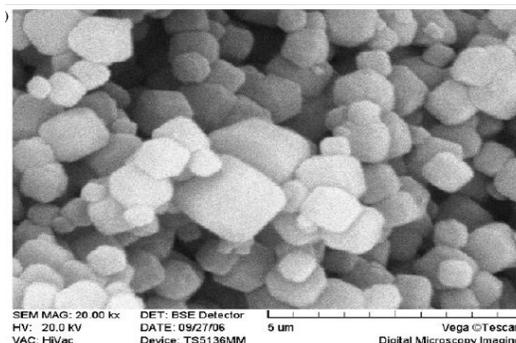


Figura 7: Imagen digital de una microscopia para zeolita A (Bayati, Babaluo y Karimi, 2008)

II.3.3. Isotermas de adsorción de Nitrógeno:

Se utilizó un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3000, el cual se ubica en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV.

Se emplean las isotermas de adsorción de nitrógeno a fin de determinar área específica de las zeolitas sintetizadas. La medición se hace a temperatura criogénica usando nitrógeno líquido a su punto de ebullición (-195,8°C y a 1 atm de presión). La gráfica de Volumen de N₂ adsorbido en función de P/P₀ revela información sobre la estructura del material adsorbente simplemente con su forma.

Como resultado del equipo se obtuvo la isoterma de adsorción de la zeolita que por el método BET (ver Ecuación 6 y 7) permitió determinar el área específica y el volumen poroso del sólido. El tipo de isoterma característico de las zeolitas es de tipo I, típica de los sólidos microporosos (ver Figura 8).

$$\frac{1}{V \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \text{ (Ecuación 6)}$$

Donde:

P: Presión del gas

V: Volumen adsorbido a la presión P

P_0 : Presión de vapor saturante de gas. C: Constante

V_m : Volumen de gas correspondiente a la formación de monocapa completa.

$$S_g = \frac{V_m * N * A}{M_g} \text{ (Ecuación 7)}$$

Donde:

S_g : Área superficial N: Número de avogadro

V_m : Volumen de gas correspondiente a la formación de monocapa completa.

A: Sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido, para el caso del N_2 se admite $0,162\text{nm}^2$ (IUPAC)

M_g : Volumen molar

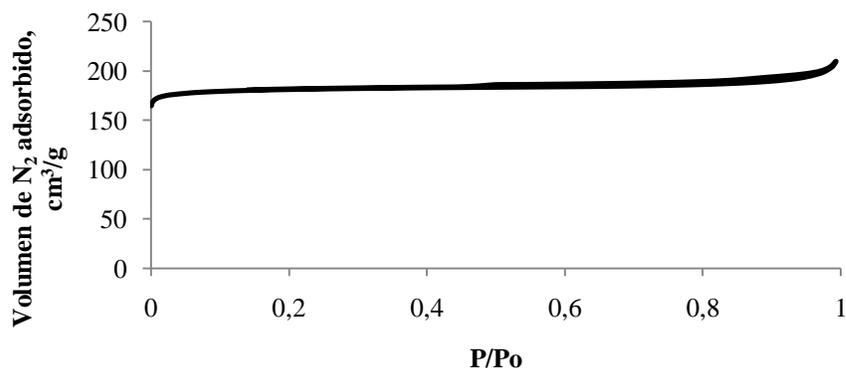


Figura 8: Isoterma de adsorción tipo I de una zeolita Y comercial.

II.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA):

La termogravimetría es un análisis térmico que informa sobre la evolución del peso de una muestra sólida de forma continua y cuantitativa, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. El análisis termogravimétrico se usó para determinar la capacidad de adsorción de H_2O en las muestras de los sólidos previamente hidratadas. Se empleó un equipo TA instruments.

SDT 2000 Simultaneous DTA-TGA, el cual se encuentra en el Laboratorio de Servicios del Centro de Catálisis de la Facultad de Ciencias, UCV.

II.4.EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA DE LA ZEOLITA.

La evaluación de la zeolita como agente deshidratador se realiza mediante la determinación de la capacidad de adsorción de agua. Para ello, se estima la misma en algunas de las zeolitas tipo A y Faujasita a partir del análisis por Termogravimetría (TGA) tomando la pérdida de peso determinada por calentamiento hasta 300 °C usando nitrógeno como gas de arrastre en el equipo de análisis. Esta pérdida de peso fue atribuida al agua contenida en el sólido. Adicionalmente, se determinó el porcentaje de humedad a partir de la diferencia de peso entre el sólido húmedo antes de la prueba de adsorción de Nitrógeno, y el sólido seco después del pre tratamiento a 300 °C realizado previo a la determinación de la isoterma. De esta manera fue posible corroborar los valores de porcentaje de humedad adsorbida obtenidos por dos métodos diferentes en cada muestra.

CAPITULO III

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta con sus respectivos análisis necesarios para el cumplimiento de los objetivos propuestos en el presente Trabajo Especial de Grado.

III.1. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA A

Existen diversos factores que afectan la síntesis de zeolitas, entre los que se encuentra el tiempo y la temperatura del proceso de cristalización, la agitación y la variación de las relaciones molares de la mezcla reaccionante. En las experiencias de síntesis de la Zeolita A, se mantuvo fija la temperatura de cristalización en 100 °C, reportada en el trabajo de Bayati, Babaluo y Karimi, 2008, y se variaron los demás parámetros a fin de estudiar su efecto sobre el resultado de la síntesis.

Tiempo de cristalización

El tiempo que dura el proceso de cristalización es un parámetro bajo el cual si se deja evolucionar el medio de síntesis, aparecerán fases cristalinas sucesivas pasando desde las menos hasta las más estables tal como lo predice la ley de Ostwald (Gianneto, 1989). Para iniciar el estudio de la síntesis de zeolitas A, el tiempo de cristalización fue variado entre 5 y 48 h, manteniendo la composición de la mezcla de síntesis fija como: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1$ y la temperatura en 100°C

En la Figura 9 se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos a los tiempos de cristalización fijados. Para la selección del tiempo más adecuado se compararon los difractogramas de rayos X de los sólidos, con el patrón de DRX de la zeolita A reportado en la bibliografía y con el de una zeolita A de referencia disponible en el laboratorio, mostrado también en la Figura 9. En el caso de 5h se obtuvo un difractograma sin picos definidos lo cual evidencia que el sólido es

amorfo, a 12 h de cristalización se observaron pequeños picos de difracción con un ensanchamiento notable de la línea base que sugiere la presencia de material amorfo. Ahora bien, para 24h y 48h ya se observan picos definidos y de mayor intensidad, así como una línea base con menor ensanchamiento. Sin embargo, en estos patrones de DRX están presentes picos de difracción son característicos de las zeolitas tipo A y Faujasita, a 48 h los picos de difracción característicos de la Faujasita presentaron una mayor intensidad, sugiriendo mayor proporción de esta zeolita. De este modo se seleccionó el tiempo de 24 h para las síntesis siguientes, considerando también lo práctico que este tiempo resulta para la realización de las síntesis. El sólido obtenido a este tiempo fue denominado como A24h.

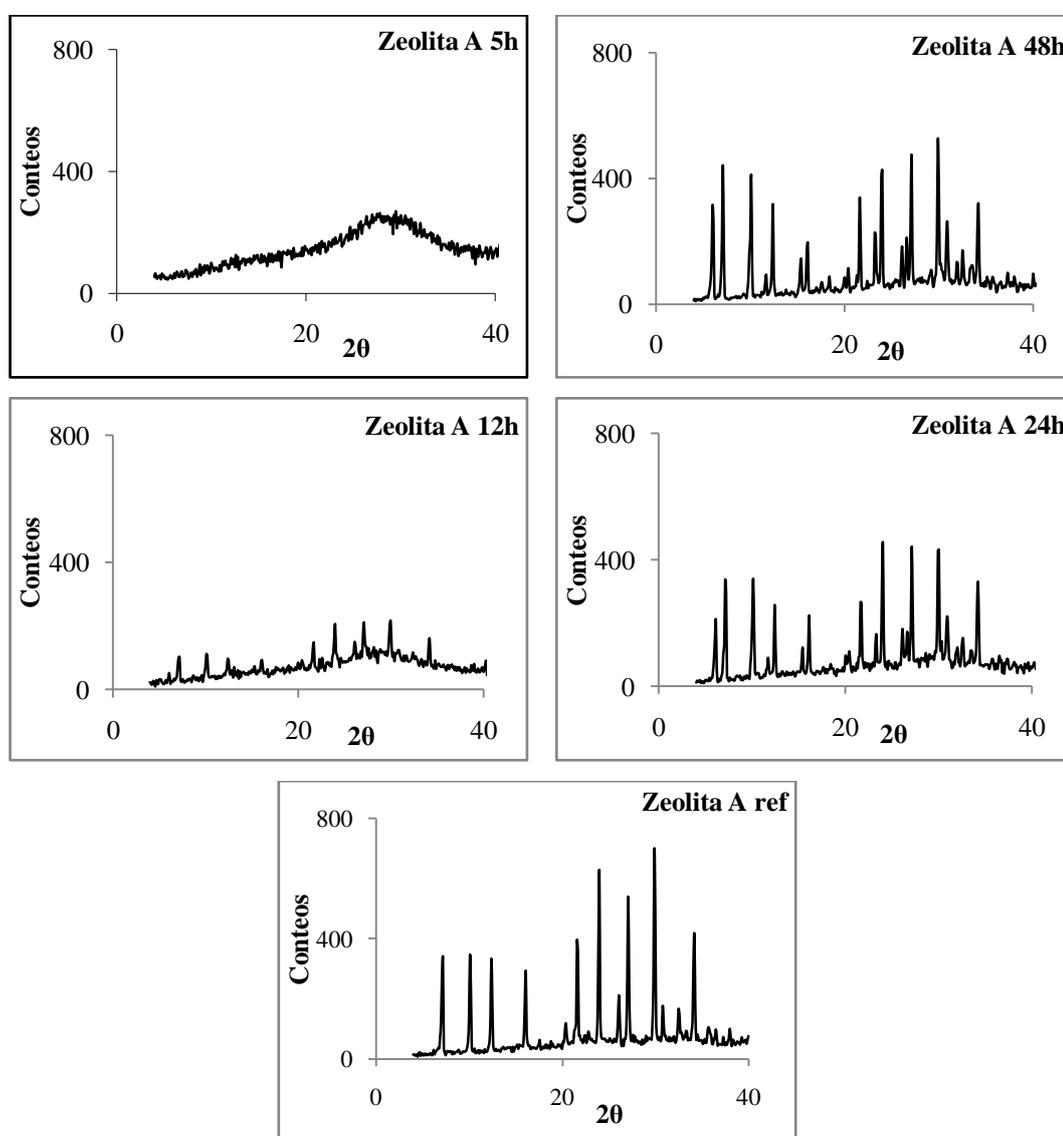


Figura 9: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes tiempos de cristalización (5h, 12h, 24h, 48h) a 100°C.

Composición de la mezcla de síntesis

La composición de la mezcla reaccionante determina la naturaleza de la zeolita a sintetizar, no obstante hay que tomar en cuenta que esta no se obtiene para un solo conjunto de valores, sino que existe un intervalo bajo el cual se puede obtener una zeolita sin modificar su estructura química (Gianneto, 1989). Manteniendo el tiempo de cristalización en 24 h se realizó la variación de la composición de la mezcla de síntesis, tal como se indica en la Tabla 4. En la Figura 10 se presentan los patrones de DRX de los sólidos obtenidos.

Tabla 4. Experiencias de síntesis empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C y 24 h de cristalización.

Muestra	Composiciones de partida			Resultado	Observaciones
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$		
A 24h	2	100	1	A + FAU	Condiciones iniciales
A1	2	100	2	A	Presenta pequeños picos de FAU
A2	4	100	1	Amorfo	No hay picos definidos
A3	2	200	1	Amorfo	

De acuerdo a los patrones de DRX se obtuvo una mejora en la zeolita con el aumento de la alcalinidad (mayor relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) ya que se observó una reducción de intensidad en los picos característicos de la zeolita FAU (muestra A1). Hay que considerar que de acuerdo a la bibliografía consultada, el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ determina principalmente el tipo de zeolita resultante. Sin embargo, no se puede apreciar significativamente en este caso puesto que se obtiene un sólido amorfo (muestra A2). Este comportamiento podría ser explicado en base al mecanismo de cristalización de zeolitas en fase líquida, por una disolución menos rápida del gel silicoaluminato formado debido a la mayor concentración de sílice de partida. El aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ genera un gel de síntesis más diluido, en este caso se genera un sólido amorfo (muestra A3), probablemente debido a que el contenido de iones OH^- no es la adecuada para una buena disolución del gel evidenciándose en una cristalización retardada de la

zeolita. En el caso del aumento $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, parámetro que refleja el grado de alcalinidad de la mezcla de síntesis, se obtiene una zeolita mejor definida, con menor cantidad de material amorfo, y, efectivamente al comparar con la A24h, los picos característicos de la zeolita FAU resultaron menos intensos. En este caso la mayor alcalinidad de la mezcla favorece la cristalización de la zeolita A.

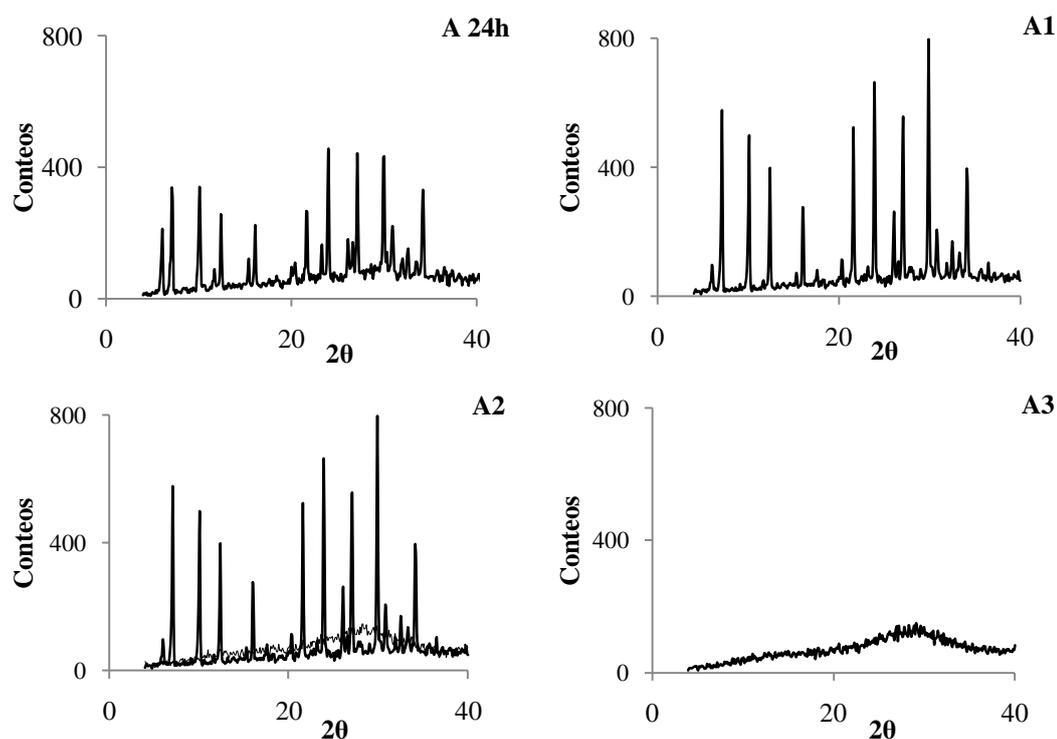


Figura 10: Patrones de DRX de los sólidos sintetizados a diferentes composiciones de mezcla de síntesis, a 100°C y 24h de cristalización.

En vista que el aumento de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ orienta más la estructura hacia la parte de zeolita A, se llevaron a cabo dos síntesis adicionales para así verificar el efecto de éste parámetro considerando en unas de ellas la posibilidad de disminuir el tiempo de cristalización puesto que se espera una cristalización más rápida de la zeolita. En la Tabla 5 se describen las características de estas síntesis, y en la Figura 11 se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos. El patrón de DRX del sólido denominado A4, presentó solo picos característicos de la zeolita A, indicando una mayor pureza de la fase obtenida. La reducción del tiempo a 18 h produce un sólido básicamente amorfo, de modo que con el

aumento de alcalinidad realizado no se logra aumentar la velocidad de cristalización notablemente.

Tabla 5. Variación de alcalinidad y tiempo de cristalización en la síntesis de zeolita A.

Muestra	Composiciones de partida			tc (h)	Resultado	Observaciones
	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O			
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂			
A4	2	100	3	24	Zeolita A	No hay picos FAU
A5	A4			18	Amorfo	

tc: tiempo de cristalización

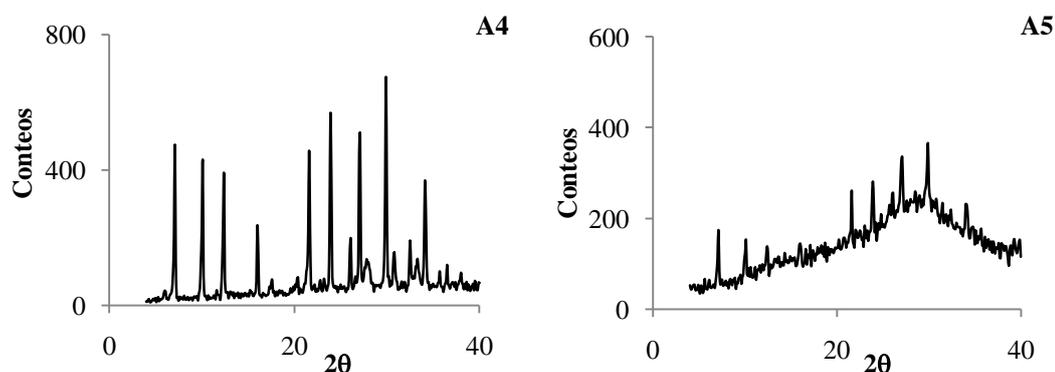


Figura 11: Patrones de DRX de los sólidos sintetizados A4 y A5 a 24h y 18h respectivamente de cristalización y a 100°C.

Los rendimientos en sólido para las síntesis de zeolita A fueron calculados solo para las zeolitas A1 y A4, ya que por DRX se observó que corresponden a la fase esperada, los valores del rendimiento fueron de 104 y 106% respectivamente, expresados como gramos de zeolita por gramos de SiO₂ + Al₂O₃. Los valores de rendimientos mayores al 100% se deben a las moléculas de agua que se encuentran retenidas en el sólido al momento de medir la masa obtenida lo que genera una masa reportada mayor a la teórica esperada. Este resultado indica que prácticamente todo el silicio y aluminio que se encuentran en la mezcla de síntesis en forma de óxidos precipitan bajo las condiciones de síntesis fijadas.

Agitación

Para estudiar el parámetro que involucra el uso de agitación en el proceso de cristalización se partió de la composición de mezcla de síntesis empleada para A1. Sin embargo, como podría esperarse que la agitación incrementa el proceso de formación de la zeolita, se decidió acortar el tiempo de cristalización a 16 h en lugar del tiempo de 24 h empleado para obtener el sólido A1. En la Tabla 6 se indican los sólidos sintetizados, y en la Figura 11 los patrones de DRX de los sólidos.

Tabla 6. Efecto de la agitación en la obtención de zeolita A, a 100°C y composición de la mezcla de síntesis: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1$.

Muestra	tc (h)	Resultado	Observaciones
A10	16h	Zeolita A + amorfo	Sin agitación.
A11		Zeolita NaP	Con agitación.

tc: tiempo de cristalización

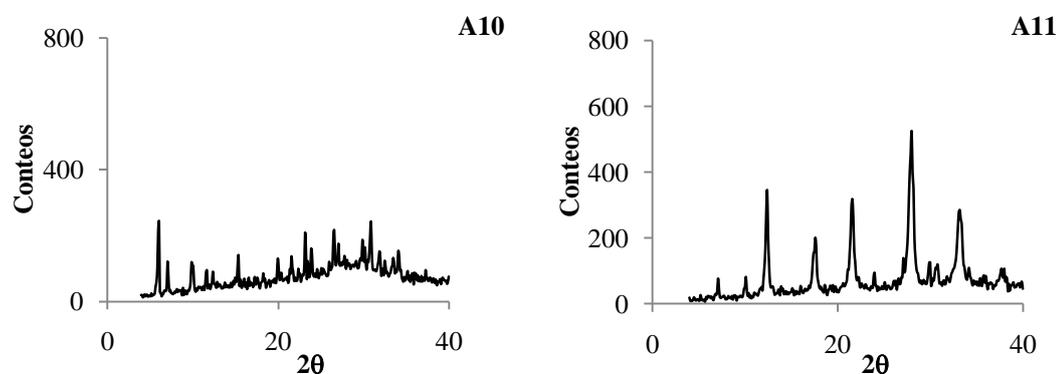


Figura 12: Patrones de DRX de los sólidos A10 y A11 sin y con agitación obtenidos a 100°C y 16h de cristalización.

La agitación es necesaria para mantener la temperatura homogénea en el sistema reaccionante, sin embargo no es aconsejable en algunos casos tales como la zeolita A puesto que una agitación del gel de síntesis conduce a otros productos (Gianneto, 1989). Efectivamente, como se observa en los patrones de DRX de la Figura 12, el uso de agitación en la síntesis (sólido A11) conduce a la formación de un sólido con un patrón de DRX típico de la zeolita NaP (Von Ballmoos. y Higgins, 1990) que se compara con el sólido A1 (Figura 12) se observa que hay

pequeños picos de esta zeolita. Para el caso del sólido A10 en el cual no hubo agitación, el patrón de DRX corresponde a un sólido básicamente amorfo con pequeños picos característicos de las zeolitas A y FAU, en acuerdo al patrón de DRX obtenido para A1.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS TIPO A

Los sólidos con la mayor pureza obtenidos en el estudio de síntesis de la zeolita A, fueron sometidos a una caracterización para determinar su morfología y propiedades texturales mediante Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y las isothermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido respectivamente. Adicionalmente, para las zeolitas A se determinó el parámetro de celda a partir de los patrones de DRX. Los valores determinados se presentan en la Tabla 7, comparados con el obtenido para la zeolita A de referencia.

Tabla 7. Valores del parámetro de celda de las zeolitas A sintetizadas, y de la zeolita A de referencia.

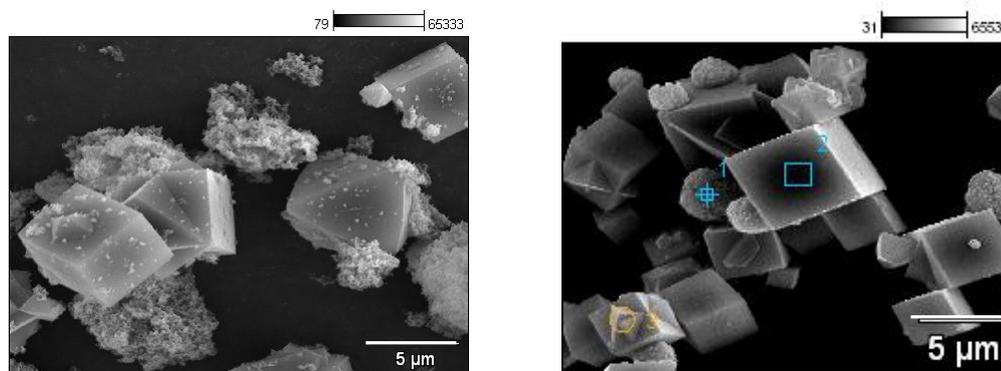
Muestra	A referencia	A1	A4
$a_0 \pm 0,02$	24,61 Å	24,64 Å	24,64 Å

Se obtuvo un parámetro de celda igual al publicado en la referencia de Von Ballmoos y Higgins (1999) correspondiente al valor de 24,61 Å lo cual se comprueba en los resultados mostrados en la Tabla 7 de las zeolitas A1 y A4 sintetizadas.

Microscopia electrónica de barrido

La Figura 13 muestra las imágenes obtenidas mediante MEB de las zeolitas A24h y A1. En ambas micrografías se observaron cristales en forma cúbica, esta forma es propia de Zeolita A, no obstante para la muestra A24h los agregados cristalinos poseen un material que pareciera amorfo a primera vista. Ahora bien, al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ como se hizo con A1, existe una mejora en cuanto a la morfología de la zeolita puesto que se ve menor cantidad de material amorfo y

cubos mas definidos. En cuanto al tamaño promedio de los agregados cristalinos, se puede decir que presentan un tamaño similar en los dos sólidos.

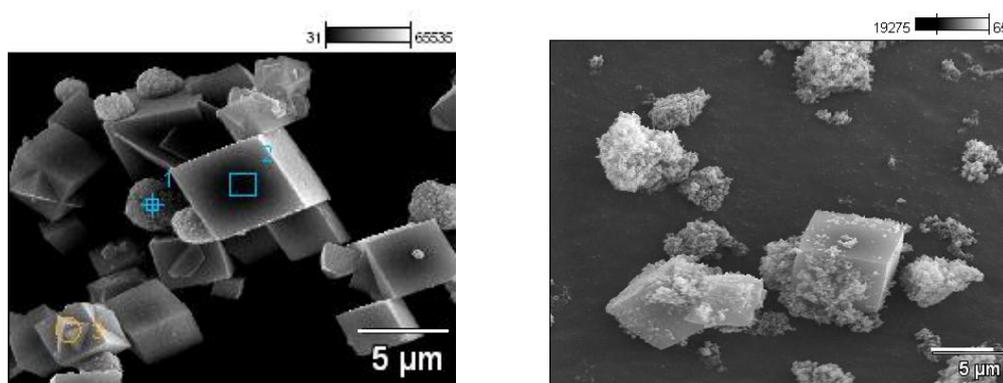


Microscopia de zeolita A24h

Microscopia de zeolita A1

Figura 13: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A 24h y A1.

Como ya fue mencionado, al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ para obtener el sólido A4, se observó en el patrón de DRX la desaparición de los picos correspondientes a la zeolita FAU. En la Figura 14 se muestra la imagen obtenida mediante MEB del sólido A4 comparado con la imagen de A1. Se observa en las dos imágenes estructuras cúbicas características de zeolita A, por el contrario, el sólido A4 tiene una formación de otro material que bien podría ser amorfo. En cuanto al tamaño de los agregados parece similar en los dos sólidos, no obstante el sólido A4 posee mayor cantidad de partículas más pequeñas que no medirán más de $1\mu\text{m}$.



Microscopia de zeolita A1

Microscopia de zeolita A4

Figura 14: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A4 y A1.

Los sólidos A10 y A11 obtenidos sin y con agitación respectivamente, fueron analizados mediante MEB, obteniendo las imágenes mostradas en la Figura 15. Como fue indicado por el patrón de DRX, el sólido A10 corresponde a una mezcla de zeolita A, posiblemente FAU y material amorfo, de hecho en la imagen se puede observar los agregados cristalinos cúbicos típicos de la zeolita A, con un material posiblemente amorfo. En cuanto al sólido A11, el patrón de DRX indicó la obtención de la zeolita Na-P, sin embargo en la imagen obtenida mediante MEB, no fue posible observar una morfología definida, para esto se necesitaría un aumento mayor al empleado.

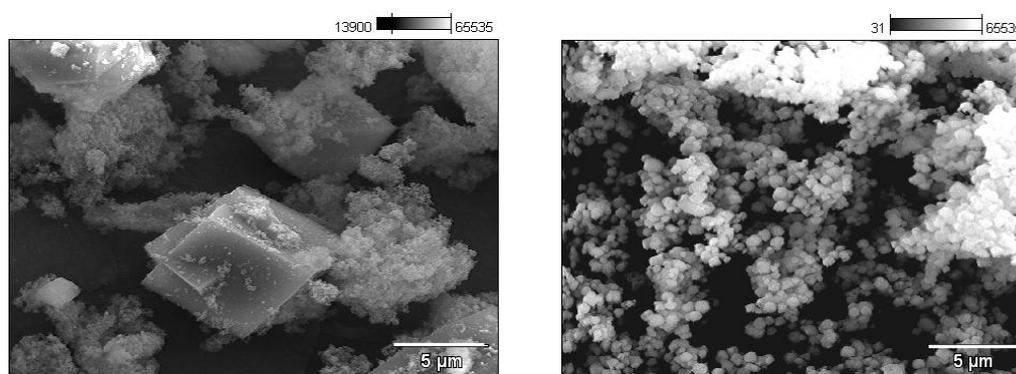


Imagen obtenida por MEB del sólido A10

Imagen obtenida por MEB del sólido A11

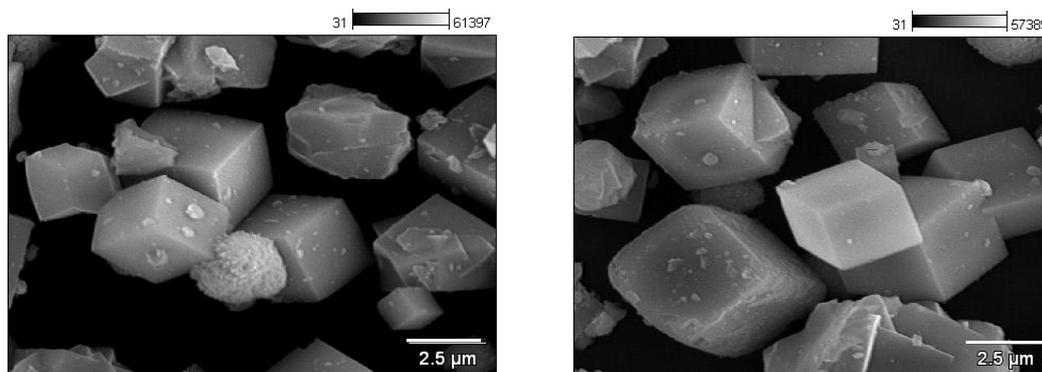
Figura 15: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A 10 y A11.

Utilizando el procedimiento explicado en la sección de metodología se realizó el intercambio iónico parcial y total de la zeolita A1 con el ión calcio, obteniendo los sólidos $A1Ca_p$ y $A1Ca_t$ respectivamente. Estos sólidos fueron analizados mediante MEB realizando su análisis químico utilizando un detector EDX acoplado al microscopio electrónico. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 8, como se puede ver el sólido $A1Ca_t$ tiene un mayor contenido de calcio, pero aún no se logra eliminar completamente el ión sodio del sólido. Se evidencia que para la determinación del área específica mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, es necesario realizar el intercambio de la zeolita sódica con calcio, ya que el sodio presente impide la adsorción de nitrógeno por obstrucción de los poros de la zeolita.

Tabla 8. Porcentajes atómicos de los cationes presentes en la zeolita A1 intercambiada con calcio

Muestra	A1 Ca _p	A1 Ca _t
%Ca	5.39%	14.09%
%Na	17.79 %	9.81%

En la Figura 16 se presentan las imágenes obtenidas por MEB, para la zeolita A1 intercambiadas con calcio. Se puede observar que se mantiene la morfología cúbica de los agregados cristalinos de la zeolita A, que comparando con la zeolita A1 se observa un notable cambio en el tamaño de los agregados cristalinos en las zeolitas intercambiadas, ya que estos resultan más pequeños que para la zeolita A1, reduciéndose las aristas de los cubos a la mitad.



Microscopia de zeolita A1 intercambiada con Calcio parcialmente

Microscopia de zeolita A1 intercambiada con Calcio totalmente

Figura 16: Imágenes obtenidas mediante MEB de los sólidos A1Ca_p y A1Ca_t.

Isotermas de adsorción

En el caso de zeolita A antes de llevar la muestra al equipo Micromeritics Tristar 3000 es necesario preparar las mismas considerando que deben estar en su forma cálcica.

Adicionalmente los estudios de adsorción en zeolitas se hacen generalmente después de que estas han sido deshidratadas ya que después de ese tratamiento la zeolita es un cristal altamente microporoso sin cambio apreciable en su estructura (Franco, 1993). Se realiza entonces, un pretratamiento térmico, donde se pesó la

zeolita, calentando hasta 300°C por 12h. Finalmente se llevó al equipo para realizar la adsorción y posterior desorción de nitrógeno.

La utilización de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno permite la determinación de propiedades texturales de la zeolita tales como el área y volumen específico. En la Figura 17 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida para la zeolita A1 intercambiada con Calcio (A1Ca_t). Esta isoterma es clasificada como tipo I y es característica de sólidos microporosos, como son las zeolitas. A partir de la isoterma y con el uso del software integrado al equipo se reporta por el método BET el valor de área específica de 492 m²/g, y por el Single Point Adsorption se obtiene un volumen poroso total de 0.23 cm³/g, mayoritariamente correspondiente a volumen de microporo, tal como se espera para las zeolitas. Los valores de área específica y de volumen de poros están de acuerdo con los reportados en la bibliografía (Corona, Hernández y Campos Reales, 2007).

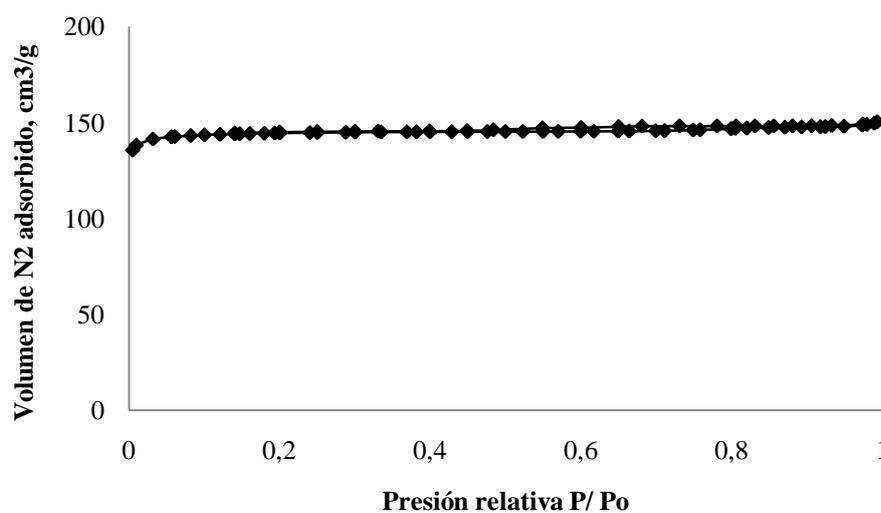


Figura 17: Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno para la zeolita A1Ca_t

III.3. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA FAUJASITA

III.3.1. Síntesis de Faujasita empleando Silicato de sodio como fuente de silicio

Las condiciones de síntesis estuvieron basadas en las de la zeolita Faujasita YS18 determinadas en un trabajo previo (López, 1991). Se realizaron variaciones de los parámetros de síntesis con el fin de observar el efecto generado en el resultado de la misma. En la Tabla 9 se presentan la composición del gel de síntesis, el tiempo y temperatura de cristalización empleados, conjuntamente con el resultado cualitativo de cada una de las síntesis elaboradas.

Tabla 9. Experiencias de síntesis usando silicato de sodio como fuente de silicio y empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C en la cristalización.

Muestra	Composición de partida			tc (h)	Resultado
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$		
YS18	12	40	0,9	18	Faujasita
FAU1	3	40	0,9	18	Faujasita
FAU2	12	80	0,9	18	Amorfo
FAU3	12	40	1,8	18	Faujasita
FAU9	2,5	40	0,9	8	Amorfo
FAU10	2,5	40	0,9	18	Faujasita

Composición de la mezcla de síntesis

En las muestras FAU1, FAU2, FAU3 representan los efectos de variar la composición del gel de partida. FAU 1 se sintetizó con menor relación Sílice/Alúmina con respecto a la referencia. En el caso de FAU2 se aumentó la cantidad de agua en el gel de partida incrementando la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Finalmente, en la muestra FAU3 se elevó el nivel de alcalinidad en el gel de

partida. En la Figura 18 se presentan los difractogramas de los sólidos obtenidos y del sólido de referencia. Los mismos evidencian que para las nuevas composiciones de partida establecidas en las muestras aún se produce zeolita Faujasita. Sólo en el caso de FAU2 ocurre la síntesis de un sólido amorfo lo que indica que al diluir el gel de partida se produce retardo en la cristalización.

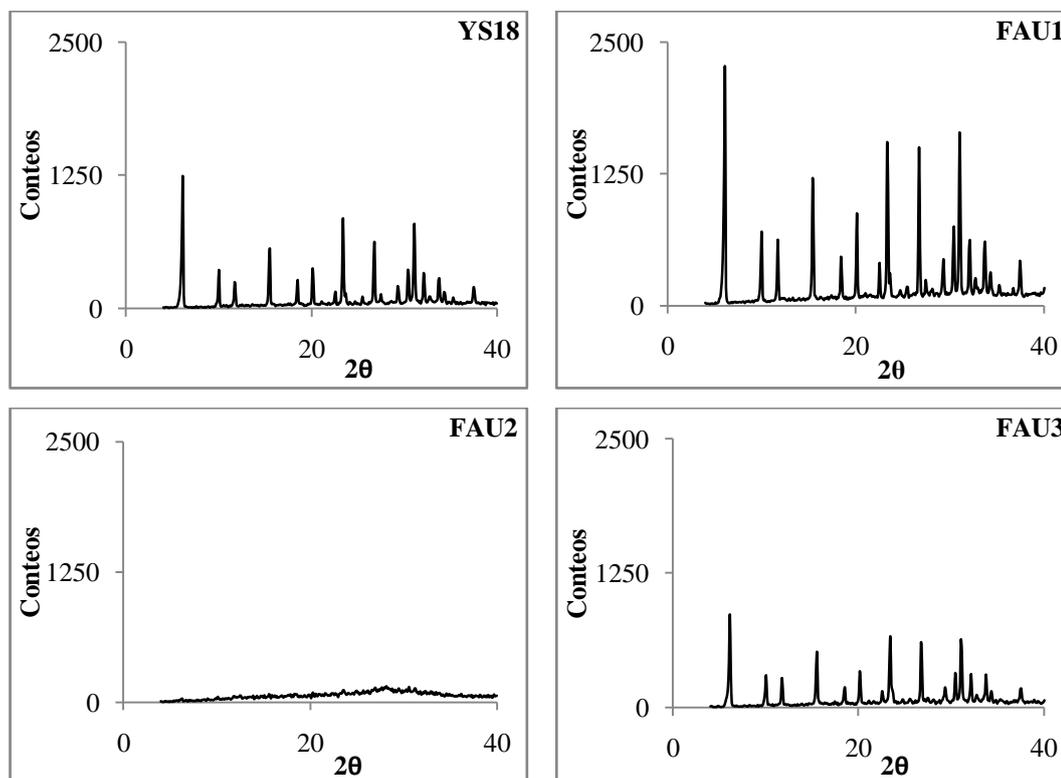


Figura 18: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, utilizando silicato de sodio, 100°C y 18h de cristalización.

En base al resultado de la muestra FAU1 en el que se demostró que aún se obtiene zeolita Faujasita disminuyendo la relación Sílice/Alúmina, se realizó la muestra FAU10 cuya síntesis está basada en las condiciones de FAU1 pero esta vez con un valor de 2,5 para la relación sílice/alúmina en el gel de partida. Efectivamente, la nueva síntesis también condujo a la producción de zeolita Faujasita como puede apreciarse en el patrón de DRX mostrado en la Figura 19. Adicionalmente se quiso comprobar si la variación en la composición del gel de partida en FAU10 podría acelerar el tiempo de cristalización, por ello, en la síntesis de FAU9 se asignó un tiempo de cristalización de 8 horas manteniendo el resto de las

condiciones. El resultado obtenido fue un sólido amorfo como se evidencia en la Figura 19 por tanto la disminución en la relación sílice/alúmina no aceleró el tiempo necesario para que se produzcan los cristales de zeolita Faujasita.

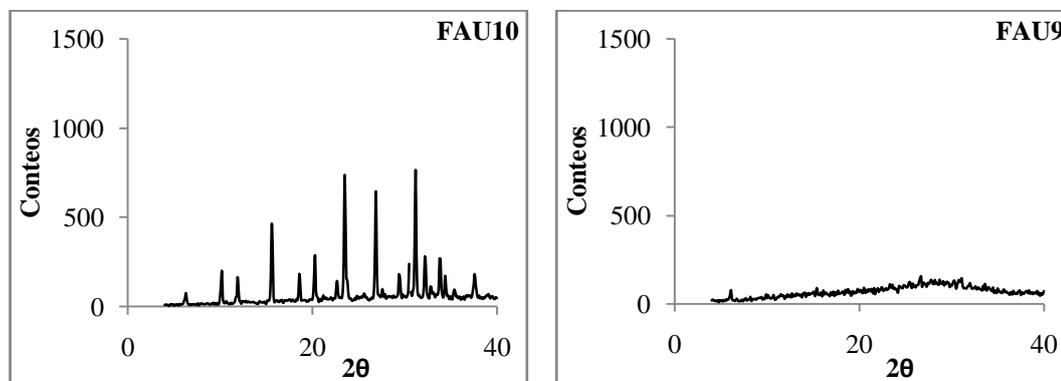


Figura 19: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a 100°C, partiendo de una mezcla de síntesis de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$; y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,9$, a 8 y 18 h de cristalización.

III.3.2. Síntesis de Faujasita empleando Sílice sólida como fuente de silicio

Los resultados de las experiencias realizadas empleando sílice sólida como fuente de silicio se muestran en la Tabla 10. Las síntesis estuvieron basadas en las condiciones de síntesis de la zeolita YS39 determinadas en un trabajo anterior (López, 1991). En estas experiencias se estudió el efecto de la variación de la composición del gel de síntesis

Tabla 10. Experiencias de síntesis usando sílice sólida como fuente de silicio y empleando diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, a 100°C en la cristalización.

Zeolita	Composiciones de partida			tc (h)	Resultado
	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$		
YS39	9,5	0,4	40	39	Faujasita
FAU4	4	0,4	66,6	39	Faujasita
FAU5	9,5	0,8	66,6	39	Faujasita
FAU6	9,5	0,4	120	39	Amorfo

Composición de la mezcla de síntesis

Las variaciones en las composiciones del gel de partida produjeron efectos con la misma tendencia que los observados en las muestras sintetizadas con silicato de sodio. La disminución de la relación Sílice/Alúmina para obtener FAU4 así como el aumento de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (mayor alcalinidad de la mezcla) para obtener FAU5, condujeron a la obtención de la misma fase del sólido de referencia YS39, zeolita Faujasita. En la síntesis de la muestra FAU6, con mayor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, gel más diluido, conllevó a la síntesis de un sólido amorfo, es decir, ocurre un retardo en la cristalización de la zeolita. Los patrones de DRX de los sólidos sintetizados se presentan en la Figura 20.

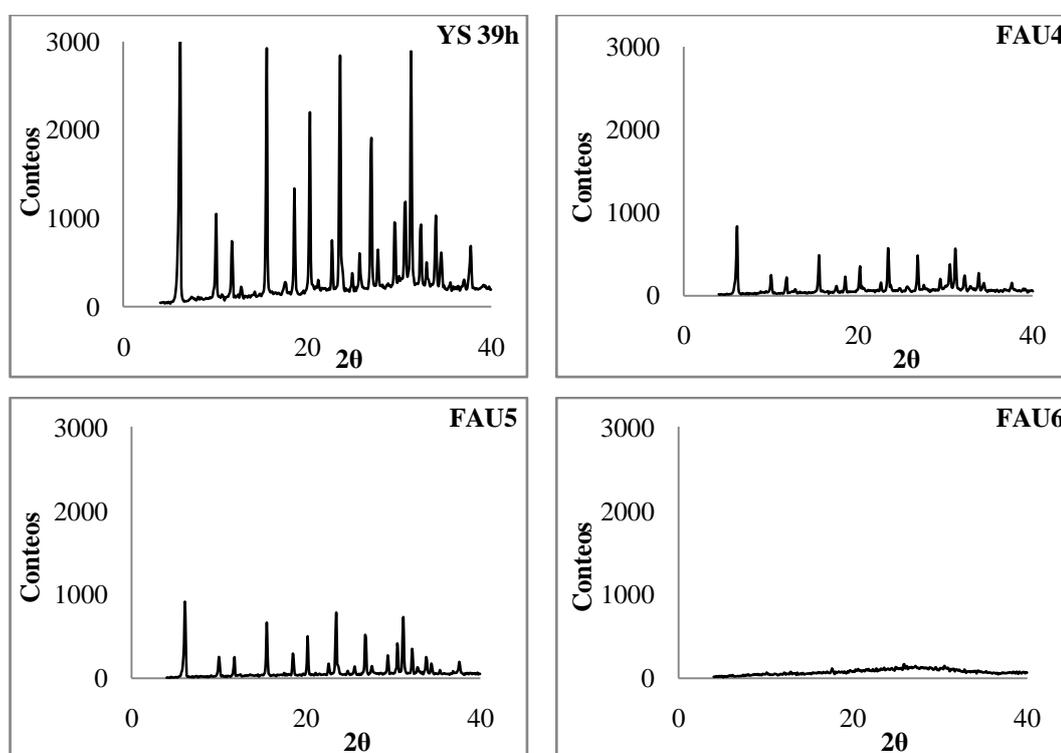


Figura 20: Patrones de DRX de los sólidos obtenidos a diferentes composiciones de la mezcla de síntesis, utilizando sílice sólida, a 100°C y 39h de cristalización.

Rendimientos en la síntesis de Faujasita

Los rendimientos en sólido expresados por gramo de silicato, por gramo de SiO_2 y por gramo de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ para las síntesis de zeolita faujasita, se presentan en la Tabla 11. Estos valores son importantes ya que permiten en primer lugar estimar

la cantidad requerida de silicato o de sílice para la obtención de una determinada cantidad de zeolita y en segundo lugar estimar el rendimiento global en el sólido obtenido. En la mezcla de síntesis la cantidad de sólido que se puede precipitar corresponde al contenido de silicio y aluminio expresados como óxidos, específicamente SiO_2 y Al_2O_3 . Como se aprecia, algunos valores en la tabla están por encima de 100%, esto es debido a la hidratación del sólido que genera masa adicional por lo que al pesar el sólido obtenido se reportan valores mayores a los que teóricamente se esperan.

Los mayores rendimientos se obtuvieron en las muestras FAU1, FAU4 y FAU10. Estas experiencias tienen en común la menor relación Sílice/Alúmina en el gel de síntesis o de partida.

El aumento de la cantidad de alúmina en el gel de síntesis conduce a un aumento en la concentración de aniones de aluminato en la fase líquida del gel, lo que aumenta la probabilidad de la interacción de las diferentes especies de iones de aluminio y silicio favoreciendo la formación de cristales del sólido lo que explica el aumento en el rendimiento. En estas condiciones la alcalinidad del medio parece suficiente para precipitar casi cuantitativamente el SiO_2 y el Al_2O_3 de la mezcla de síntesis. Estas condiciones resultan favorables para la producción a mayor escala ya que implicaría un licor madre con solo trazas de silicio y aluminio, que puede ser usado como fuente de NaOH en otras síntesis.

Por otra parte los menores valores de rendimiento, inclusive inferiores a los rendimientos de los sólidos de referencia correspondientes en cada caso, son los de las muestras FAU3, FAU5 y FAU7. Con respecto a las dos primeras muestras, éstas han sido sintetizadas con mayor alcalinidad en el gel de partida. En la literatura se ha reportado (Giannetto, 1981, Zhidanov 1974) que el aumento de la alcalinidad favorece la solubilidad de los compuestos amorfos en la fase líquida del gel y la formación de especies ionizadas produciendo un aumento en la velocidad de nucleación. Este aumento en la velocidad de nucleación conduce a una disminución tanto del tiempo de duración de la cristalización como del tamaño de los cristales debido a que los nutrientes que estos requieren para su formación y crecimiento están siendo consumidos en la formación de núcleos. En

estos casos el aluminio sería el reactivo límite y al consumirse en los cristales precipitados dejaría especies de silicato en solución. De hecho en trabajos anteriores (López 1991) el análisis del licor madre de la síntesis realizada con la composición de la mezcla usada para YS18, revela un contenido significativo de silicio y solo trazas de aluminio. Esto puede explicar la menor cantidad de cristales de sólido obtenido, y por tanto el menor rendimiento.

En base a los mayores rendimientos, se puede decir que las condiciones de síntesis más convenientes corresponden a las empleadas en la obtención de las muestras FAU1, FAU4 Y FAU10. A nivel industrial, el mayor rendimiento de la reacción en el producto deseado es la mejor forma de aprovechar la materia prima

Tabla 11. Rendimientos en porcentajes obtenidos de las diferentes síntesis de zeolita tipo faujasita.

Muestra	FAU1	FAU3	FAU4	FAU5	FAU7	FAU10
$\frac{\text{gZeolita}}{\text{gSilicato}}^{(1)}$	47	11	---	---	10	47
$\frac{\text{gZeolita}}{\text{gSiO}_2}^{(2)}$	173	40	144	69	37	173
$\frac{\text{gZeolita}}{\text{gSiO}_2 + \text{gAl}_2\text{O}_3}^{(3)}$	111	35	101	59	32	103

(1) Gramos de sólido obtenidos (gZeolita) dividido entre los gramos de Silicato empleados

(2) Gramos de sólido obtenidos (gZeolita) dividido entre los gramos de óxido de silicio empleados

(3) Gramos de sólido obtenidos divididos entre la suma de los gramos de óxido de silicio y los gramos de óxido de aluminio empleados.

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS FAUJASITAS OBTENIDAS

La fase obtenida de los sólidos sintetizados ha sido determinada cualitativamente mediante la difracción de rayos X (DRX). A continuación se presentan las características cuantitativas de las muestras obtenidas a través de la aplicación de ciertos cálculos y técnicas de caracterización. En la Tabla 12 se reportan, el parámetro de celda, la relación Sílice/Alúmina, tamaño de los cristales, área superficial y volumen poroso.

El parámetro de celda es el promedio de los parámetros de celda de cinco picos del difractograma de cada muestra. Con los valores de índice de Miller correspondientes a cada pico se aplicó la Ecuación (1). Luego con el valor de la distancia interplanar se empleó la Ecuación (2) para calcular el parámetro de celda correspondiente a cada pico. Los valores de parámetros de celda calculados se encuentran dentro del rango para zeolita Faujasita el cual es desde 24,18 Å hasta 25 Å (Giannetto, 1989)

La relación Si/Al estructural se ha calculado a partir del parámetro de celda empleando las Ecuaciones 3 y 4. Los valores determinados se encuentran dentro del rango estipulado para la zeolita tipo Faujasita, específicamente se trata de zeolita Y con baja relación Si/Al; particularmente las mayores relaciones se alcanzaron en las muestras FAU4 y FAU5 que fueron sintetizadas a partir de sílice sólida

Tabla 12. Características de las zeolitas Faujasitas sintetizadas

Muestra	$a_0 \pm 0,02$ (Å)	Si/Al	Tamaño promedio de cristal (µm)	A_{BET} (m ² /g)	V_{SPA} (cm ³ /g)
YS18	24,82	2,08	0,8	650	0,31
FAU1	24,97	1,46	4,3	886	0,34
FAU3	24,94	1,54	0,8		
YS39	24,74	2,57	1	885	0,35
FAU4	24,87	1,82	0,6		
FAU5	24,84	2,00	0,6		
FAU10	24,80	2,21	2,5	738	0,34

Donde: a_0 es el Parámetro de celda, A_{BET} es el área estimada por el método BET y V_{SPA} es el volumen de poro estimado por el método de Single Point Adsorption

El área superficial ha sido determinada mediante el método de BET a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno graficada para la muestra. La prueba de adsorción de nitrógeno se llevó a cabo para las muestras FAU1 y FAU10 por su interés comercial. Las pruebas condujeron a isotermas como la observada en la Figura 21, que corresponde a una isoterma de Langmuir tipo I, característica de

estos sólidos. Además a partir de la isoterma se puede estimar el volumen poroso del sólido con el método de Single Point Adsorption.

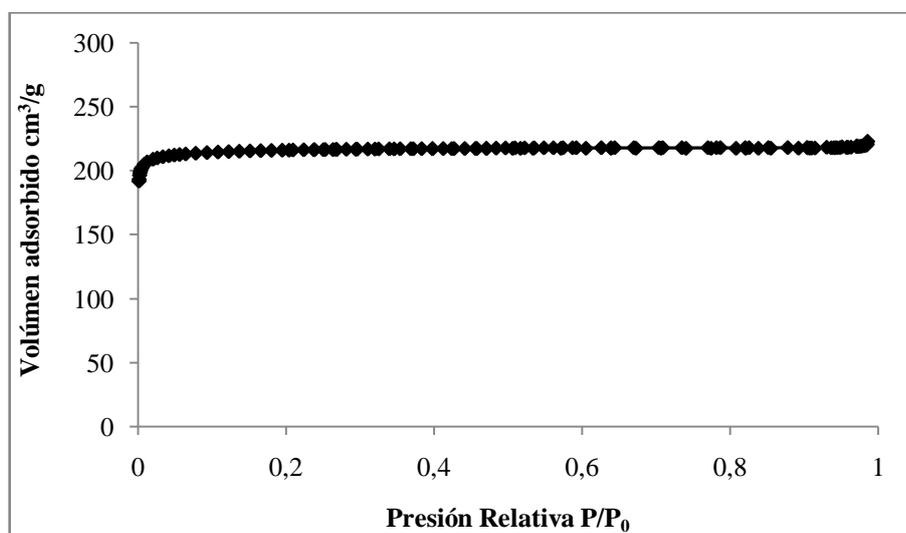


Figura 21: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno para la muestra FAU1

Con respecto a la morfología de los sólidos de forma general, se observó en los resultados que la disminución de la relación sílice/alúmina en el gel de partida de FAU1 produjo cristales de mayor tamaño con respecto a YS18 como puede observarse en las Figura 22. Este efecto puede atribuirse al mismo hecho que conllevó al aumento del rendimiento en esta muestra y es el incremento de especies aniónicas de aluminato disueltas. El aumento de la alcalinidad en FAU3 no produjo variaciones de la morfología en los cristales ya que como se aprecia en la micrografía estos tienen igual tamaño y características similares a los de YS18. En el caso de FAU10 debido a la disminución de la relación sílice/alúmina ocurre la misma situación que en FAU1.

Para el grupo de zeolitas sintetizadas con sílice sólida las características morfológicas de los sólidos sintetizados son similares a las de la zeolita de referencia. Los cristales de YS39 y de FAU5 tienen un rango de tamaño entre 0,6 y 1 μm , además se puede apreciar en la Figura 23 la menor cantidad de cristales de la muestra con respecto a la referencia lo que coincide con el hecho del menor rendimiento de la primera debido a como ya se ha explicado, el aumento en la

alcalinidad. En FAU4, de acuerdo a la Figura 23, los cristales son de menor tamaño que los de la referencia con un valor aproximado de $0,4 \mu\text{m}$

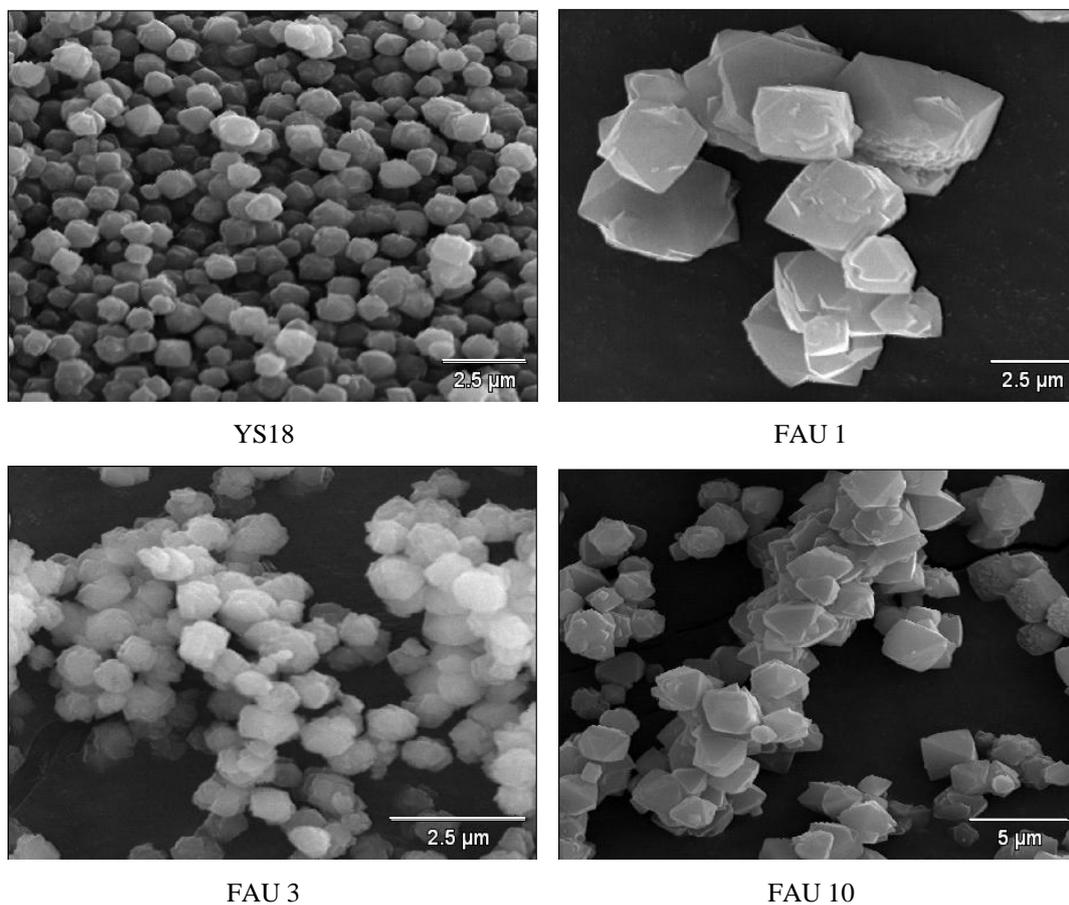


Figura 22: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos FAU1, FAU3 Y FAU4 sintetizados empleando Silicato de sodio como fuente de Silicio y variando las composiciones de partida.

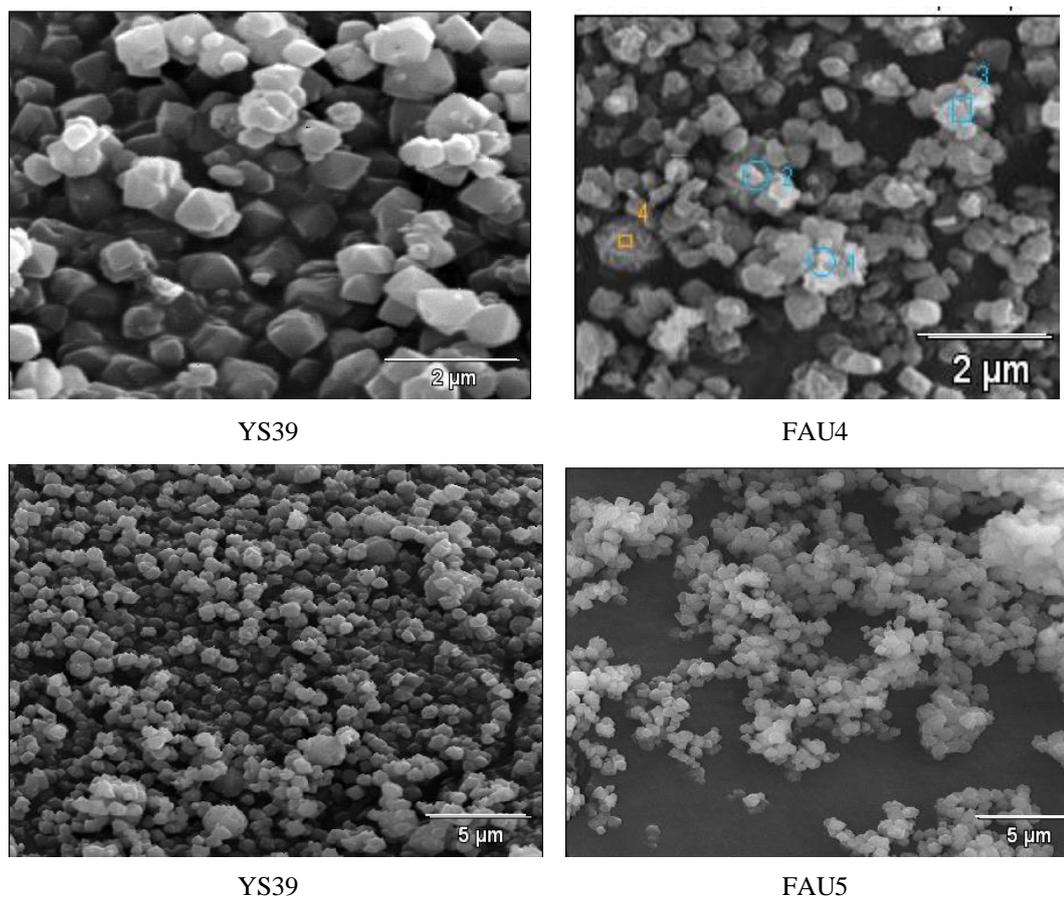


Figura 23: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos FAU4 y FAU5 sintetizados empleando Sílice sólida como fuente de Silicio y variando las composiciones de partida.

III.5. EFECTO DE LA FUENTE DE SILICIO

En las síntesis elaboradas con cada fuente de Silicio, Silicato de sodio y Sílice sólida, se sintetizó la zeolita faujasita. Se demostró que este factor no fue determinante en el tipo de sólido obtenido en las condiciones de las experiencias realizadas, además el efecto de la composición del gel de síntesis es similar para ambas fuentes.

El silicato de sodio genera mezclas de síntesis de mayor alcalinidad ya que éste contiene Na_2O . Por otra parte, el empleo de esta fuente permite sintetizar zeolita A en condiciones similares a las usadas para obtener zeolita Faujasita. En la Tabla 13 se muestran experiencias de síntesis de condiciones similares para ambas zeolitas.

Tabla 13. Características de las zeolitas A y Faujasitas sintetizadas bajo condiciones similares a 100°C

Muestra	Composición de partida			tc (h)
	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O / Na ₂ O	Na ₂ O / SiO ₂	
A1	2	100	2	24
A4	2	100	3	24
FAU1	3	40	0,9	18
FAU10	2,5	40	0,9	18

En base a los resultados de las caracterizaciones se determinó que las zeolitas sintetizadas a partir de sílice sólida tienen mayor relación Si/Al estructural, por ejemplo, la zeolita YS39 tiene una relación de 2,57 partiendo de una mezcla de síntesis con una relación Na₂O/SiO₂ de 0,4. Las zeolitas de alta relación Si/Al tienen mayor importancia para su aplicación en catálisis.

Una diferencia notable en cuanto al empleo de ambas fuentes radica en el manejo de cada una. La sílice sólida es un polvo de partículas muy finas que se difunden rápidamente en el ambiente y que causan daños al sistema respiratorio por lo que su manejo sólo debe realizarse bajo las medidas de seguridad pertinentes más aún a nivel industrial donde deben manipularse cantidades significativas de material y donde las estructuras son de mayores dimensiones que a nivel de laboratorio, deberán existir mecanismos de control eficientes para evitar el esparcimiento de las partículas de este material. Por el contrario, el silicato de sodio es una solución que por su naturaleza se manipula de manera sencilla. En cuanto a la disponibilidad de cada fuente, ambos compuestos de silicio tienen la ventaja de ser elaborados en el país, es decir, son materia prima nacional.

III.6. USO DE AGUA DE SERVICIO

Se considero el uso de agua de servicio para las síntesis de las zeolitas A y Faujasita, sustituyendo el uso de agua destilada en la mezcla de síntesis por agua proveniente del grifo del Laboratorio, sin ningún tratamiento previo para la obtención de las zeolitas.

III.6.1. Síntesis de Zeolita A

Para la síntesis de la zeolita A, además de usar agua de servicio se planteó la recuperación del licor madre para usarlo como solución alcalina en otra síntesis por medio de la regulación de pH, asumiendo que el silicio y el aluminio precipitan totalmente, para esta parte solo se agrega silicato y aluminato de sodio al gel de síntesis. A continuación se resumen las síntesis realizadas tomando en cuenta que las condiciones de la mezcla de síntesis son las mismas a las empleadas para preparar A1. Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos se muestran en la Figura 24.

Tabla 14. Zeolitas A sintetizadas con agua de servicio partiendo de un gel de síntesis de composición $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$.

Zeolita	Resultado	Observaciones
A6	Zeolita A + NaP + FAU	Síntesis usando agua servicio con 10 g de silicato de sodio.
A7	Zeolita A + FAU	A partir de licor madre A6.
A8	Zeolita A + NaP + FAU	Síntesis usando agua servicio con 20 g de silicato de sodio.
A9		A partir de licor madre A6.

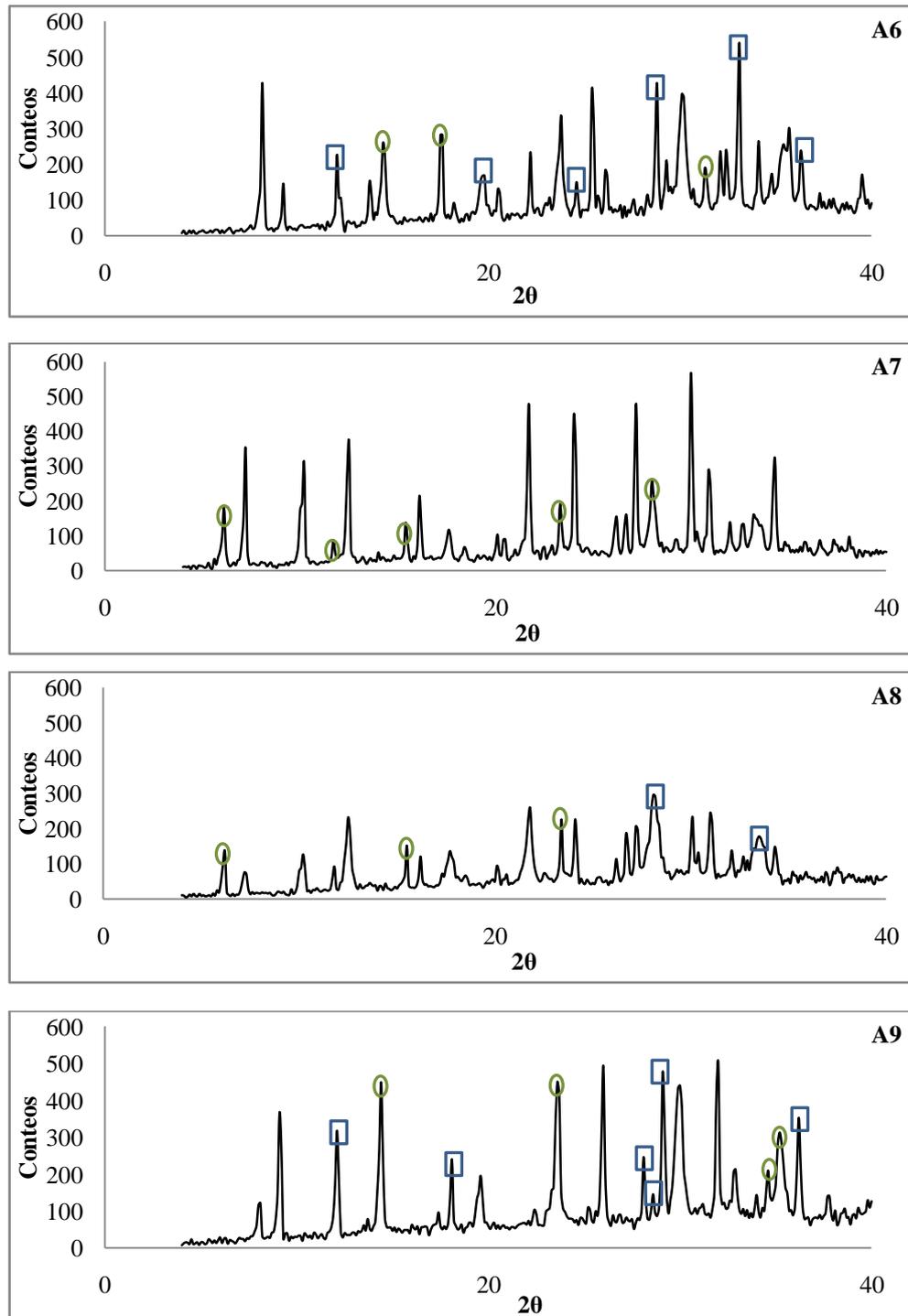


Figura 24: Patrones de DRX de Zeolitas A sintetizadas con agua de servicio

A partir de los resultados de DRX, se tiene que los sólidos obtenidos usando agua de servicio corresponden en todos los casos a una mezcla de fases zeolíticas constituida por zeolitas A, NaP y Faujasita. En los patrones de DRX de la Figura 25, las formas circulares indican presencia de picos correspondientes a una zeolita

tipo faujasita, mientras que las figuras cuadradas representan los picos característicos de la zeolita NaP. Es posible que el agua de servicio contenga impurezas o iones ausentes en el agua destilada, que ocasiona la cristalización de otras fases más estables que la zeolita A, como son las zeolitas tipo Faujasita y NaP. Es de hacer notar que el sólido A7 obtenido a partir del licor madre no presentó picos de difracción correspondientes a la zeolita NaP. Al duplicar la cantidad de silicato de sodio (20 g), los sólidos A8 y A9, preparados a partir de la mezcla de síntesis original y del licor madre presentaron picos de DRX característicos de la zeolita NaP.

III.6.2. Síntesis de Zeolita tipo Faujasita

Para observar si surgen cambios en el sólido al emplear agua de servicio como material de partida, se realizó la síntesis de FAU7 bajo iguales condiciones de síntesis a las empleadas con la zeolita YS18. En la Figura 25 se pueden observar picos de difracción característicos de zeolitas Faujasita aunque también existen picos adicionales, señalados por los círculos en la figura, que indican la presencia de zeolita NaP. Al igual que en el caso de la zeolita A, el empleo del agua de servicio conduce a la aceleración del proceso de cristalización hasta el nivel de alcanzar la formación de la fase más estable que para ambos tipos de zeolitas corresponde a la zeolita P.

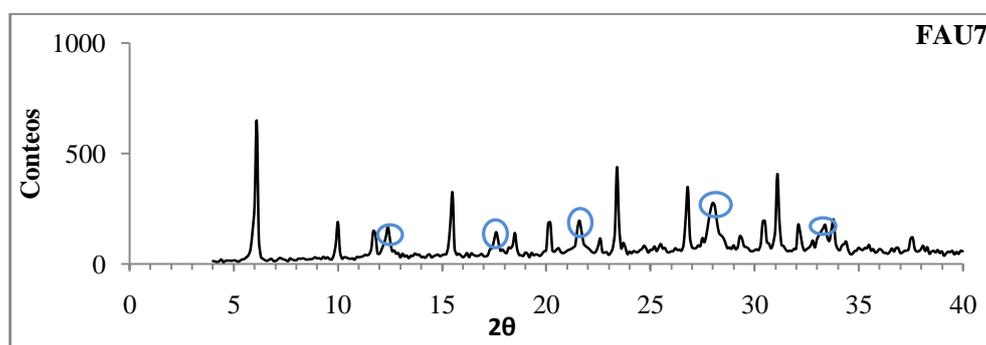
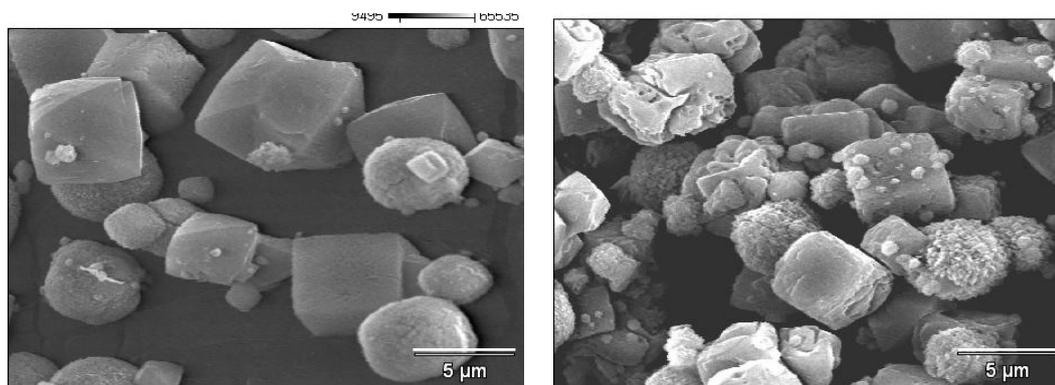


Figura 25: Patrones de DRX de la zeolita FAU sintetizada con agua de servicio, comparada con YS18

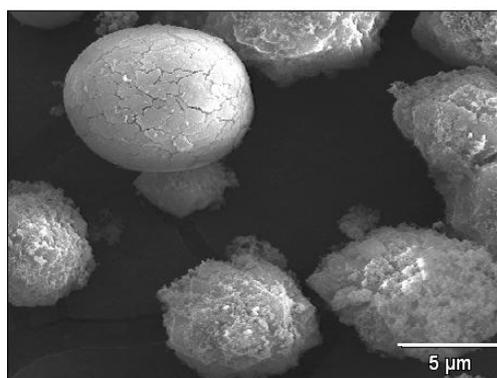
III.6.3. Caracterización de los sólidos obtenidos con agua de servicio

Las zeolitas A6, A7 y FAU7 fueron caracterizadas adicionalmente por Microscopía Electrónica de Barrido y mediante isothermas de adsorción de nitrógeno. Las imágenes obtenidas mediante MEB se muestran en la Figura 26. Comparando con la imagen de MEB obtenida para A1, se observa claramente la presencia de otras morfologías diferentes a la típica de zeolita A. Entre estas formas tenemos la esférica atribuida a la zeolita NaP, mientras que los cubos no tan definidos sugieren zeolita Faujasita, en cuanto al tamaño de los agregados cristalinos no existe mucha diferencia, comparada a los observados para A1. Para la zeolita tipo Faujasita la imagen de MEB muestra las formas esféricas de la zeolita NaP, a pesar de parecer que este es el tipo de zeolita que predomina en el sólido sintetizado, el patrón de DRX muestra lo contrario ya que los picos observados son de baja intensidad en comparación a los de la Faujasita.



Microscopia de zeolita A6

Microscopia de zeolita A7



Microscopia de zeolita FAU7

Figura 26: Imágenes obtenidas por MEB de los sólidos A6, A7 y FAU7

Los valores de parámetros de celda calculados para los sólidos A6 y A7 son 24,53 y 24,59 respectivamente. Mientras que FAU7 tiene un parámetro de celda de 24,89 Å y una relación Si/Al estructural igual a 1,76.

Las isothermas de adsorción.-desorción de nitrógeno corresponden a las de Tipo I característica de sólidos microporosos, en la Figura 27 se muestra la isoterma de adsorción obtenida para A6 y para FAU7. En la Tabla 15 se muestran los valores de área específica determinada por BET y de volumen poroso total. El sólido A6 presentó menores valores de área específica y de volumen poroso probablemente por la presencia de zeolita NaP, mientras que A7 presentó un valor de área similar al obtenido para A1. Igualmente la muestra FAU7, presentó menores valores de área y de volumen de poro comparada con las otras Faujasitas. También este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de Zeolita NaP.

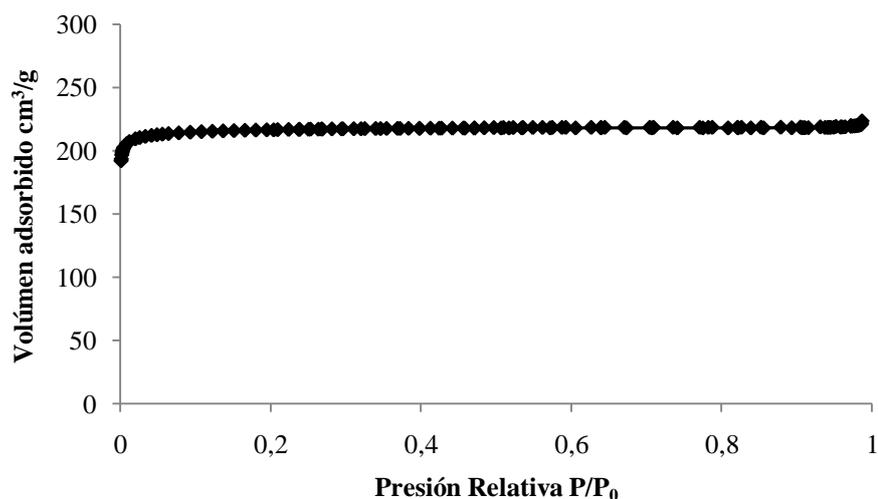


Figura 27: Isotherma de adsorción–desorción de nitrógeno para la muestra FAU7

Tabla 15. Propiedades texturales de zeolitas obtenidas utilizando agua de servicio

Zeolita	A_{BET} (m²/g)	V_{SPA} (cm³/g)
A6	389 ± 7	0,19
A7	453 ± 7	0,21
FAU7	243 ± 7	0,14

Donde: A_{BET} es el área estimada por el método BET y V_{SPA} es el volumen de poro estimado para P/P₀ de 0,9.

III.7. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA ZEOLITA

Los valores de porcentaje de humedad se resumen en la Tabla 15. En ambos casos el resultado de porcentaje de humedad está expresado como gramos de H₂O por 100 gramos de sólido de partida. Los termogramas obtenidos para A1 y FAU 1 se muestran en la Figura 28. De forma general se puede decir que los dos tipos de zeolitas tienen una capacidad de adsorción de agua similar entre ellas y también similar a la referencia (Franco, 1993) que coloca dicha capacidad en un 28% a la zeolita tipo faujasita mientras que 24% para la zeolita A. Vale notar que los sólidos A8, A9 y FAU 7 obtenidos a partir de agua de servicio, a pesar de no ser fases zeolíticas puras poseen una capacidad de adsorción de agua similar a la mostrada por las fases más puras A1 y FAU1.

Tabla 16. Capacidad de adsorción de agua de algunas de las zeolitas sintetizadas expresada como % de Humedad.

Sólido	% Humedad determinado por TGA	gr sólido inicial	gr sólido final	% Humedad por diferencia de peso
A1 Ca _t	19	0,1609	0,1259	22
A6 Ca _t	----	0,1712	0,1335	22
A7 Ca _t	----	0,1826	0,1465	20
FAU1	26	---	---	----
FAU7	----	0,1886	0,1470	22
FAU10	----	0,1634	0,1159	29

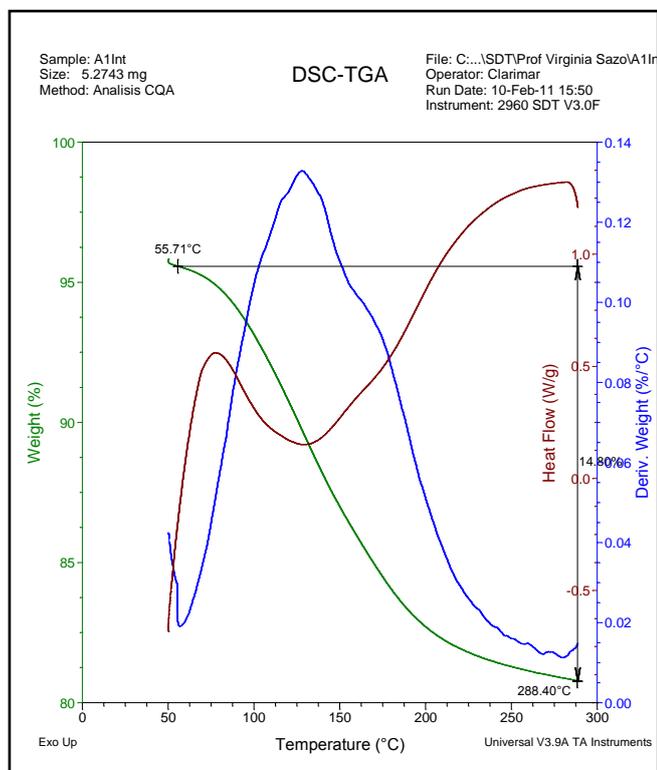
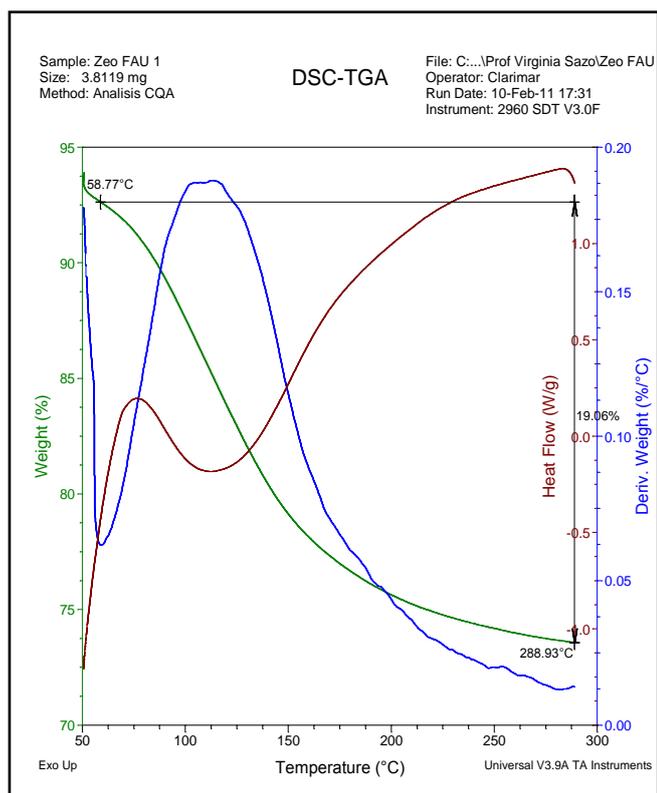


Figura 28: Termogramas obtenidos por TGA de las zeolitas FAU1 y A1Ca₄

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas para el presente Trabajo Especial de Grado.

- Se sintetizaron zeolitas A y zeolitas Faujasita de baja relación Si/Al con capacidad promedio de adsorción de agua, alrededor del 20% demostrando así la aplicación de estos sólidos como adsorbentes para la deshidratación de gases.
- El tiempo de cristalización de 24h resulta el más adecuado para la síntesis de zeolita A debido a lo práctico y efectivo del mismo en obtención de la misma.
- Mayor relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ favorece la obtención de cristales más definidos de Zeolita A mientras que el aumento de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ retarda la cristalización de la misma.
- En el caso de zeolitas tipo Faujasita disminuir la relación sílice/alúmina produce un aumento en el rendimiento de la reacción, mientras que aumentar la alcalinidad (relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{sílice}$) conlleva a un descenso de dicho valor y el aumento de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ retarda la cristalización de la zeolita.
- El empleo de agitación durante el proceso de cristalización de la zeolita A disminuye el tamaño de la partícula y favorece formación de otras fases zeolíticas y de material amorfo.
- Ambas fuentes de Silicio, Silicato de Sodio y Sílice sólida condujeron a la obtención de fases zeolíticas puras. La principal diferencia en cuanto a su empleo está relacionada con la manipulación de cada una.

- El proceso de intercambio iónico de la zeolita Na-A con calcio genera una disminución del tamaño de partícula por la sustitución del nuevo catión de compensación en la estructura.
- El empleo de agua de servicio como reactante en la síntesis, conduce a la obtención de zeolitas A y Faujasitas contaminadas con la fase zeolítica más estable, zeolita P
- Los valores de capacidad de adsorción de las zeolitas sintetizadas con agua de servicio son similares a los de las zeolitas sintetizadas usando agua destilada, por tanto aunque se generan otras fases (más estables) es posible su uso a nivel industrial.
- Resulta posible el uso del licor madre de la zeolita con agua de servicio puesto que solo es necesaria la reposición del silicato y aluminato de sodio ya que todo el hidróxido de sodio se recupera.

RECOMENDACIONES

En función de los resultados y conclusiones obtenidas se presentan a continuación algunas recomendaciones a considerar para futuros proyectos.

- Realizar síntesis a mayores escalas para estudiar el efecto sobre el sólido resultante y definir mejor la influencia de la composición, agitación y tiempo de cristalización para una eventual producción de zeolitas a nivel comercial.
- Intentar definir los ciclos de reutilización posibles para el licor madre separado en la filtración del sólido.
- Realizar pruebas de capacidad de adsorción de H₂O en dinámico y pruebas de isotermas de adsorción de H₂O en las zeolitas.

BIBLIOGRAFÍA

- Auerbach, S., Carrado, K y Dutta, P. (2003). Handbook of zeolite science and technology. Marcel Dekker.
- Bayati, B., Babaluo, A. y Karimi, R. (2008). Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and cristallinity. Science Direct, Journal of the European Ceramic Society, (28): 2653 – 2657.
- BP. Statistical Review of World Energy June (2009). Consultado en Febrero 2010, Portal de British Petroleum Company: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_andpublications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2009_downloads/statistical_review_of_world_energy_full_report_2009.pdf
- Corona, L., Hernández, M., Campos Reales, E. (2007) Síntesis, área externa y evaluación de la microporosidad en zeolita tipo A (LTA) intercambiada con sales químicas inorgánicas. XII Simposio en Física de Materiales. México.
- Cundy, C. y Cox, P. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials,(82): 1-78
- Franco, C. Capacidad de adsorción y actividad catalítica (1993). 1er curso iberoamericano: Tamices Moleculares.
- Giannetto, G. (1989). *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones*. Caracas: EdIT Ediciones Innovación Tecnológica. 246 p.
- Gómez, J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Trabajo especial de grado. Universidad Complutense de Madrid, España.
- Inglezakis, V. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. Science Direct, Journal of colloid and interface science (281): 68–79.
- Inglesakis, V. y Pouloupoulos, S. (2006). Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier. 602 p.

- López, C. (1991). Síntesis, caracterización y modificación de tamices moleculares. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Matjushin, M. (1993). Síntesis y caracterización de la zeolita A. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Pak, A. y Toraj, M. (2006). Zeolite NaA membranes synthesis. Science Direct, Desalination, (200): 68-70.
- Palomino, G. (2009). Thermodynamics of hydrogen adsorption on calcium – exchanged faujasite – type zeolites. Science Direct, International Journal of hydrogen energy (34): 4371 – 4378.
- Ramoa, F. (1983). *Zeolites: Science and technology*. The Hague, Holanda: Martinus Nijhoff Publishers. 495 p.
- Rodríguez, M. (2010). Evaluación catalítica de ZSM-5, Al-MCM-41 y sistema combinado ZSM-5-Al-MCM-41 mediante reacciones de catálisis ácida. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001) Principios de análisis instrumental. Quinta edición. España. Mc Graw Hill.
- Szostak, R (1998). *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*.
- Von Ballmoos, R. y Higgins, J. (1990) Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *The Zeolites*: (10)
- Weitkamp, J. y Puppe, L. (1999). *Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications*. Alemania: Springer. 564p.
- Xiong, G. y otros (2001). UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of zeolite X. Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials (42): 317 -323.
- Xu, X. y otros (2005) Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membranes. Science Direct, Journal of Membrane Science (249): 51-64.
- Zhdanov, S. P.(1974). Some Problems of Zeolite Crystallization en Flanigen, L.M Molecular Sieves Zeolites-I, (20-43).

APÉNDICES

APENDICE A.

Cálculo de las masas requeridas para la síntesis de las zeolitas a partir de las relaciones molares de las mismas.

Base de Cálculo

- Zeolita A1
- Se fijan 10g de Silicato de sodio de partida
- Se fijan las relaciones molares:
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 100$; y $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 2$
- Composición del silicato de sodio
 $\text{SiO}_2 = 27\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 11\%$; $\text{H}_2\text{O} = 62\%$
- Composición del aluminato de sodio
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 49,1\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 27,2\%$; $\text{H}_2\text{O} = 23,7\%$
- Pesos Moleculares:
 $\text{SiO}_2 = 60\text{g/mol}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 102\text{g/mol}$; $\text{Na}_2\text{O} = 62\text{g/mol}$; $\text{H}_2\text{O} = 18\text{g/mol}$

Moles de SiO_2

$$10\text{g silicato} * \frac{27\text{g SiO}_2}{100\text{g silicato}} * \frac{1\text{ mol SiO}_2}{60\text{ g SiO}_2} = 0,045\text{ mol SiO}_2$$

Gramos de Aluminato de sodio requerido

$$\frac{1\text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2\text{ mol SiO}_2} * 0,045\text{ mol SiO}_2 * \frac{102\text{g Al}_2\text{O}_3}{1\text{ mol Al}_2\text{O}_3} * \frac{100\text{g Aluminato}}{49,1\text{ g Al}_2\text{O}_3} = 4,67\text{ g Aluminato}$$

Para 20g de Silicato de sodio hay:

$$\frac{27\text{ gSiO}_2}{100\text{g silicato}} * 10\text{g silicato} = 2,70\text{ gSiO}_2$$

Moles de Na_2O iniciales

$$(1,10 + 1,27)\text{ gNa}_2\text{O} * \frac{1\text{ molNa}_2\text{O}}{62\text{ gNa}_2\text{O}} = 0,04\text{ molNa}_2\text{O}$$

Moles de Na₂O finales

$$\frac{2 \text{ molNa}_2\text{O}}{1 \text{ mol SiO}_2} * 0,045 \text{ mol SiO}_2 = 0,09 \text{ molNa}_2\text{O}$$

Gramos de Hidroxido de Sodio requerido:

$$(0,09 - 0,04) \text{ molNa}_2\text{O} * \frac{2 \text{ molNa}}{1 \text{ molNa}_2\text{O}} * \frac{1 \text{ molNaOH}}{1 \text{ molNa}} * \frac{40 \text{ gNaOH}}{1 \text{ molNaOH}} = 4,14 \text{ gNaOH}$$

Moles de H₂O iniciales

$$(6,20 + 1,11) \text{ gH}_2\text{O} * \frac{1 \text{ molH}_2\text{O}}{62 \text{ gH}_2\text{O}} = 0,41 \text{ molH}_2\text{O}$$

Moles de H₂O finales

$$\frac{100 \text{ molH}_2\text{O}}{1 \text{ molNa}_2\text{O}} * \frac{1 \text{ molNa}_2\text{O}}{1 \text{ mol SiO}_2} * 0,045 \text{ mol SiO}_2 = 9 \text{ molH}_2\text{O}$$

Gramos de Agua requerido:

$$(9 - 0,41) \text{ molH}_2\text{O} * \frac{18 \text{ gH}_2\text{O}}{1 \text{ molH}_2\text{O}} = 154,69 \text{ gH}_2\text{O}$$

Con la densidad se obtiene el Agua requerido en unidades de volumen de acuerdo con la relación:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{V} = 1 \text{ g/mL}$$

APENDICE B.

Cálculo del rendimiento obtenido de la síntesis de las zeolitas.

Este valor se calcula dividiendo la cantidad total de masa de zeolita entre el valor de la masa inicial de silicato de sodio, sílice sólida o $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. A continuación se presenta este procedimiento para la muestra FAU1. De igual manera se aplica dicho procedimiento al resto de las muestras tanto Faujasita como zeolita A. En la Tabla se reportan las masas obtenidas para cada muestra.

Silicato de sodio

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{masa de FAU1}}{\text{masa de silicato de sodio}} \cdot 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{4,685 \text{ g}}{10 \text{ g}} \cdot 100 = 46,85$$

SiO_2

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{masa de FAU1}}{\text{masa } \text{SiO}_2} \cdot 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{4,685 \text{ g}}{2,7052 \text{ g}} \cdot 100 = 173,2$$

Silicato de sodio

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{masa de FAU1}}{\text{masa de } (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{4,685 \text{ g}}{(2,7052 + 1,5309) \text{ g}} \cdot 100 = 110,6$$

Tabla 17. Masas de las muestras de zeolita A obtenidas

Muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Masa (g)	5,217	3,531	5,863	5,294	5,328	6,483	6,286	11,513	12,736

Tabla 18. Masas de las muestras de zeolita Faujasita obtenidas

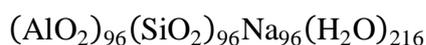
Muestra	Fau1	Fau3	Fau4	Fau5	Fau7	Fau10
Masa (g)	4,685	1,048	7,230	3,456	0,988	4,686

APENDICE C.

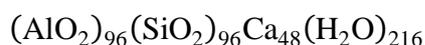
Cálculo del volumen de solución de CaCl₂ requerido en el intercambio iónico de las zeolitas.

Base de cálculo:

- ZeolitaNaA. PM =17520g/mol



- Zeolita 5A. PM =17232g/mol



- Zeolita (Na-Ca)A. PM =17376g/mol



- 1 gramo de Zeolita
- Solución 0,5M de CaCl₂

Intercambio total de la zeolita A:

$$1\text{gZeolita} * \frac{1 \text{ molZeolita}}{17232 \text{ gZeolita}} * \frac{48\text{molCa}}{0,25 \text{ molZeolita}} * \frac{1 \text{ lsol}}{1 \text{ molCa}} * \frac{10^3 \text{ mLsol}}{1 \text{ lsol}} = 11,14\text{mL}$$

Intercambio parcial (50%) de la zeolita A:

$$1\text{gZeolita} * \frac{1 \text{ molZeolita}}{17376 \text{ gZeolita}} * \frac{24\text{molCa}}{0,25 \text{ molZeolita}} * \frac{1 \text{ lsol}}{1 \text{ molCa}} * \frac{10^3 \text{ mLsol}}{1 \text{ lsol}} = 5,52\text{mL}$$

APENDICE D.

Cálculo del parámetro de celda y la relación SÍlcio / Aluminio de las zeolitas.

Los cálculos de Parámetro de celda y de relación Si/Al se muestran para la muestra FAU1. El mismo procedimiento se realiza para el resto de las muestras de Faujasita, y en el caso de las muestras de zeolita A el procedimiento es el indicado para el cálculo del parámetro de celda.

Parámetro de celda

Para calcular el parámetro de celda se seleccionaron cinco picos de los difractogramas. El promedio de los valores a_0 de los cinco picos será el que determine el parámetro de celda unitaria de la zeolita. En Tabla 19 y Tabla 20 se presentan los picos seleccionados para zeolita A y zeolita Faujasita respectivamente.

Calculo tipo para el pico de ángulo $2\theta=22,5$. En la tabla se muestran los picos seleccionados con los índices de Miller y los resultados de los cálculos de cada uno.

- 1) Calculo de la distancia interplanar, aplicando la Ley de Bragg.
 - 1.1) Se convierte el ángulo dado en radianes y se divide entre dos ya que se requiere el valor de θ :

$$\theta = \frac{22,5}{2} * \frac{\pi}{180} = 0,196$$

- 1.2) Ley de Bragg

$$d_{hkl} = \frac{1,5404\text{Å}}{2\text{Sen}\theta} = 3,94 \quad (\text{Ecuación 1})$$

- 2) Con el valor de la distancia interplanar se calcula el parámetro de celda a_0

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 * (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$a_{01} = [(3,94\text{Å})^2 * (6^2 + 2^2 + 0^2)]^{1/2} = 24,97\text{Å}$$

- 3) Con los valores de a_0 de cada pico se realiza el promedio para el parámetro de celda unitaria a_0

$$a_0 = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5}{5}$$

$$a_0 = \frac{(24,97 + 25,01 + 24,96 + 24,93 + 24,96)}{5} = 24,97$$

Tabla 19. Picos empleados para el cálculo del parámetro de celda de la zeolita A

A			
2θ	Indices de Miller		
	h	k	l
21,67	4	4	2
23,99	6	2	2
27,12	6	4	2
29,94	6	4	4
34,18	6	6	4

Tabla 20. Picos empleados para el cálculo del parámetro de celda de la zeolita Faujasita

Faujasita			
2θ	Indices de Miller		
	h	k	l
22,7	6	2	0
23,5	5	3	3
26,9	6	4	2
30,6	8	2	2
31,2	7	5	1

Relación Si/Al

1) Se resuelve el sistema de ecuaciones formado por la Ecuación (3) y la

Ecuación (4)

$$\begin{cases} a_0 = 24,239 + 1,79 \left(\frac{N_{Al}}{N_{Al} + N_{Si}} \right) & \text{(Ecuación 3)} \\ N_{Si} + N_{Al} = 192 & \text{(Ecuación 4)} \end{cases}$$

$$a_0 = 24,239 + 1,79 \left(\frac{N_{Al}}{192} \right)$$

$$N_{Al} = \left(\frac{a_0 - 24,239}{1,79} \right) \cdot 192$$

$$N_{Al} = \left(\frac{24,97 - 24,239}{1,79} \right) \cdot 192 = 77,92$$

De este sistema se obtiene que:

$$N_{Al} = 77,92$$

$$N_{Si} = 117$$

2) Se aplica la Ecuación 5

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

$$\frac{Si}{Al} = \frac{117}{77,92} = 1,46$$

APÉNDICE E.

Cálculo del porcentaje de humedad por diferencia de peso que retienen las zeolitas.

Par este procedimiento se toma como ejemplo el cálculo del porcentaje de humedad por diferencia de peso para la zeolita A1Ca tomando los valores de la Tabla 15 de la sección III.7.

$$\% \text{Humedad} = \frac{\text{Masa de zeolita inicial} - \text{Masa de zeolita final}}{\text{Masa de zeolita inicial}} \cdot 100$$

$$\% \text{Humedad} = \frac{\text{Masa de A1Ca inicial} - \text{Masa de A1Ca final}}{\text{Masa de A1Ca inicial}} \cdot 100$$

$$\% \text{Humedad} = \frac{0,1609\text{g} - 0,1259\text{g}}{0,1609\text{g}} \cdot 100 = 22$$