

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA  
RELACIÓN SILICIO /ALUMINIO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Yánez L, Adriana I.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN SILICIO /ALUMINIO**

TUTORA ACADÉMICO: Profa. Carmen Milena López

CO-TUTORA ACADÉMICO: Profa. Omaira Camacaro

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Yánez L, Adriana I.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

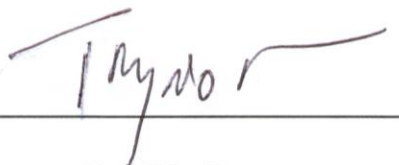
Caracas, 2013

Caracas, Junio, 2013

Los abajo aquí firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Adriana Isabel Yáñez Ladino, titulado:

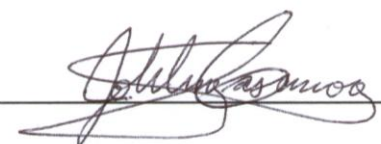
**“ESTUDIO DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN  
SILICIO/ALUMINO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**



Prof. Trino Romero

Jurado



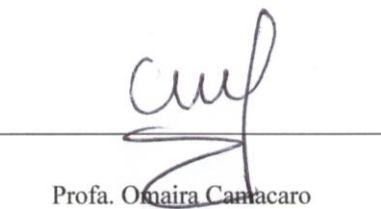
Profa. Johliny Casanova

Jurado



Prof. Carmen López

Tutora Académica



Profa. Omaira Camacaro

Co-Tutora académica



### MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros, los abajo firmantes, miembros del Jurado Examinador de Trabajo Especial de Grado intitulado “*Estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio*”, presentado por el Bra. **Adriana Yáñez**, CI: 17401726, para optar al Título de Ingeniera Química, otorgado por la Universidad Central de Venezuela, decidimos otorgarle **Mención Honorífica** luego de finalizada la defensa pública del mismo y considerando que:

El trabajo desarrollado por la Bra. **Adriana Yáñez**, significó un aporte importante al estudio de la síntesis de zeolitas, explorando nuevos intervalos de composición de mezcla de partida y condiciones de cristalización, que logran disminuir considerablemente el tiempo necesario para la síntesis. Logrando además la obtención de las zeolitas a partir de materias primas venezolanas, abundantes y de bajo precio.

El trabajo realizado es innovador porque hasta la fecha no existe en el país una tecnología dirigida a la síntesis de tamices moleculares. Estos materiales tienen una extensa aplicación en la deshidratación de gas natural, siendo este un aspecto muy importante debido a las grandes reservas de gas natural disponibles en Venezuela. El trabajo realizado establece las bases para una metodología de síntesis de estos materiales, los cuales poseen diversas aplicaciones, como adsorbentes y catalizadores, representando un importante aporte en el ámbito académico, industrial y en el desarrollo del país.

Adicionalmente, demostró compenetración con el tema, utilizando adecuadamente herramientas y conceptos relacionados en el área y supo desenvolverse a nivel de investigación demostrando capacidad de trabajo en equipo e independencia durante el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

Prof. Trino Romero

Jurado

Prof. Johliny Casanova

Jurado

Prof. Carmen Milena López

Tutor

Prof. Omaira Camacaro

Tutor

## **DEDICATORIA**

Este trabajo de Tesis está dedicado primeramente a Dios y a mis padres quienes me regalaron la vida. De igual forma a todas aquellas personas que me han apoyado y han aportado en mi formación profesional, ¡mil gracias!.

## AGRADECIMIENTOS

Ante todo debo agradecer a la ilustre Universidad Central de Venezuela por ser el Alma Mater que me formó académicamente. También debo agradecer a mis tutoras la profa. Carmen Milena López y la profa. Omaira Camacaro quienes me apoyaron en la realización de este Trabajo Especial de Grado. El aporte y apoyo de ambas fue integral, gracias a ellas se superaron los retos que surgieron en la marcha. Es justo agradecer a Dios quien me regaló el apoyo y energía.

Es oportuno agradecer el apoyo de profesores quienes también me ayudaron y contribuyeron para este Trabajo Especial de Grado, el prof. Arturo Montes, el prof. Francisco Yáñez, la profa. María Llamedo, el prof. Luis García, el prof. Humberto Kum, el prof. Jesús Batista, la profa. Adriana García, al prof. Miguel Ríos, al prof. Douglas González y el prof. Alí Lara. También debo agradecer a muchas personas a quienes aprecio y me prestaron momentos de ánimo y lo que denomino “cosas buenas de la vida”. Muy seguramente acá no salen los nombres de todos a quienes merecen mi agradecimiento, quizás no me alcanzaría las páginas. De igual forma también debo agradecer a mis jurados, el prof. Trino Romero y la profa. Johliny Casanova quienes aportaron las oportunidades de mejoras de este Trabajo Especial de Grado. Asimismo agradezco al CDCH de la UCV por el financiamiento de la Ayuda AIA 08-8490-2012" y al FONACIT por el financiamiento del Proyecto PEI 2012000165.

Finalmente y no menos importante, aprovecho para agradecer a todos los profesores que contribuyeron a mi formación como Ingeniero Químico, sin ellos no podría haberme formado académicamente.

**Yáñez Y., Adriana I.**

**ESTUDIO DE LA SINTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN  
SILICIO/ALUMINIO**

**Tutora Académica: Profa. Carmen López. Tutora Académica: Profa.  
Omaira Camacaro.**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería  
Química. 2013, 66 pp.**

**Palabras claves:** zeolitas tipo A, Faujasita, adsorbentes, síntesis de zeolitas, caolín, Difracción de Rayos X.

**Resumen:**

En el presente trabajo se estudió la síntesis de zeolitas con baja relación Si/Al, tipo A y Faujasita. Las zeolitas fueron sintetizadas a partir de geles aluminosilicatos, empleando diferentes fuentes de silicio y aluminio, sometidos a tratamiento hidrotérmico a 100 °C, con tiempos de cristalización de 4 a 24 h. Los sólidos resultantes fueron identificados por Difracción de Rayos X (DRX), y para algunos de ellos se realizó una caracterización adicional, empleando Microscopía Electrónica de Barrido, determinación de área específica, y Análisis Termo Gravimétrico. Fue posible obtener zeolita tipo A y Faujasita tipo X, con las fuentes de silicio y aluminio empleadas, entre ellas cabe destacar una solución de silicato de sodio producido en el país, dependiendo de la composición de la mezcla de síntesis. Para la zeolita A, en la composición ensayada, se requiere un tiempo de cristalización mayor de 8h, a fin de obtener una zeolita con características similares a las reportadas en la bibliografía, sin embargo, para 8h el sólido posee buena capacidad de adsorción de agua, de aproximadamente 23% por peso de adsorbente. En el caso de la zeolita Faujasita, se logró obtener la zeolita tipo X a 4h de cristalización con un 30% aproximado de adsorción de agua. En la síntesis de ambas zeolitas, no influye el periodo de envejecimiento, resultado muy favorable ya que disminuye notablemente el tiempo requerido para la obtención. Se exploró el potencial de un caolín nacional como material de partida para la síntesis, logrando su transformación a hidroxisodalita y zeolita P. Estos resultados indican una menor potencialidad para la síntesis de zeolitas, comparada con la síntesis a partir de geles aluminosilicatos.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPITULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
I.2. ANTECEDENTES.....	5
I.2.1 Trabajos previos de síntesis de zeolitas.....	5
I.2.2. Síntesis a partir de caolín.....	8
I.3. OBJETIVOS .....	11
I.3.1. Objetivo General .....	11
I.3.2. Objetivos Específicos .....	11
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....	12
II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS.....	12
II.1.1. Zeolitas tipo A.....	13
II.1.2. Zeolitas Faujasita .....	15
II.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS .....	17
II.2.1 Síntesis de zeolitas a partir de geles de aluminosilicato .....	18
II.2.2 Síntesis de zeolitas a partir de caolín .....	19
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO .....	20
III.1 SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS .....	20
III.1.1 Síntesis de las zeolitas a partir de geles de aluminosilicatos.....	21
III.1.2 Cinética de la cristalización .....	25
III.1.3 Síntesis de las zeolitas a partir de Caolín nacional .....	25
III.2 Caracterización de las zeolitas.....	27
III.2.1. Difracción de Rayos X.....	28
III.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido .....	30
III.2.3. Determinación de área específica .....	30
III.2.4. Análisis Termogravimétrico .....	31

CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	32
IV.1. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS A PARTIR DE GELES DE ALUMINOSILICATO .....	32
IV.1.1 Experiencias a partir de silicato de sodio de Aldrich Chemical Company.....	32
IV.1.2 Experiencias a partir de sílice sólida. ....	36
IV.1.3 Experiencias a partir de silicato de GLASSVEN. ....	39
IV. 2. EVALUACIÓN DE CINÉTICA DE LA CRISTALIZACIÓN .....	45
IV. 3.CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS.....	50
IV. 3.1.Microscopía Electrónica de Barrido MEB-EDX.....	50
IV. 3.2. Determinación de área específica.....	56
IV. 3.3. Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial .....	58
IV. 4 Estudio de la síntesis a partir de caolín nacional.....	59
CONCLUSIONES.....	63
RECOMENDACIONES .....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	65

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Zeolitas A con distintos cationes de compensación con sus usos en la industria como adsorbentes (tamices moleculares) (Anten Chemical, 2008), Xinyuan Molecular Sieve. (2011) .....	15
Tabla N° 2. Zeolitas X e Y con distintos cationes de compensación con sus usos en la industria como adsorbentes (tamices moleculares) (Anten Chemical, 2008), Xinyuan Molecular Sieve. (2011) .....	17
Tabla N°3. Efectos de la composición del gel de partida sobre la síntesis de las zeolitas (Giannetto, 1990) .....	18
Tabla N°4. Reactivos equipos y materiales básicos.....	20
Tabla N°5. Síntesis referenciales extraídas del trabajo de Gallardo y Mendoza..	21
Tabla N°6. Síntesis a partir de solución Silicato de sodio de Aldrich 27% de SiO <sub>2</sub> y Aluminato de sodio (sólido) al 48,54 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
Tabla N°7. Síntesis a partir de Sílice AGROSIL al 99% y Aluminato de sodio al 48,54 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
Tabla N°8. Condiciones de síntesis a partir de Silicato de sodio GLASSVEN y una solución de aluminato de sodio al 6,54% .....	24
Tabla N°9. Tiempos de estudio cinético de las zeolitas seleccionadas .....	25
Tabla N°10. Síntesis a partir de la calcinación de caolín nacional .....	26
Tabla N°11. Resultados de la síntesis a partir de Silicato de Sodio al 27% de SiO <sub>2</sub> y Aluminato de Sodio al 48,54% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Tabla N°12. Resultados de síntesis partir de Sílice AGROSIL al 99% de SiO <sub>2</sub> y Aluminato de Sodio al 48,54 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
Tabla N°13. Resultados de síntesis a partir de silicato de sodio neutro GLASSVEN al 27,16%p. de SiO <sub>2</sub> y una solución de aluminato de sodio al 6,54% p .....	42
Tabla N°14. Resultados de las síntesis seleccionadas para el análisis químico por EDX .....	55

Tabla N° 15. Valores de área específica ( $S_{BET}$ ) y % de humedad. ....56

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Estructura de la zeolita A. (Baerlocher y otros, 2007).....	14
Figura N° 2. Estructura de las zeolitas X e Y (Baerlocher y otros, 2007) .....	16
Figura N°3. Procedimiento general de síntesis a partir de geles de aluminosilicatos. ....	22
Figura N°4. Procedimiento realizado para la síntesis a partir de Caolín.....	27
Figura N°5. Protocolo de caracterización para las síntesis realizadas .....	28
Figura N°6. Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada y FAU (Treacy y Higgins, 2001) .....	29
Figura N°7. Patrón de DRX de la zeolita A de referencia (A, pico característico de zeolita A) .....	32
Figura N°8. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-1 (A, pico característico de zeolita A) .....	33
Figura N°9. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-2 (A, pico característico de zeolita A) .....	33
Figura N°10. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-3 (A, pico característico de zeolita A) .....	33
Figura N°11. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-4 .....	34
Figura N°12. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-5 (A, pico característico de zeolita A) .....	34
Figura N°13. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-6 (H, pico característico de la fase hidroxisodalita).....	34
Figura N° 14. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-1 (A, pico característico de zeolita A y F, pico característico de zeolita faujasita). ....	36

Figura N° 15. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-2 (A, pico característico de zeolita A y F, pico característico de zeolita faujasita). .....	36
Figura N° 16. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-7 6 (H, pico característico de la fase hidroxisodalita) .....	37
Figura N° 17. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-8 (A, pico característico de zeolita A) .....	37
Figura N° 18. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-9 (H, pico característico de la fase hidroxisodalita) .....	37
Figura N° 19. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-10 (A, pico característico de zeolita A) .....	39
Figura N° 20. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-3 (P, pico característico de zeolita P) .....	40
Figura N° 21. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-4 (H, pico característico de la fase hidroxisodalita) .....	40
Figura N° 22. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-5 (P, pico característico de zeolita P) .....	40
Figura N° 23. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-6 (F, pico característico de zeolita faujasita) .....	41
Figura N° 24. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-7 (F, pico característico de zeolita faujasita) .....	41
Figura N° 25. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-8 (P, pico característico de zeolita P) .....	41
Figura N° 26. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-9 (P, pico característico de zeolita P) .....	42

Figura N°27. Diagramas de DRX para la cinética de la zeolita tipo A en base a la síntesis ZA-10 .....	46
Figura N° 28. Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita ZA-10 a través del tiempo .....	47
Figura N°29. Diagramas de DRX para la cinética de la zeolita tipo faujasita X en base a la síntesis ZFAU-7 .....	48
Figura N° 30. Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita ZFAU-7 a través del tiempo .....	49
Figura N°31. Micrografías de la zeolita ZA-5 (1 y 2) y zeolita ZA-Ref (3 y 4) ..	50
Figura N°32. Micrografías de ZFAU-1 (1 y 2), ZA-8 (3 y 4) y ZA-9 (5 y 6) ....	51
Figura N°33. Microfotografías de la zeolita ZA-10 (1), zeolita ZFAU-6 (2 y 3) y ZFAU-7 (4 y 5) .....	52
Figura N°34. Microfotografías de la zeolita ZA-10 a las 4 horas (1 y 2), zeolita ZA-10 a las 8 horas (3 y 4) y ZA-10 a las 24 horas (5 y 6) .....	53
Figura N°35. Microfotografías de la zeolita ZFAU-7 a las 4 horas (1 y 2) y zeolita ZFAU-7 a las 24 horas (3 y 4) .....	54
Figura N°36. Termograma correspondiente a la muestra ZFAU-7 .....	57
Figura N°37. Patrones de DRX del caolín nacional identificados los picos principales de cuarzo (Q), caolinita (K) y Illita (I). .....	58
Figura N°38. Patrones de DRX del caolín nacional luego de la calcinación con identificación de los picos principales de cuarzo (Q) y Illita (I), y la ausencia de picos de caolinita (1,2 y 3) .....	59
Figura N°39. Patrón de DRX para síntesis ZCAO-1 donde H indica picos de hidroxisodalita .....	60
Figura N°40. Patrón de DRX para la síntesis ZCAO-2 donde H indica picos de hidroxisodalita y P los de zeolita P .....	60

Figura N°41. Patrón de DRX para la síntesis ZCAO-3 donde P indica picos de zeolita P .....61

## INTRODUCCIÓN

Venezuela es uno de los países de Latinoamérica productor de gas natural, es por esta razón que, entre los planes de desarrollo nacional la participación del gas natural como recurso energético representa un papel de importancia. Para la explotación de este recurso es necesario, entre varios procesos, la deshidratación del gas. Actualmente Venezuela emplea tecnologías importadas debido a que no posee las bases tecnológicas nacionales. Es por ello, que desarrollar el campo de síntesis de zeolitas aptas para la adsorción del agua del gas representa un estudio de interés.

El presente Trabajo Especial de Grado, tuvo como finalidad el estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, particularmente las zeolitas A y faujasitas (X e Y) como adsorbentes en el proceso de deshidratación del gas. Este trabajo es parte la línea de investigación del proyecto desarrollado en la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, denominado *Desarrollo de tamices moleculares para su aplicación en la deshidratación de gas natural*. Puntualmente se estudió la influencia de la composición de la mezcla de partida de síntesis, alcalinidad, dilución y el efecto del envejecimiento. Así mismo, se evaluó el potencial de materia prima nacional para la síntesis de estas zeolitas. Esta evaluación fue lograda mediante la cristalización de las fases cristalinas obtenida por las síntesis realizadas en el estudio.

Para llevar a cabo los objetivos correspondientes a este trabajo se presenta su estructura organizada por capítulos. El primer capítulo contiene los fundamentos de investigación, donde se contempla el planteamiento del problema, los antecedentes considerados y el objetivo general seguido de los objetivos específicos. Seguidamente el segundo capítulo contiene el marco metodológico necesario para aclarar los conceptos necesarios. Posteriormente se presenta en el tercer capítulo, el marco metodológico, que contiene los pasos necesarios realizados para cumplir los objetivos planteados. El cuarto capítulo contiene los resultados de las experiencias, señaladas en el capítulo previo, y su respectiva discusión. Finalmente se presenta el quinto capítulo

que contiene las conclusiones y recomendaciones de este Trabajo Especial de Grado.

## CAPITULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente el consumo de energía en Venezuela está siendo orientado en gran medida hacia el gas natural. Venezuela posee 195.096 MMMPCN de reservas probadas de Gas Natural (Informe Gestión 2010, 2010), esta significativa cantidad de gas natural constituye una gran oportunidad para impulsar el desarrollo energético del país, aparte de diversificar las fuentes energéticas utilizadas y posicionar a Venezuela como un país competitivo en el mercado internacional de gas natural. Una vez que el gas se encuentra fuera del yacimiento, es sometido a varios procesos de remoción de contaminantes. El gas natural no tratado que posee particularmente cantidades de  $H_2S$ ,  $CO_2$  y mercaptanos se clasifica como Gas Agrio (Sour Gas). Y en el caso del gas natural no tratado que contiene  $H_2O$  se clasifica como gas húmedo (Kumar, 1987). El gas natural agrio y húmedo debe ser sometido a tratamientos pertinentes de remoción. Estos procesos le otorgan un valor agregado al gas natural, obteniendo así, los estándares de calidad imprescindibles para su consumo en el sector industrial, comercios y servicios, energético, residencial y vehicular (Innergy Soluciones Energéticas, 2009).

Las zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio, entre ellas la zeolita tipo A y la zeolita tipo faujasita, son empleadas en la etapa de remoción de agua de gas natural, particularmente en plantas de extracción profunda de LGN (Licuados del Gas Natural) y plantas de GNL (Gas Natural Licuado) (Kumar, 1987), ya que, tienen las características adecuadas, en cuanto a volumen y diámetro de poros, para la remoción de agua en el gas natural (Katzner, 1977). Sin embargo, la síntesis de estos minerales de forma sintética no es del todo sencilla, en numerosos trabajos científicos se argumenta la complejidad de las distintas variables involucradas en la síntesis de las zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio con alta cristalinidad y pureza.

Este Trabajo Especial de Grado está enmarcado en un proyecto global que comprende el **Desarrollo de tamices moleculares para su aplicación en la deshidratación de gas natural**, siendo la síntesis de zeolitas un aspecto de

particular importancia. Es por ello que para el estudio de las zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio, se tuvo como alcance la delimitación de las mejores condiciones, a escala de laboratorio, variando parámetros como el empleo de envejecimiento, tiempo y temperatura de cristalización y composición de la mezcla de síntesis. Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por técnicas como Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido entre otras. Se exploró el potencial uso de una arcilla natural, caolín de origen nacional, como material de partida para la síntesis de las zeolitas.

## **I.2. ANTECEDENTES**

A continuación se presentan los antecedentes que se emplearon como base de partida para este Trabajo Especial de Grado. En primer lugar se presentan los antecedentes relacionados a la síntesis de zeolitas a partir de geles de aluminosilicato, luego los relacionados a la síntesis a partir de caolín.

### **I.2.1 Trabajos previos de síntesis de zeolitas**

En el presente trabajo se toma como base el estudio realizado por Gallardo y Mendoza en el año 2011 sobre la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, particularmente la síntesis de las zeolitas tipo A y faujasita. Su objetivo principal era cristalizarlas para el uso como adsorbentes. Para ello emplearon como reactivos de partida Silicato de Sodio al 27% p. de  $\text{SiO}_2$  Aldrich Chemical Comany. Inc. y Sílice VENESIL, Aluminato de Sodio sólido al 49,1% p. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Lapine Scientific Company, junto a NaOH Aldrich Chemical Company. Inc. como medio básico. El gel de aluminosilicato de partida fue sometido a envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente para la síntesis de estudio de la zeolita faujasita. En cuanto a la cristalización, para ambos tipos de zeolita, se realizó a temperatura de aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , con tiempos entre 18 y 24 horas para la zeolita A, y de 18 y 39 horas para las zeolitas faujasita. Las relaciones de estudio para la zeolita A estuvieron entre los siguientes rangos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2 a 4,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1 a 3 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 100$ . Obteniendo entre sus experiencias la zeolita A de mejores características a partir de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2= 3$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 100$ . Para el estudio de las zeolitas faujasitas las relaciones de trabajo fueron  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 1,2 y 2,5,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 0,9 y 1,8 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 40 y 80. Las zeolitas obtenidas entre las síntesis de este trabajo de mejores características fueron bajo las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =12$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2= 1,8$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 40$ , y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2= 0,9$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 40$ , esta última la de menor relación Si/Al obtenida, ambas del tipo Y. No fue posible obtener la zeolita tipo X. Otra síntesis de interés fue realizada bajo las relaciones de partida  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 =12$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,9$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 80$ , debido que presentó las dos fases de zeolitas buscadas.

Un estudio realizado por Gómez en el 2001, reporta la síntesis de zeolita faujasita tipo X en este caso sólo a partir de silicato de sodio y aluminato de sodio (sólido), usando NaOH y KOH para obtener un medio básico. El uso de potasio se explica debido a que el ión hidratado de este elemento puede acomodarse en mayor cantidad en la estructura cristalina que el sodio, a fin de incorporar mayor cantidad de aluminio a la estructura de la zeolita. Se reportó la síntesis de zeolita X a una temperatura de cristalización entre 50 °C y 100 °C, empleando de 3 a 24 horas de cristalización, y períodos de envejecimiento entre 3 a 24 horas, a temperaturas entre 20 °C y 70 °C. La síntesis de la zeolita X no se vio influenciada en su cristalinidad ni composición, ni por los cambios de velocidad en la agitación que fueron realizados en las diferentes síntesis de este estudio. Las mejores zeolitas tipo X logradas bajo las relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 2,2$ ,  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=17$  y  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2=3,25$  con envejecimiento y a 100 °C de cristalización.

Sin embargo existen otros trabajos de interés a considerar relacionados a la zeolita A y las zeolitas Faujasitas. Jacas, A y colaboradores (2012) realizaron una publicación científica que tuvo por objetivo preparar y caracterizar la zeolita A, para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. La síntesis fue llevada a cabo por inmersión de discos de alúmina en un gel precursor de zeolita A a 105 °C en diferentes intervalos de tiempo: 30, 60, 90 y 120 minutos. El gel precursor tuvo por relaciones de partida  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 3$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=13,6$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=11,3$ , empleando aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio todos de Sigma-Aldrich. Determinaron que el empleo de soportes de alúmina en síntesis hidrotermal elimina la necesidad de cristales para la nucleación, así mismo, bajo estas condiciones el tiempo más satisfactorio de síntesis fue de 75 minutos.

Grizzetti y Artioli (2002) reportaron un estudio sobre el control de los parámetros que afectan la nucleación y desarrollo cinético de la síntesis de zeolita A. El gel de partida guardó las siguientes relaciones:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 5,55$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=17,44$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=8,6$ ; y fue realizado por soluciones de aluminato y silicato de sodio. Los autores determinaron que a menor temperatura y tiempo fue menor la aparición de otras fases como FAU (faujasita) y SOD (hidroxisodalita) y mayor

tamaño de los cristales a mayor temperatura. Adicionalmente se concluye respecto al mecanismo de formación de cristales de la zeolita A que puede ser interpretado como una nucleación heterogéneo controlado por la interfase gel-zeolita y el gel de aluminosilicato está siempre presente en forma independiente del calentamiento y envejecimiento de la solución.

En cuanto a las zeolitas faujasitas, Donèliene, J y colaboradores (2010) reportan la influencia del envejecimiento del gel de aluminosilicato de partida en la síntesis de la zeolita X. Las síntesis fueron realizadas a partir de sílice amorfa hidratada como fuente de silicio, y como fuente de aluminio hidróxido de aluminio, adicionalmente NaOH y agua. Con estos reactivos obtuvieron una dispersión de sílice en solución alcalina y una solución de aluminato de sodio disolviendo el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en NaOH. Posteriormente estas soluciones fueron mezcladas a temperatura ambiente con relaciones iniciales de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=23$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1,2$ . Los geles formados se sometieron a envejecimiento de 0 a 72 horas a temperatura ambiente y colocados para cristalización a 95 °C en tiempo de 0,5 a 4 horas. Determinaron que la obtención de la zeolita X depende de la duración del envejecimiento. Se destaca que al máximo tiempo de envejecimiento empleado se obtienen los cristales más pequeños de zeolita X. Así mismo, determinaron como menor tiempo de síntesis para la obtención de la zeolita de interés, bajo estas condiciones de partida, de 0,5 horas de cristalización a 95 °C con un envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente y cristalinidad de 40%.

Una patente relacionada a la síntesis de la zeolita X realizada por Hu y Liimatta (1996) publica la preparación de zeolita X, donde argumentan como relaciones de partida para el gel de aluminosilicato de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,2-3,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=20-70$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,4-2$ ; a partir de soluciones separadas de silicato de sodio y aluminato de sodio con calentamiento entre 80 a 120 °C en ausencia de agitación, y tiempos de cristalización hasta de 60 h. No se especifica el uso de tiempo de envejecimiento.

Ginter, D.M y colaboradores (1992) realizaron un estudio con el objetivo de determinar los efectos del envejecimiento en la síntesis de la zeolita Y, emplearon como reactivos para la formación del gel de partida una solución de aluminato de

sodio y una solución en base a sílice. La composición de la mezcla de síntesis usada fue expresada como  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}= 45$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,4$ . Las condiciones de envejecimiento consideradas en el estudio fueron de 0 hasta 86 horas en cuanto a tiempo y a temperatura ambiente. La cristalización se llevó a cabo a 100 °C hasta 100 horas de cristalización. Se determinó que para un tiempo de envejecimiento superior a 12 horas se obtiene un mayor rendimiento final para la zeolita Y, obtenida a 32 horas de cristalización.

### **1.2.2. Síntesis a partir de caolín**

Breck en 1974, expone diferentes aspectos relacionados con la síntesis de zeolitas a partir de Caolín. Para la síntesis, es necesario calcinar el caolín entre 500 y 600 °C para su transformación en metacaolín. Las zeolitas de bajas relación Si/Al sintetizadas a partir de metacaolín requieren condiciones específicas para cada tipo de zeolita. Por ejemplo, para la síntesis de la zeolita A se reporta relaciones de partida de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1,2 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 40, con envejecimiento de 16 horas y cristalización a 80-85 °C durante 35 días. En el caso de las zeolitas X, reporta relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 1 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 40 con una cristalización bajo 100 °C por 24 horas y un envejecimiento del mismo tiempo, en el caso de la zeolita Y, a iguales condiciones de cristalización pero con un envejecimiento de 3 días reporta como relaciones de partida  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 7,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0,5 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 40.

Torres, J y colaboradores (2011), realizaron un estudio con el objetivo de la producción de metacaolín a partir de tratamiento térmico de caolines de origen colombiano. Basándose en antecedentes que indican a la presencia de la caolinita como responsable de la transformación estructural a metacaolín. Consideraron 5 muestras de caolines distintos, a las cuales sometieron a distintos análisis para determinar la presencia de caolinita. Estos análisis fueron análisis químico, análisis térmico diferencial, difracción de rayos X, análisis por infrarrojo y microscopía electrónica. Posterior al tratamiento térmico, a 700 °C por 2 horas, por medio de difracción de rayos X comprobaron que las muestras con mayor contenido de caolinita y mayor amorficidad producen un metacaolín de mayor actividad, por su parte el bajo contenido de este mineral no hace posible la

obtención de metacaolín. Argumentan que los caolines que contienen caolinita por el orden de 50% o más al ser tratados térmicamente originan metacaolines de buena calidad.

Chandrasekhar y Pramada en el 2004, realizaron un estudio donde se obtuvo metacaolín después de someter al caolín, con caolinita como componente principal, a 900 °C por una hora, con la finalidad de sintetizar la zeolita Y, obteniendo esta zeolita bajo las relaciones de partida  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,6$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ , con un envejecimiento a 30 °C durante 10 días y un tiempo de cristalización de 16 horas a 95 °C.

En el trabajo realizado por Loiola y otros en el 2012 usaron como fuente de Silicio y Aluminio un caolín brasileiro, calcinado a 900 °C por 2 horas. Sólo se empleó esta arcilla modificada e hidróxido de sodio para la síntesis de zeolita A, que se realizó con un envejecimiento con agitación a 70 °C en 2 horas y una cristalización sin agitación a 30 °C por 18 horas.

Otro trabajo de investigación efectuado por San Cristóbal y otros en el 2010, empleó para la modificación del caolín, las condiciones de 750 °C por 3 horas para obtener zeolita A. Adicionalmente se realizaron modificaciones mecánicas sobre el caolín. La conclusión de interés es que el tratamiento del caolín además de mejores resultados de síntesis, incrementa la capacidad de intercambio de la zeolita.

Por su parte la metacaolinización en el trabajo de Resmini y otros, en el 2012, se realizó alrededor de 925 °C, por 2 horas en una mufla para obtener zeolita tipo A. Señalan que el control de la temperatura y tiempo es crucial para la formación de esta zeolita. El gel de partida fue sometido bajo agitación a 80 °C por un tiempo variable de 2,5 -3,5 horas para su cristalización. Posterior a ello se sometió a un lavado y filtrado, para secar finalmente la zeolita A resultante a 60 °C por 24 horas.

Otro estudio fue realizado con caolín calcinado a 800 °C por 12 horas por Mostafa y Youssef en el 2011. Con el metacaolín resultante junto a NaOH en un reactor de teflón se realizó la síntesis de la zeolita A por 3 horas a 100 °C a escala laboratorio bajo una relación 0,5-1,5:5 sólido:líquido con una solución de 3 M de NaOH. Además se obtuvieron la zeolita A a escala de planta piloto en un tiempo

de 3 horas a 90 °C en base a metacaolín obtenido calcinación del caolín de partida por 850 °C en 8 horas.

Atta, Aderemi y Adefila en el 2012, emplearon para el estudio un caolín de origen Nigeriano, el cual, fue sometido a secado por 4 días a 90 °C para luego ser pulverizado y finalmente ser calcinado a 900 °C por 3 horas. Se realizó la síntesis de analcima, a una temperatura de 180 °C en presencia de NaOH. Se obtuvo la zeolita analcima luego de 24 horas de síntesis con metacaolín de partida de relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,6.

### **I.3. OBJETIVOS**

#### **I.3.1. Objetivo General**

Determinar los efectos de los parámetros involucrados en la síntesis de zeolitas de baja relación de silicio/aluminio a escala de laboratorio.

#### **I.3.2. Objetivos Específicos**

1. Determinar el efecto de la composición, la dilución y la alcalinidad de la mezcla de partida sobre la fase sólida resultante en la síntesis de zeolitas de baja relación silicio-aluminio.
2. Determinar el efecto del envejecimiento de la mezcla de síntesis sobre la cristalización de la zeolita final.
3. Evaluar la cinética de cristalización de las zeolitas, con el propósito de establecer la secuencia de formación de cristales.
4. Caracterizar de las zeolitas sintetizadas a fin de determinar sus propiedades físico-químicas.
5. Evaluar el potencial de un caolín nacional como materia prima para la obtención de zeolitas de baja relación silicio aluminio.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS

“Zeolita” fue el término otorgado en un principio a una familia de minerales naturales con una estructura en particular, (Bosch y Schifters, 2012). Sin embargo, este concepto actualmente abarca a los minerales tanto naturales como sintéticos que posean una estructura cristalina conformada por una combinación tridimensional de tetraedros de tipo  $TO_4$  donde T puede estar constituido por diferentes átomos como Si, Al, B, Ga, Ge; dichos tetraedros están unidos por átomos de oxígeno. Esta estructura que caracteriza a las zeolitas posee canales y cavidades de dimensiones moleculares, lo cual, les otorga la característica de minerales microporosos. Esta cualidad en las zeolitas les confiere una superficie interna muy grande en relación a su superficie externa (Giannetto, 1990).

Las zeolitas tienen la facultad de permitir la transferencia de materia entre su espacio intercrystalino y el medio que las rodea, limitada por el diámetro de poro que posee cada tipo de zeolita (Giannetto, 1990). La fórmula química de las celdas unitarias que conforman la estructura de estos minerales puede escribirse como:

Donde:

- M: un catión de valencia n, ( $x > 0$ ).
- T:  $T_{(1)}$ ,  $T_{(2)}$ , ... : elementos del esqueleto cristalino.
- A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ( $z > 0$ ).

Las zeolitas son clasificadas como sólidos microporosos, definidos por la IUPAC, como sólidos que poseen poros menores a 20 Å. Sin embargo, han sido clasificadas por su tamaño de poro en tres grupos: zeolita de poro grande ( $6\text{Å} < \theta < 9\text{Å}$ ), zeolita de poro mediano ( $5\text{Å} < \theta < 6\text{Å}$ ) y zeolita de poro pequeño ( $3\text{Å} < \theta < 5\text{Å}$ ) (Giannetto, 1990).

Otra forma de clasificar a las zeolitas depende de la estructura que poseen. La unidad primaria corresponde a los tetraedros conformados por cuatro oxígenos

que rodean por lo general a un átomo de silicio o aluminio, en el caso de las zeolitas más empleadas industrialmente. Esta combinación de tetraedros genera las diferentes estructuras cristalinas en las zeolitas. Es por ello que se puede considerar un parámetro importante la relación silicio aluminio (Si/Al) para clasificar los tipos de zeolitas, debido que esto arroja información de la estructura cristalina que la conforma (Giannetto, 1990).

En la actualidad las zeolitas tienen un amplio uso industrial, entre ellos se puede destacar los enunciados a continuación (Giannetto, 1990):

- Adsorbentes (tamices moleculares).
- Intercambiadores iónicos.
- Catalizadores y soportes para catalizadores.

Para este Trabajo Especial de Grado es de interés la propiedad como adsorbente, ya que, por sus propiedades porosas son empleados como *tamices moleculares* en distintos procesos de separación y purificación.

### **II.1.1. Zeolitas tipo A**

La zeolita tipo A (A) presenta una relación Si/Al de 1. Pertenece al sistema cúbico, con la siguiente fórmula de la celda unitaria:

Está conformada por dos tipos de poliedros, un cubo simple (D<sub>4R</sub>), C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub> y un octaedro truncado formado por 24 tetraedros, denominado también “caja β” o “caja sodalita”. Estos dos poliedros acoplados integran la estructura característica de la zeolita tipo A, la cual, encierra la denominada “supercaja α”, que le otorga un diámetro interno de 11,4 Å y una abertura de poro de 4.2 Å (Giannetto, 1990). Para Un modelo de la estructura cristalina se muestra en la Figura N° 1.

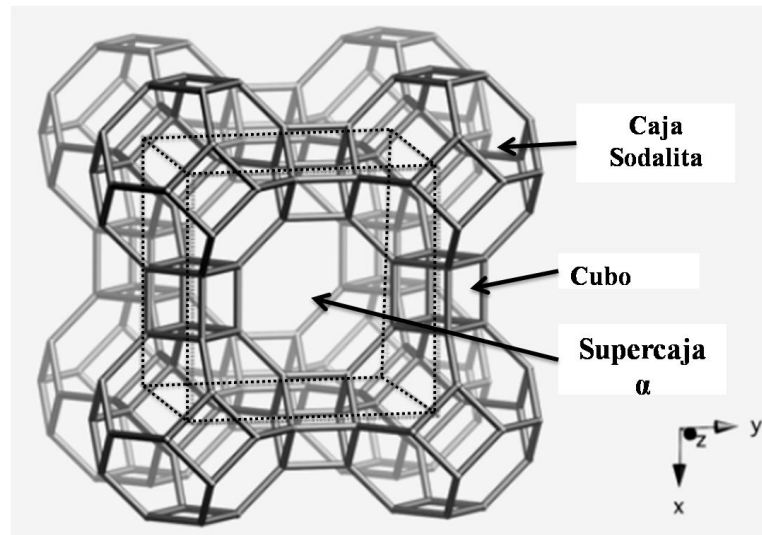


Figura N° 1. Estructura de la zeolita A (Baerlocher y otros, 2007).

Es importante destacar que la estructura descrita da origen al sistema de canales tridimensionales interconectados. El sistema principal está integrado por la unión de supercajas que posee las dimensiones ya descritas, estos anillos son conformados por 8 átomos de oxígeno, que limita el paso de moléculas con diámetros inferiores a 4,5 Å, como lo son los alcanos lineales, **el agua**, el CO<sub>2</sub> entre otras. Esta propiedad de la zeolita A es de mucho de interés y le otorga gran utilidad como **tamiz molecular** (Breck, 1974). Así mismo, el sistema secundario de canales de esta zeolita está formado por anillos de 6 átomos de oxígeno, otorgándole un diámetro de 2,2 Å, lo cual, los hace inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas.

Los iones de Na en la estructura de este tipo de zeolita en un 67% están localizados dentro de la supercaja y están coordinados a moléculas de agua. Estos cationes de Na son cationes de compensación, por su posición en la estructura son los responsables del diámetro efectivo de poro en la zeolita A. Así mismo, la zeolita A puede encontrarse conformada por otros cationes de compensación, que le otorgan distintos diámetros efectivos que permiten su empleo como **tamiz molecular** específico. Las zeolitas A con distintos diámetros de compensación, se obtienen por intercambio iónico. En la Tabla N°1, se indican las zeolitas tipo A de

mayor uso en la industria con distintos cationes de compensación junto a sus diámetros efectivos, así mismo las especies que adsorbe en sus canales.

Tabla N°1. Características de las Zeolitas A usadas como adsorbentes. (Anten Chemical, 2008), (Xinyuan Molecular Sieve, 2011)

Tipo de zeolita A	Catión de compensación	Diámetro de poro efectivo	Usos como tamiz molecular en la industria
3 A	K <sup>+</sup>	3 Å	Adsorbe NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, usada para secar gases, líquidos polares y orgánicos, no adsorbe C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . También empleada en remoción de agua en la limpieza de fluidos por medio de baños ultrasónicos.
4 A	Na <sup>+</sup>	4 Å	Adsorbe H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (excelente), SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> y etanol. No adsorbe C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ni hidrocarburos de cadenas más largas. Es usada para secar líquidos no polares y gases.
5 A	Ca <sup>2+</sup>	5 Å	Adsorbe hidrocarburos lineales a n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , alcoholes a C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH, mercaptanos a C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH. No adsorbe isocomponentes o estructuras de anillos con más de 4 átomos de carbono. También para purificación y regeneración de oxígeno.

### II.1.2. Zeolitas Faujasita

Por otra parte las zeolitas tipo faujasita (FAU) sintéticas están representadas por la zeolita X y la zeolita Y. Ambas presentan topológicamente la misma estructura cristalina pero distintas relaciones Si/Al intrarreticular. La relación Si/Al de la zeolita X está en el rango de 1 a 1,5 y de 1,5 a 3 en el caso de la zeolita Y. Ambas zeolitas pertenecen al sistema cúbico, al igual que la zeolita A está conformada por dos tipos de unidades. Sin embargo, para las zeolitas X e Y los poliedros tipo caja β por dobles anillos de seis tetraedros (D6R), C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>, acoplados a las “cajas β” o “caja sodalitas” por cuatro de sus caras hexagonales, la unión de ambas estructuras forma la “supercaja α” (Giannetto, 1990). Para las zeolitas faujasitas la fórmula de celda unitaria es la siguiente ecuación:

Para estas zeolitas la supercaja  $\alpha$  tiene un diámetro interno de 12,4 Å, el acceso a esta cámara está formado por 12 átomos de oxígeno generando una abertura cercana de 8 Å. Al igual que la zeolita A, estas zeolitas presentan dos sistemas de canales tridimensionales interconectados. Los canales principales son formados por el sistema de las supercajas  $\alpha$ , ya mencionados que miden 7,8 Å en cuanto a diámetro. El segundo sistema originado por la conexión alternada de las cajas sodalitas y supercajas  $\alpha$ , al cual se ingresa por 6 átomos de oxígenos, tiene un diámetro de 2,2 Å (Giannetto, 1990). En la Figura N° 2, se muestra la caja sodalita o caja  $\beta$  constituyente de las zeolitas tipo FAU.

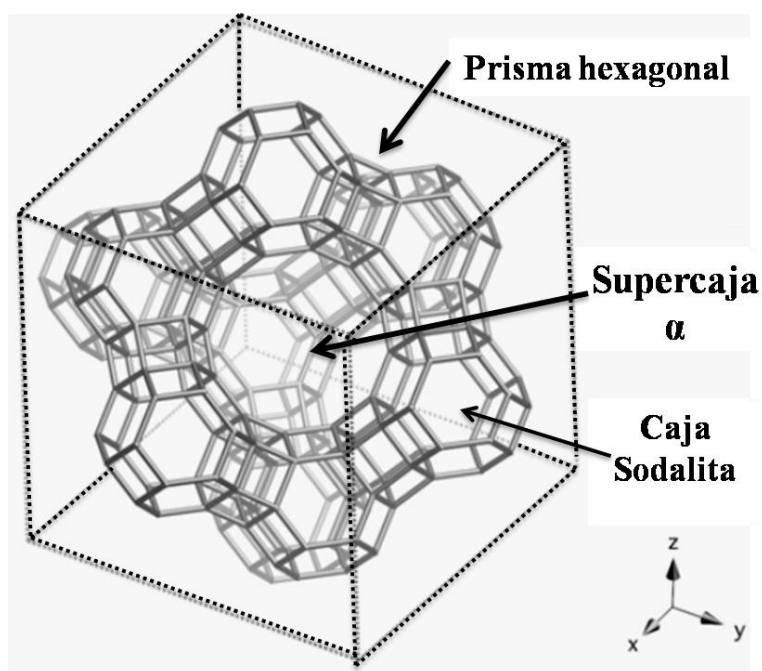


Figura N° 2. Estructura de las zeolitas X e Y (Baerlocher y otros, 2007).

El diámetro definido de poro, al igual que en la zeolita A, le otorgan a la zeolita X e Y la propiedad de *tamiz molecular*. Los canales principales son de suficiente tamaño para el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. En la Tabla N° 2, se puede observar que al igual que la zeolita A, las zeolitas X e Y, pueden tener distintos cationes de compensación que le otorgan distintas capacidades a nivel de adsorbentes.

Tabla N° 2. Características de Zeolitas X e Y usadas como adsorbentes (Anten Chemical, 2008), (Xinyuan Molecular Sieve, 2011).

Tipo de zeolita X o Y	Catión de compensación	Diámetro de poro efectivo	Usos como tamiz molecular en la industria
10 X	Na <sup>+</sup>	8 Å	Adsorbe hidrocarburos ramificados y aromáticos. Usada para secado de gases.
13 X (10 A)	Ca <sup>2+</sup>	10 Å	Adsorbe di-n-butilamina (no tri-n-butilamina). Usado para secar hexametilfosforamida. Usada para pre-purificar del agua por su alta afinidad al agua y al dióxido de carbono.
NaY	Na <sup>+</sup>		Adsorción de metaxileno. Secado de gases.
KY	K <sup>+</sup>		Adsorción de paraxileno. Secado de gases.

Las zeolitas X e Y, tienen importantes papeles a nivel catalítico, es especial en la industria petrolera y petroquímica en procesos de craqueo catalítico e hidrocrqueo. (Giannetto, 1990).

## II.2 SÍNTESIS DE ZEOLITAS

La síntesis de las zeolitas toma auge alrededor de 1950 por su aplicación industrial de intercambiadores iónicos. La obtención de estos sólidos se fundamentó en un método a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada. Para alrededor de 1968, Barrer y Milton incorporan al método el empleo de geles alcalinos muy reactivos, con menores condiciones de presión y temperatura, con una reducción de tiempo de síntesis eficazmente. Posterior a este acontecimiento, a través de los años todas las zeolitas se han obtenido por simple modificación de este método, por ejemplo con la adición de orientadores estructurales, para la síntesis de zeolitas con alta relación Si/Al, llegando a Si/Al tendiendo a infinito como en la silicalita.

Durante todo este tiempo de estudio de síntesis se concluyeron dos criterios importantes. El primero es que mientras mayor sea la relación Si/Al de la zeolita a

sintetizar, mayor es la temperatura de reacción. El segundo es que mientras mayor es la temperatura de cristalización menor es el volumen poroso de la zeolita. Adicionalmente una revisión realizada por Barrer, argumenta que la síntesis no solo depende de las condiciones de presión y temperatura, sino que adicionalmente de la química relacionada al gel de síntesis (factor muy importante) y la naturaleza de los cationes presentes en el medio reaccionante (Giannetto, 1990).

### II.2.1 Síntesis de zeolitas a partir de geles de aluminosilicato

La síntesis de zeolitas se realiza generalmente mediante cristalización hidrotérmica de geles aluminosilicatos, a temperaturas y tiempos de cristalización que dependen de la estructura deseada. Existen varios factores que determinan la zeolita a obtener. En la Tabla N° 3 se indican los efectos de la composición en el gel de partida (Giannetto, 1990).

Tabla N°3. Efectos de la composición del gel de partida sobre la síntesis de las zeolitas (Giannetto, 1990).

Relación molar	Efecto principal
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composición estructural.
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Velocidad, mecanismo de cristalización.
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	Grado de oligomerización de los silicatos, concentración de $\text{OH}^-$ .
$\text{M}^+/\text{SiO}_2$	Estructura, distribución de cationes.
$\text{R}_4\text{N}^+/\text{SiO}_2$	Contenido de aluminio estructural

El gel de partida es uno de los factores más importantes, debido que la combinación de los reactivos designan la síntesis. En la Tabla N°3, se observa la influencia de las relaciones molares entre ellos. Sin embargo, cada uno de los reactivos tiene un efecto individual. Entre los principales se encuentra el agua, por ser el medio que contiene las especies a cristalizar de la fase amorfa a la zeolita, ya que, produce la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al para que puedan reestructurarse. Así mismo, las especies que generan el medio alcalino,

concentración de  $\text{OH}^-$ , incrementan fuertemente los efectos mineralizadores del agua disolviendo las fuentes de silicio y aluminio y formando los aniones aluminatos y silicatos. Adicionalmente, los cationes de compensación influyen en la relación interreticular de la zeolita, en el caso de las zeolitas de baja relación Si/Al el empleado generalmente es Na (Giannetto, 1990).

Otro factor de interés para este Trabajo Especial de Grado es el envejecimiento, el cual, radica en dejar reposar el gel durante un cierto tiempo a una temperatura cercana a la ambiental. En este lapso de tiempo se genera una reorganización de carácter químico y estructural relacionada directamente con la parte sólida y la parte líquida del gel (Giannetto, 1990). El envejecimiento es reportado como el responsable de incrementar el contenido de especies iónicas en la solución, fomentando una fase líquida con composición homogenizada aumentando los rendimientos de la síntesis. El envejecimiento está principalmente relacionado con la síntesis de las zeolitas tipo faujasita (Breck, 1974).

## **II.2.2 Síntesis de zeolitas a partir de caolín**

Las síntesis generalmente son realizadas con fuentes de silicio y aluminio de orígenes separados. Sin embargo, existen otras fuentes potenciales de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas, la arcilla conocida como Caolín (Breck, 1974). El caolín es un mineral constituido principalmente de caolinita, dickita, nacrita y halloysita, con impurezas de cuarzo, mica, anatasa y otros (Torres, 2011). En Venezuela existen reservas de este mineral en varios sectores del país, los yacimientos más importantes están ubicados en Bolívar nororiental (PDVSA-INTEVEP, 1997). Al calcinar el caolín puede obtenerse diferentes fases, una de ellas es el metacaolín, que posee una reactividad adecuada para la síntesis de zeolitas, entre ellas las de baja relación Si/Al (Breck, 1974).

## CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

### III.1 SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS

Consecuente con la presentación de los objetivos, se expone en este capítulo el procedimiento que se llevó a cabo para lograrlos. Este Trabajo Especial de Grado está orientado en el campo de síntesis de zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio para el posterior estudio de sus resultados, y aportar bases para la solución de una carencia tecnológica del país. Para ello, se requirió en forma global una fase investigativa, una fase experimental y finalmente una fase de estudio que involucró el análisis e interpretación de los resultados generados.

En la Tabla N°4 se indican los reactivos, equipos y materiales empleados para la realización de las síntesis de zeolitas.

Tabla N°4. Reactivos equipos y materiales básicos.

Reactivos	Equipos y materiales
Aluminato de sodio (sólido) al 48,54 % p. $Al_2O_3$ , $Na_2O$ 27,2%p. y agua al 62% p. Lapine Scientific Company.	Mufla Thermolyne 48000.
Sílice AGROSIL de VENESIL (sólida), al 99% en peso de $SiO_2$ .	Estufa marca GS Blue M Electric.
Hidróxido de Sodio al 99% p.de Aldrich Chemical Company en pellets.	Plancha de calentamiento con agitación.
Agua destilada.	Beakers o vasos precipitados de varios tamaños.
Caolín de venezolano del occidente del país.	Agitadores magnéticos.
Hidróxido de Potasio en pellets al 86% p. de Aldrich Chemical Company.	Embudo de Buchner y kitazato.
Silicato de sodio al 27% de $SiO_2$ y 14% $Na_2O$ de Aldrich Chemical Company.	Frascos de polipropileno con tapa.
Silicato de sodio Neutro GLASSVEN al 27,16% p.	Papel indicador de pH.
Solución de aluminato de sodio al 6,54 % $Al_2O_3$ y 18,78% $Na_2O$ , realizada a partir de aluminato $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ Aldrich 50-57% p. y Soda caustica al 50% p.de PEQUIVEN suministrada por INDUCHEN C.A.	Papel de filtro.
Carbonato de calcio al 84% p.	Balón aforado.

En la Tabla N°4, se observan en la columna de reactivos diferentes fuentes de silicio, 2 nacionales, con el fin de evaluar su potencial para las síntesis de interés a partir de fuentes distintas. Asimismo, este argumento se cumple con las fuentes de aluminio y de alcalinidad, donde el potasio es un agente estructural (Gómez, 2011).

### III.1.1 Síntesis de las zeolitas a partir de geles de aluminosilicatos

Las síntesis se realizaron en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. La primera serie de síntesis fue realizada en base a los reactivos siguientes:

- Silicato de sodio (solución) al 27% p. de SiO<sub>2</sub> y 11% Na<sub>2</sub>O; 62% p. H<sub>2</sub>O de Aldrich Chemical Company.
- Aluminato de sodio (sólido) al 48,54 % p. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27,2% Na<sub>2</sub>O 30% y 23,7% p. de H<sub>2</sub>O de Lapine Scientific Company.
- Hidróxido de Sodio (pellets) al 99%. Aldrich Chemical Company.

El objetivo de esta primera serie de síntesis fue establecer continuidad con el trabajo de Gallardo y Mendoza (2011). Las relaciones de composición de partida para esta serie fueron fundamentadas en los mejores resultados de sus experiencias. En la Tabla N°5, se observan las relaciones de partida de interés y los resultados obtenidos.

Tabla N°5. Síntesis referenciales extraídas del trabajo de Gallardo y Mendoza.

Nombre de ref.	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Resultado
A1	2	100	2	Mezcla A y Faujasita
A4	2	100	3	A
FAU 1	3	40	0,9	Y
FAU 3	12	40	1,8	Y

Para la síntesis partiendo de geles aluminosilicatos y el estudio de su cinética, el procedimiento general se muestra a continuación en la Figura N°3.

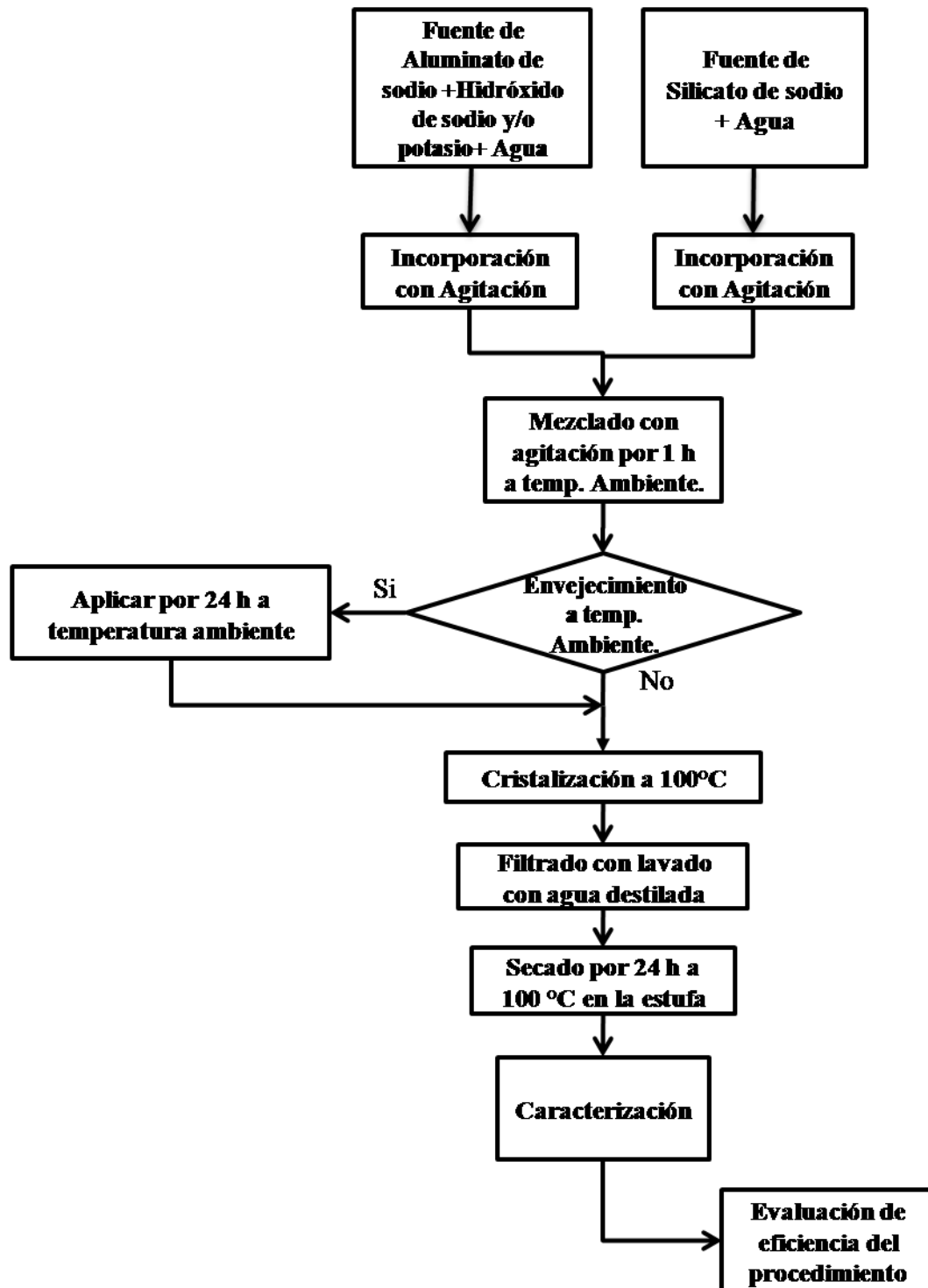


Figura N°3. Procedimiento general de síntesis a partir de geles de aluminosilicatos.

La composición de la mezcla de síntesis para esta primera serie, se indica en la Tabla N°6 para las experiencias realizadas. Las nuevas composiciones ensayadas se basaron en la disminución de las relaciones  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  empleadas en la síntesis de Gallardo y Mendoza (2011), con el fin de obtener la fase de la zeolita faujasita tipo X. Adicionalmente cabe destacar que no se varió la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a que sería una síntesis muy parecida a FAU1 resultante como zeolita faujasita tipo Y. De igual forma es importante destacar que se alternó el empleo de envejecimiento con la finalidad de verificar su influencia en esta serie de síntesis.

Tabla N°6. Síntesis a partir de solución Silicato de sodio de Aldrich 27% de  $\text{SiO}_2$  y Aluminato de sodio (sólido) al 48,54 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nombre	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	Tiempo envejecimiento [h]	Tiempo de Cristalización [h]
ZA-Ref	2	40	0,9	-	24	24
ZA-1	2	50	2	-	-	24
ZA-2	2	30	0,9	-	24	18
ZA-3	2	40	1,2	-	24	18
ZA-4	2	30	0,8	-	24	18
ZA-5	2,5	40	0,9	-	-	18
ZA-6	2,2	22	2,5	3,25	24	18

Se puede observar la síntesis ZA-6 la inclusión de potasio como medio alcalino y agente estructural para la formación de la zeolita X (Gómez, 2001). Además está fundamentada en las mejores relaciones de partida del antecedente de Gómez.

La siguiente serie de síntesis se realizó a partir de Sílice sólida al 99% p.  $\text{SiO}_2$  (AGROSIL) empleando Aluminato de sodio sólido al 48,54 % p.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La síntesis fue efectuada bajo el mismo procedimiento reflejado en la Figura N°3. Para esta serie consideraron como punto de partida, las síntesis FAU1 y A4 del trabajo de Gallardo y Mendoza y la ZA-2 de este trabajo. En la tabla N°7, se indican las condiciones de partida de esta serie. En ella se puede observar que la ZFAU-1 y ZFAU-2 involucran tanto la fuente de Silicio, así como, la intervención

estructural del potasio en la síntesis (Gómez, 2001). Por su parte ZA-7 y ZA-8 también involucran la fuente de Si como parámetro de estudio.

Tabla N°7. Síntesis a partir de Sílice AGROSIL al 99% y Aluminato de sodio al 48,54 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nombre	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	Tiempo envejecimiento [h]	Tiempo de Cristalización [h]
ZFAU-1	3	40	0,9	-	24	18
ZFAU-2	3	40	0,9	1,16	24	18
ZA-7	2	30	0,9	-	24	18
ZA-8	2	100	3	-	-	24
ZA-9	2	18	3	-	24	18

Para la tercera serie de síntesis, se partió de una solución de silicato de sodio producido en el país por GLASSVEN C.A. Como fuente de aluminio se empleó una solución de aluminato de sodio, preparada por disolución con calentamiento de  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (sólido) de Aldrich con solución de sosa cáustica de PEQUIVEN. La solución de aluminato de sodio resultante posee la siguiente composición: 6,54% p.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 18,78% p.  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 74,71% p.  $\text{H}_2\text{O}$ . El silicato de sodio GLASSVEN, tiene una composición similar al silicato de sodio de Aldrich, por lo tanto se esperan resultados similares para las experiencias con estos dos materiales. La Tabla N°8 contiene las síntesis realizadas a partir de estos reactivos.

Tabla N°8. Condiciones de síntesis a partir de Silicato de sodio GLASSVEN y una solución de aluminato de sodio al 6,54%.

Nombre	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	Tiempo envejecimiento [h]	Tiempo de Cristalización [h]
ZA-10	2	100	3	-	-	24
ZFAU-3	12	40	1,8	-	24	18
ZFAU-4	12	40	0,7	-	24	18
ZFAU-5	12	103	0,7	1,8	24	18
ZFAU-6	4	40	1,65	-	24	20
ZFAU-7	4	40	1,65	-	-	20
ZFAU-8	4	70	1,48	2,58	24	18
ZFAU-9	4	70	1,48	2,58	-	18

### III.1.2 Cinética de la cristalización

El estudio de la cinética, se realizó a 2 zeolitas, en este caso las zeolitas sintetizadas bajo el nombre de ZA-10 y ZFAU-7, representantes de los dos tipos de zeolitas de este trabajo. Las síntesis fueron realizadas a partir de la solución de silicato de sodio de GLASSVEN. Para este estudio se fijaron los tiempos de cristalización indicados en la Tabla N°9

Tabla N°9. Tiempos de estudio cinético de las zeolitas seleccionadas.

Nombre	Tiempo de estudio de cristalización
ZA-10	4h, 8h, 15h y 24h
ZFAU-7	4h, 8h y 24h

Los parámetros observados en cada punto fueron la cristalinidad relativa y la pureza de la fase. La cristalinidad relativa fue determinada basado en los picos señalados en la Figura N°6 para cada zeolita. El promedio de la intensidad relativa de estos picos, en el patrón de DRX resultante de cada punto de la cristalización, arrojó el parámetro de cristalinidad relativa, donde el mayor representó el 100%. Por su parte, la pureza de la fase cristalina se evaluó también a partir de los diagramas de DRX resultantes, donde una fase de alta pureza fue aquella libre de líneas de otras fases cristalinas.

### III.1.3 Síntesis de las zeolitas a partir de Caolín nacional

Para la síntesis a partir de Caolín, se tuvo disponible en el laboratorio un caolín originario de Barquisimeto con una composición química en peso de 24,25% p.en  $Al_2O_3$ , 66,81 % p. en  $SiO_2$ , 0,65% p. en  $Na_2O$  y 1,5 % p. en  $KOH$ . Se consideraron las siguientes premisas:

- El caolín fue sometido a un tratamiento térmico de calcinación para la generar la transformación en metacaolín de mayor actividad (Breck, 1974).
- La temperatura seleccionada para la calcinación fue de 850 °C considerando los parámetros de trabajo de los antecedentes, de al menos superior a 500 °C (Breck, 1974) hasta un máximo aproximado de 925 °C (Resmini y colaboradores, 2012).

- El tiempo fue de 4 horas de calcinación para generar la formación de metacaolín, fundamentado en la información reflejada en los antecedentes, tiempo de al menos 1 hora (Chandrasekhar y Pramada, 2004), hasta un máximo aproximado de 12 horas de calcinación (Mostafa y Youssef, 2011).
- Se empleó condiciones de síntesis de basadas en el trabajo de Gallardo y Mendoza del 2011, como primer parámetro de evaluar la potencialidad del caolín para zeolitas de baja relación Si/Al. Todas las síntesis fueron sometidas a envejecimiento con agitación, debido a la naturaleza menos soluble de la arcilla.
- El tiempo de síntesis fue superior al referencial para garantizar una mayor cristalización.

En la Tabla N°10 se indican las condiciones de síntesis para las experiencias a partir de caolín calcinado, aclarando que las diferencias con las relaciones de referencia, son a razón de los otros componentes que trae el caolín.

Tabla N°10. Síntesis a partir de la calcinación de caolín nacional.

Nombre	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) /SiO <sub>2</sub>	Tiempo envejecimiento [h]	Tiempo de Cristalización [h]
ZCAO-1	3	40	0,9	0,92	24	24
ZCAO-2	4	66,6	0,4	0,41	24	48
ZCAO-3	2	100	3	3,03	24	38

El procedimiento fue muy similar al empleado en las síntesis con geles de aluminosilicato, esquematizado en la Figura N°4. Las mismas condiciones de temperatura para la síntesis con geles de aluminosilicato en relación a cristalización y secado fueron empleadas también en estas experiencias. Así mismo, el tiempo de mezclado, envejecimiento y secado.

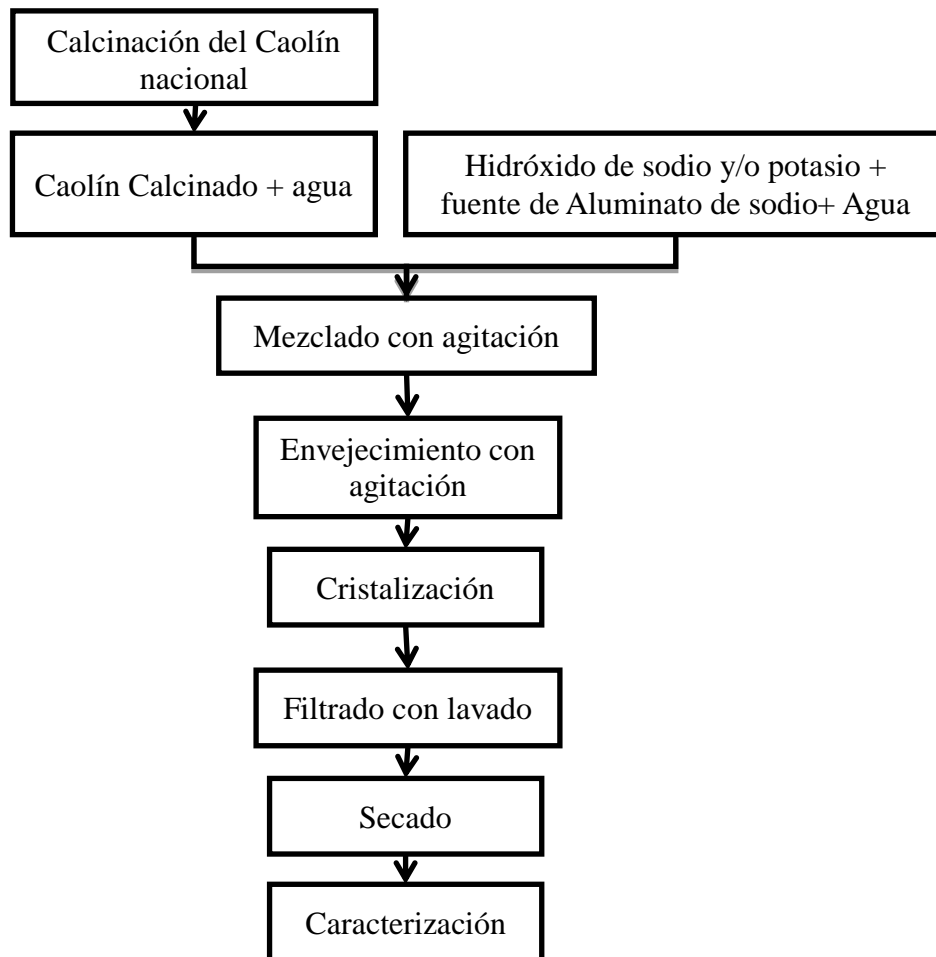


Figura N°4. Procedimiento realizado para la síntesis a partir de Caolín.

### III.2 Caracterización de las zeolitas

Las zeolitas sintetizadas fueron caracterizadas bajo un orden específico. Este orden se debe principalmente al acceso del equipo relacionado y al interés de profundizar las características de hallazgos relacionados a los objetivos. Las técnicas de caracterización fueron Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Área específica (AE) y Termogravimetría (TG). La prioridad y el orden de los análisis se explican en la Figura N°5, donde se muestra como el análisis principal DRX, se emplea para la identificación de la fase sintetizada.

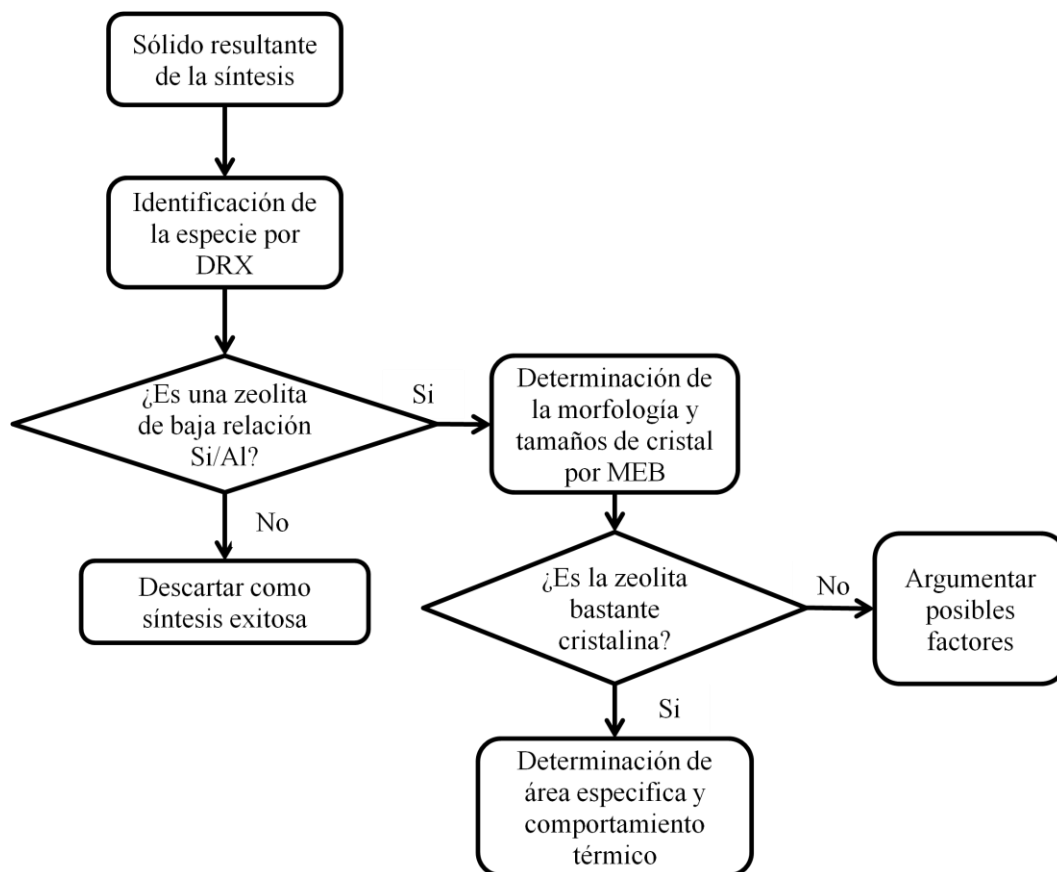


Figura N°5. Protocolo de caracterización para las síntesis realizadas.

### III.2.1. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX), aporta conocimientos sobre la ordenación y espaciado de los átomos de los materiales cristalinos y es por ello que proporciona la identificación cualitativa de estos compuestos. La muestra sometida a análisis deberá ser un polvo fino homogéneo, la cual es atravesada por un haz de rayos X. Los cristales que conforman la muestra están orientados en diversas direcciones, la distancia interplanar se determina a partir de la Ley de Bragg indicada en la ecuación (1)(Skoog, 2001).

— (Ecuación 1)

Donde:

$d_{hkl}$ : Distancia entre los planos de reflexión (Å)

$\gamma$ : Longitud de onda de radiación de rayos X (Å).

$\theta$ : Ángulo correspondiente a la línea de difracción de los índices h, l, k.

La identificación cualitativa se realizó por medio de comparación con patrones de DRX de las zeolitas patentadas recopiladas en un atlas (Treacy y Higgins, 2001).

Adicionalmente, a partir del patrón de DRX también puede determinarse el parámetro de celda de la zeolita (Treacy y Higgins, 2001), a partir de la ecuación (2). Se requirieron de al menos cinco picos, para calcular el parámetro de celda ( de cada uno mediante la ecuación (2) y luego obtener un valor promedio.

(Ecuación 2)

Donde:

h,k,l: Índices de Miller (adim.)

Es importante aclarar que los índices de Miller de la ecuación (2) corresponden a cada línea de difracción (Van Bekkum, 2001). Las zeolitas cúbicas solo poseen un parámetro de celda, como es en el caso de las zeolita A y Faujasitas (Giannetto, 1990). En la Figura N°6 se muestran los patrones de DRX típicos de las zeolitas A y FAU, ubicando los índices de Miller de las líneas de difracción usadas para el cálculo del parámetro de celda (líneas marcadas con un paréntesis en la parte superior).

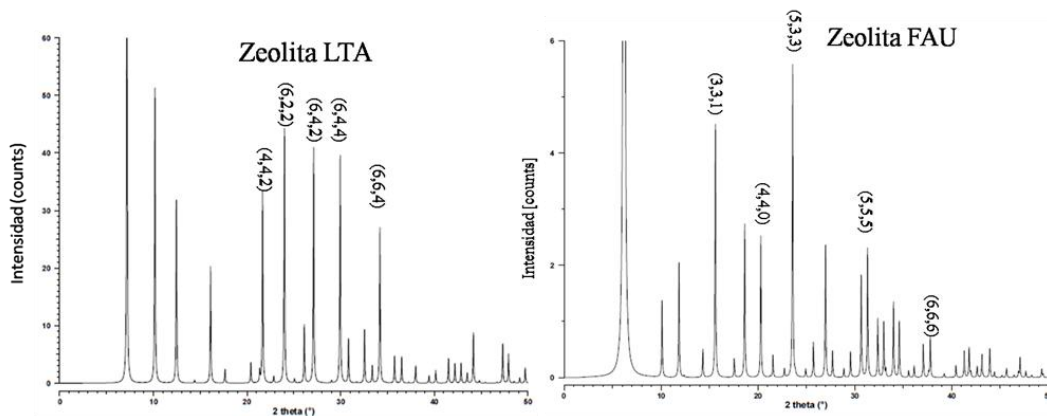


Figura N°6. Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada y FAU (Treacy y Higgins, 2001).

Los equipos empleados para este análisis fueron el difractómetro Siemens, modelo D5005 ubicado en el IVIC, el difractómetro Philips, modelo PW 1840 ubicado en el IUT y un tercer difractómetro Philips, modelo PW 1130-00 ubicado en INTEVEP todos equipados con lámparas de cobre. El barrido de análisis fue de  $6\theta$  hasta  $50^\circ 2\theta$ . Obsérvese la Figura N°6 que en ambos diagramas de difracción de rayos X las ordenadas la intensidad relativa y en las abscisas la ubicación del barrido de rayos X.

### **III.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido**

La técnica tuvo como finalidad la caracterización de la superficie de la zeolita sintetizada. Las muestras sólidas son barridas mediante un rastreo programado con un haz muy fino de electrones. Se realiza en línea recta y luego de volver a su posición inicial es desplazado hacia abajo, esto se repite hasta barrer toda la superficie. La señal de electrones que es recibida durante este proceso es la que crea el mapa de la superficie, mediante el detector de energía que tiene provisto el microscopio electrónico, el cual, recibe las distintas señales dependientes del tipo de superficie. Las muestras de las zeolitas seleccionadas fueron cubiertas por una capa fina de oro para mejorar la conductividad del material (Skoog, 2001).

Se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi, modelo S-2400, del laboratorio de Microscopía Electrónica de la escuela de Metalúrgica de la Facultad de Ingeniería UCV, el cual, está equipado con un detector tipo EDX (energía dispersiva de rayos X) para el análisis químico.

### **III.2.3. Determinación de área específica**

El área específica de las zeolitas se determinó en un equipo marca Micromeritics Tristar 3000 ubicado en la Facultad de Ciencias de la UCV. Las muestras seleccionadas fueron pretratadas a  $250^\circ\text{C}$  para limpiar la superficie y luego sometidas a vacío para realizar la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ . El equipo determina el área específica total del sólido en  $\text{m}^2/\text{g}$ , mediante la ecuación BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Es importante destacar que para la determinación de área específica de las zeolitas A sintetizadas fue necesario realizar un intercambio iónico con cloruro de calcio

debido a que el tamaño del ion de calcio aumenta el acceso a la cavidad supercaja  $\alpha$  (Giannetto, 1990). Esto fue realizado a partir de una solución 0,25 M de  $\text{CaCl}_2$  a temperatura ambiente por 4 horas bajo agitación continua, con una relación de 12 ml de solución por gramo de zeolita.

#### **III.2.4. Análisis Termogravimétrico**

Mediante esta técnica se estudió el comportamiento térmico de las zeolitas seleccionadas. La termogravimetría bajo una atmósfera controlada, mide la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura. Para el presente caso fue orientado para determinar la capacidad de adsorción de agua de las zeolitas de baja relación Si/Al escogidas. Adicionalmente por la doble función, para el caso DTA se obtendrá información acerca de los cambios energéticos que puede tener la zeolita. El estudio fue realizado en el equipo TA instruments SDT 2000 Simultaneous DTA-TGA, ubicado en la Facultad de Ciencias de la UCV. Los análisis fueron realizados bajo corriente de  $\text{N}_2$ , aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

## CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se exponen los resultados obtenidos a partir de la metodología expuesta en el capítulo anterior. Se exponen a continuación el análisis de las síntesis.

### IV.1. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS A PARTIR DE GELES DE ALUMINOSILICATO

Los resultados de la síntesis a partir de geles se argumentarán de acuerdo al orden de síntesis. La primera serie a partir de silicato de sodio y aluminato de sodio Aldrich Chemical Company.

#### IV.1.1 Experiencias a partir de silicato de sodio de Aldrich Chemical Company.

En las Figuras N°7 a la N°13, se muestran los patrones de DRX de los sólidos sintetizados a partir de silicato de sodio marca Aldrich Chemical Company indicados en la Tabla N°6, donde las letras sobre los picos identifican las líneas más representativas de cada fase cristalina, A (zeolita A) yH (hidroxisodalita). Como se indicó en la sección de metodología experimental, en este primer bloque de síntesis se buscaba explorar el intervalo de composición con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y aplicando período de envejecimiento en algunos casos, con el fin de obtener zeolita FAU de tipo X baja relación Si/Al.

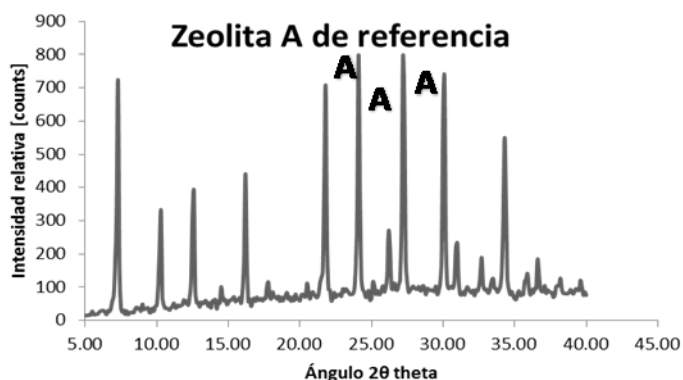


Figura N°7. Patrón de DRX de la zeolita A de referencia (A, pico característico de zeolita A).

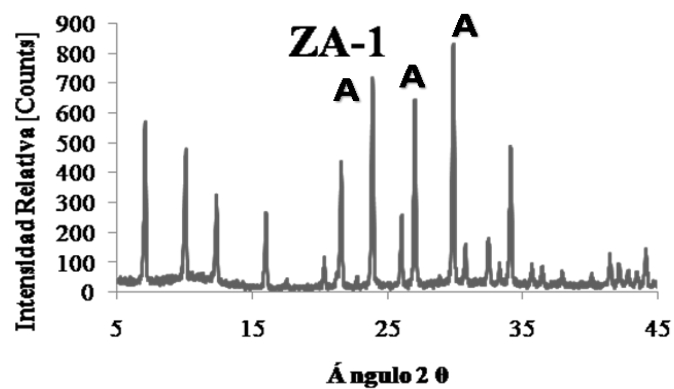


Figura N°8. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-1(A, pico característico de zeolita A).

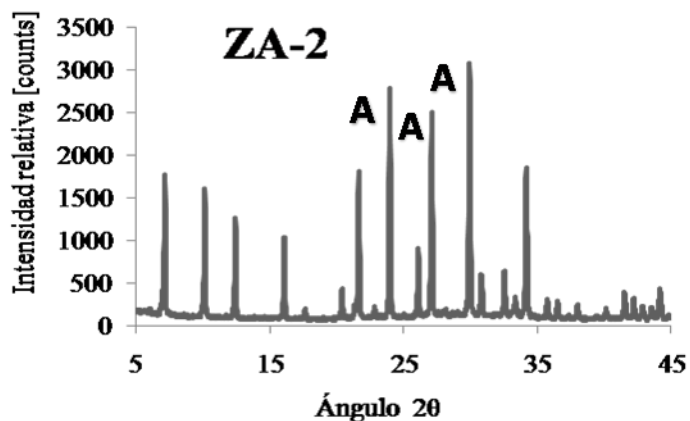


Figura N° 9. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-2 (A, pico característico de zeolita A).

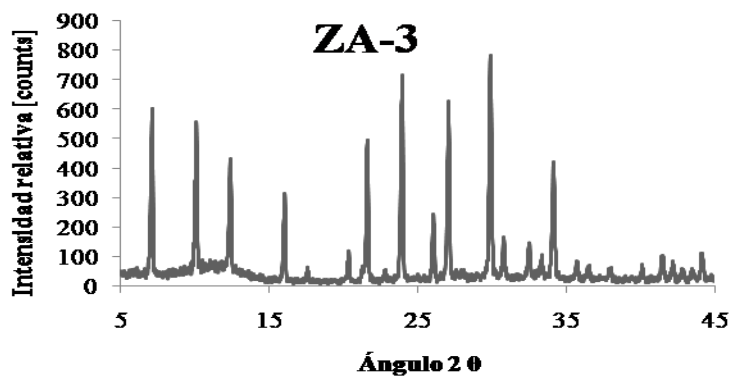


Figura N° 10. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-3 (A, pico característico de zeolita A).

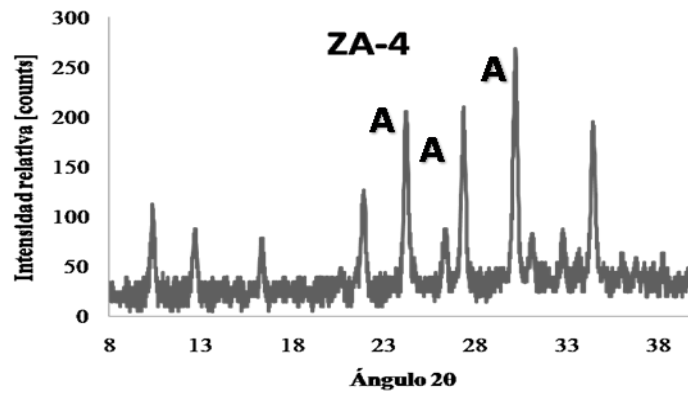


Figura N° 11. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-4 (A, pico característico de zeolita A).

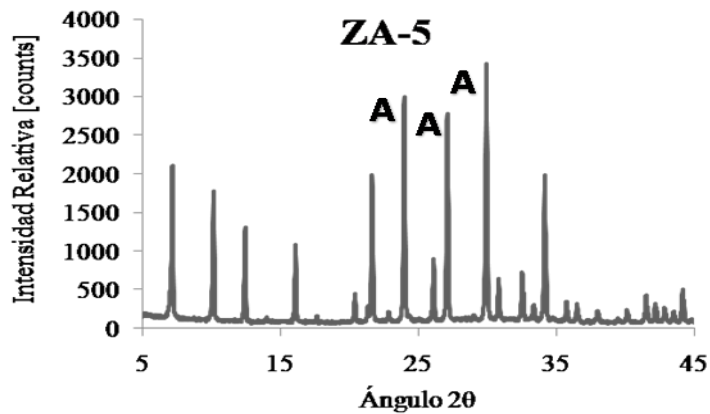


Figura N° 12. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-5 (A, pico característico de zeolita A).

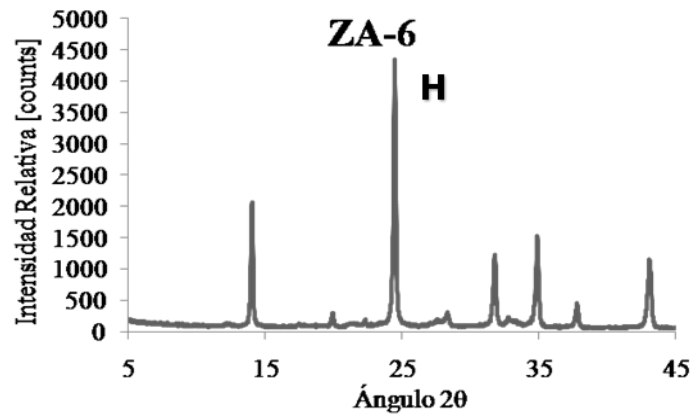


Figura N° 13. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-6 (H, pico característico de fase cristalina hidroxisodalita).

De esta primera serie basándose en los patrones de DRX, ya mostrados, y en los patrones de referencia mencionados en la sección de metodología, fue determinada cada fase cristalina de los sólidos sintetizados. Las fases resultantes obtenidas se encuentran en la Tabla N°11.

Tabla N°11. Resultados de la síntesis a partir de Silicato de Sodio al 27% de SiO<sub>2</sub> y Aluminato de Sodio al 48,54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nombre	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) /SiO <sub>2</sub>	Estructura resultante	Envejecimiento
ZA-Ref	2	40	0,9	-	Zeolita A	Si
ZA-1	2	50	2	-	Zeolita A	No
ZA-2	2	30	0,9	-	Zeolita A	Si
ZA-3	2	40	1,2	-	Zeolita A	Si
ZA-4	2	30	0,8	-	Zeolita A	Si
ZA-5	2,5	40	0,9	-	Zeolita A	No
ZA-6	2,2	22	2,5	3,25	Hidroxisodalita	Si

A partir de los resultados de esta primera serie, se desprenden las siguientes observaciones:

- La disminución de las relaciones Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O en relación a las usadas por Gallardo y Mendoza (2011), manteniendo la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alrededor de 2, conduce a la formación de la zeolita A, tal como es ilustrado por las muestras ZA-1 a ZA-6.
- Un aspecto importante a considerar es la disminución de la relación H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O a 50 (muestra ZA-1), permite la formación de zeolita A sin contaminación con FAU, ya que, en el trabajo de Gallardo y Mendoza (2011) con una relación H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O de 100 se obtenía una zeolita A contaminada con FAU. Reduciendo la relación H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O a 30, se sigue obteniendo zeolita A pura para una menor relación Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> (muestra ZA-2).

- El envejecimiento del gel de síntesis, no afecta el resultado de la experiencia. ZA-5 y ZA-Ref sin y con envejecimiento respectivamente dan zeolita A.
- La inclusión de  $K^+$  en la mezcla de síntesis (muestra ZA-6), conduce a la formación de hidroxisodalita.

#### IV.1.2 Experiencias a partir de sílice sólida.

Las siguientes síntesis a analizar fueron las realizadas a partir de sílice AGROSIL. Las Figuras de la N°13 a la N°18, corresponden a los patrones de DRX de los sólidos preparados con sílice en polvo, bajo las condiciones de síntesis señaladas en la Tabla N°7.

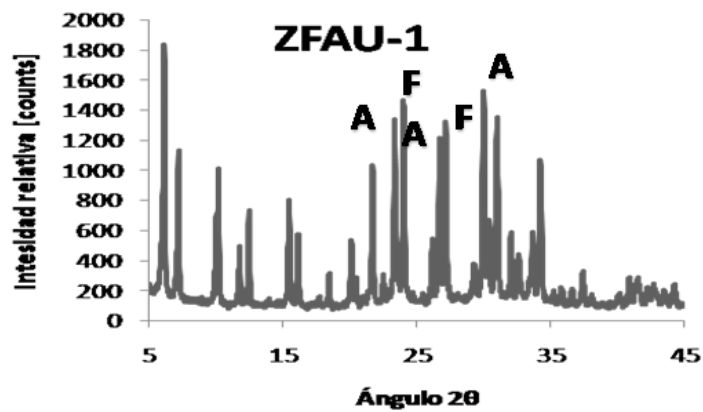


Figura N° 14. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-1(A, pico característico de zeolita A y F, pico característico de zeolita faujasita).

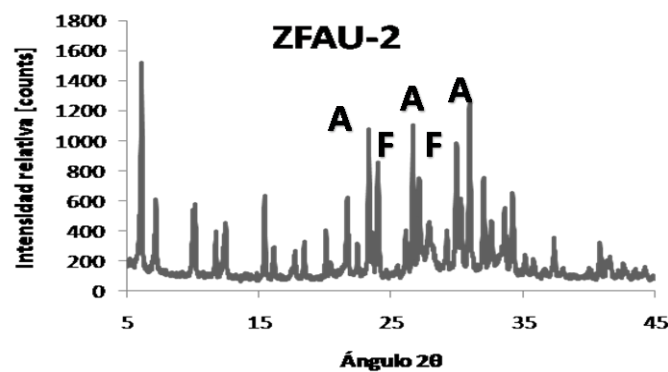


Figura N° 15. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-2 (A, pico característico de zeolita A y F, pico característico de zeolita faujasita).

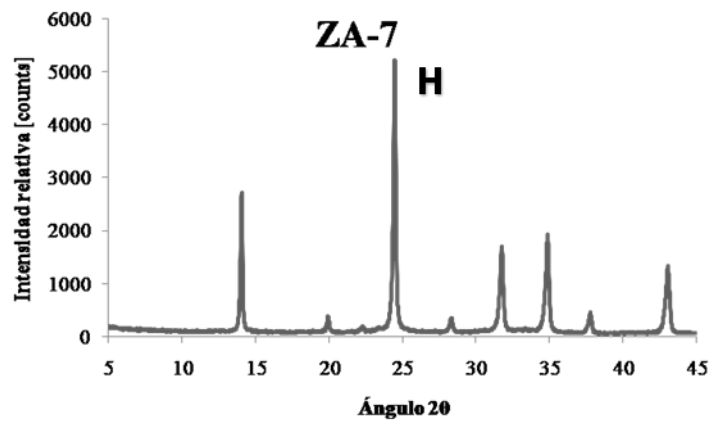


Figura N° 16. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-7 (H, pico característico de fase cristalina hidroxisodalita).

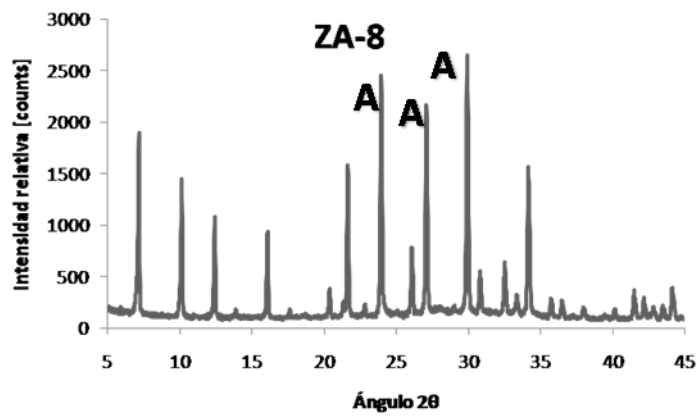


Figura N° 17. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-8 (A, pico característico de zeolita A).

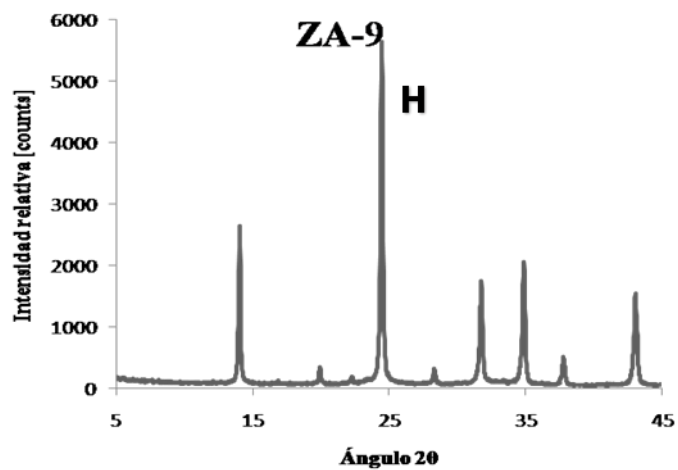


Figura N° 18. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-9 (H, pico característico de fase cristalina hidroxisodalita)

De igual forma que para la primera serie, para los patrones de esta serie se emplearon los patrones de DRX reportados de zeolitas, para determinar las fases cristalinas de los sólidos sintetizados. Las fases resultantes obtenidas se encuentran en la Tabla N°12.

Tabla N°12. Resultados de síntesis partir de Sílice AGROSIL al 99% de SiO<sub>2</sub>y Aluminato de Sodio al 48,54 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nombre	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) /SiO <sub>2</sub>	Estructura resultante	Envejecimiento
ZFAU-1	3	40	0,9	-	Mezcla Faujasita y A	Si
ZFAU-2	3	40	0,9	1,16	Mezcla Faujasita y A	Si
ZA-7	2	30	0,9	-	Hidroxisodalita	Si
ZA-8	2	100	3	-	Zeolita A	No
ZA-9	2	18	3	-	Hidroxisodalita	Si

Para este grupo de síntesis, se derivan las siguientes observaciones:

- Con la síntesis de ZFAU-1, se intentó reproducir la zeolita FAU1 obtenida por Gallardo y Mendoza (2011). La diferencia en el resultado de la síntesis: mezcla de A+FAU en el presente trabajo (patrón mostrado en Figura N° 14) y FAU1 en el trabajo de referencia, puede ser debido a las diferentes reactividades de las fuentes de silicio empleadas, en las condiciones de síntesis establecidas. Vale recordar que en el trabajo de referencia, se usó una solución de sodio de Aldrich Chemical Company y la muestra ZFAU-1, fue obtenida a partir de sílice sólida. La inclusión de K en el gel de síntesis de ZFAU-1 para obtener ZFAU-2 no modifica el resultado de la síntesis, obteniendo igualmente una mezcla de zeolitas A+FAU.
- La diferencia de las fuentes de silicio usadas, también puede ser involucrada para explicar las diferentes fases obtenidas en las muestras ZA-2 (zeolita A) y ZA-7 (hidroxisodalita), para las cuales se emplearon

iguales condiciones de síntesis. La muestra ZA-2 fue sintetizada a partir de la solución de silicato de sodio y la muestra ZA-7 a partir de sílice sólida.

- La síntesis de ZA-8 produjo zeolita A, al igual que la muestra A4 reportada por Gallardo y Mendoza (2011), a pesar de ser muestras sintetizadas con diferentes fuentes de silicio. En este caso la igualdad de los resultados pueden explicarse en base a la composición de la mezcla de partida, con alta alcalinidad y dilución ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 3 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  de 100), lo cual, permite una reactividad similar para ambos materiales, debido probablemente a una mayor solubilidad de la sílice en polvo, bajo estas condiciones.
- Las condiciones de síntesis de la zeolita ZA-9 (patrón mostrado en Figura N° 18) de baja dilución y alta alcalinidad, conducen a la formación de hidroxisodalita.
- El envejecimiento en esta serie de síntesis no puede considerarse un parámetro determinante, debido a que no fue posible en al menos todas las síntesis lograr las fases de interés y evaluar su influencia.

#### **IV.1.3 Experiencias a partir de silicato de GLASSVEN.**

La tercera serie del estudio de síntesis a partir de geles de aluminosilicatos, como se mencionó en la metodología empleó una fuente de silicio nacional, las experiencias de síntesis con la solución de silicato de sodio GLASSVEN (Tabla N°13), se iniciaron con la muestra ZA-10. El objetivo de esta síntesis fue reproducir la muestra A4 del trabajo de Gallardo y Mendoza (2011). En las Figuras N°19 a la N°26 se muestran los patrones de DRX resultantes de esta serie de síntesis.

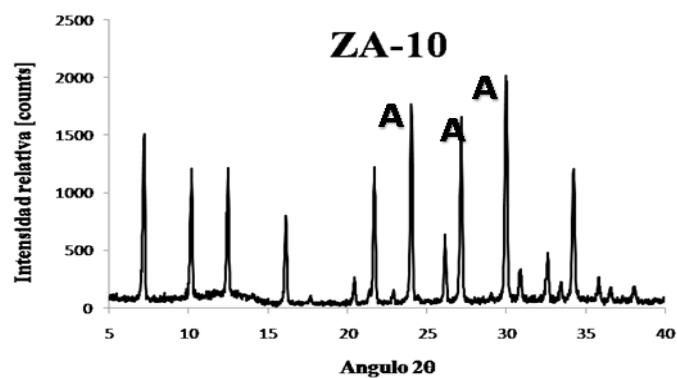


Figura N° 19. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZA-10 (A, pico característico de zeolita A).

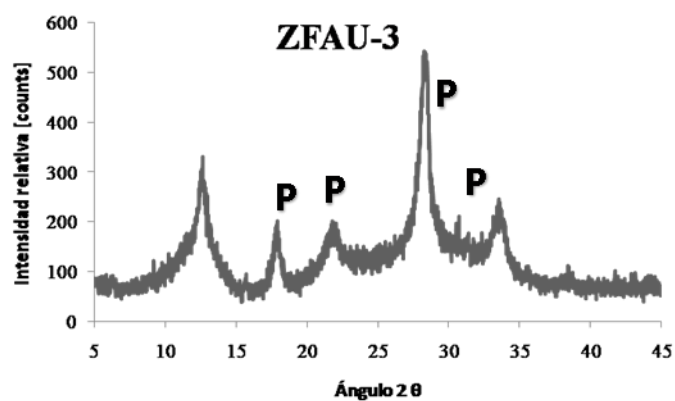


Figura N° 20. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-3 (P, pico característico de zeolita P).

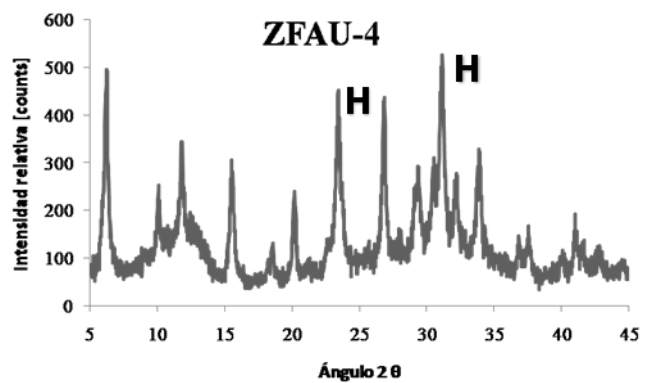


Figura N° 21. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-4 (H, pico característico de fase cristalina hidroxisodalita).

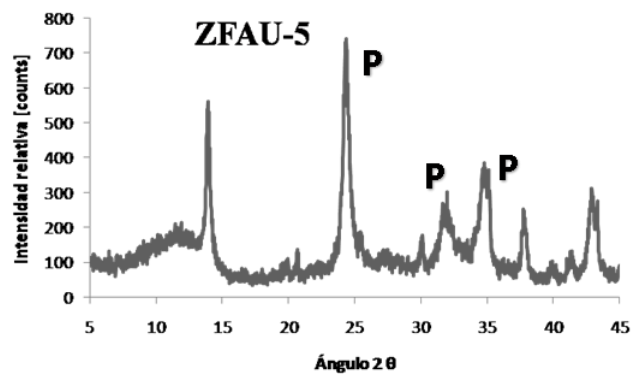


Figura N° 22. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-5 (P, pico característico de zeolita P).

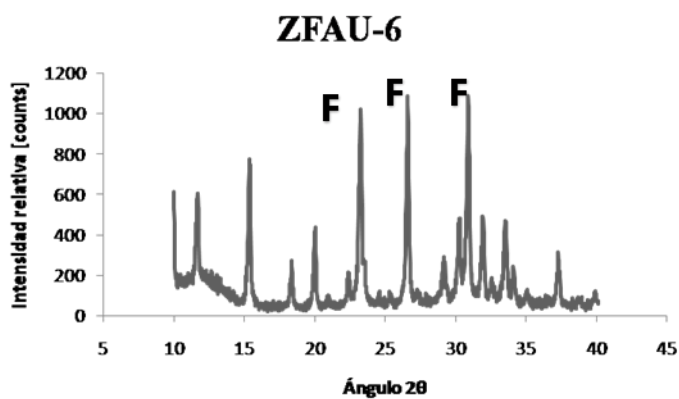


Figura N° 23. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-6 (F, pico característico de zeolita faujasita).

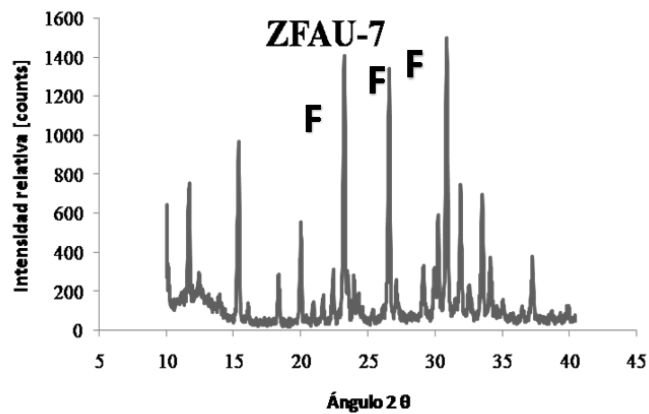


Figura N° 24. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-7 (F, pico característico de zeolita faujasita).

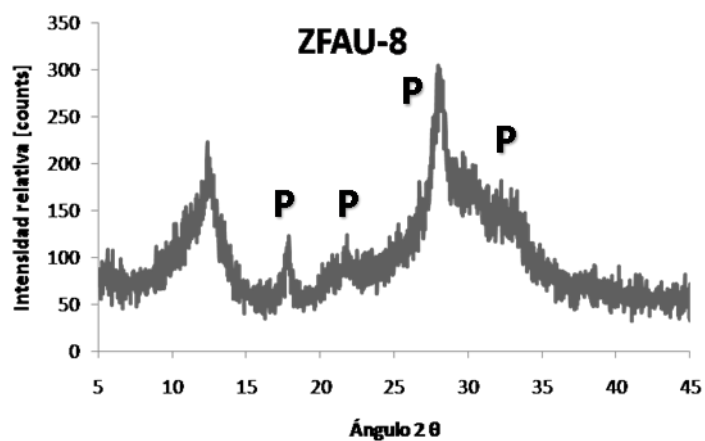


Figura N° 25. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-8 (P, pico característico de zeolita P).

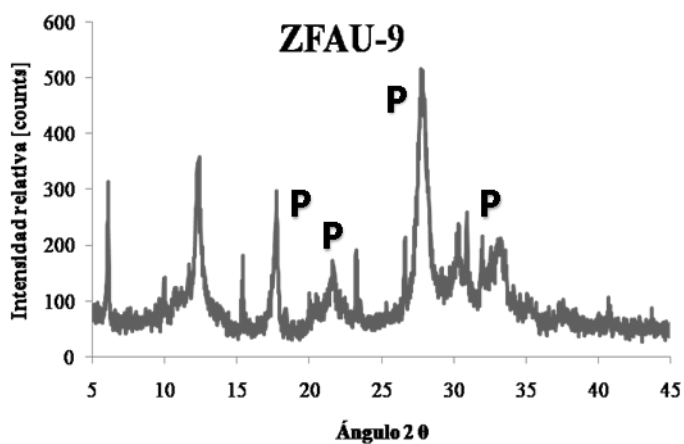


Figura N° 26. Patrón de DRX resultante de la síntesis ZFAU-9 P, pico característico de zeolita P).

De igual forma que para esta serie, se emplearon los patrones de DRX reportados de zeolitas, para determinar las fases cristalinas de los sólidos sintetizados. Las fases resultantes obtenidas se encuentran en la Tabla N°13, en los resultados de esta serie se pueden observar distintas fases cristalinas a las obtenidas en las serie de síntesis previas.

Tabla N°13. Resultados de síntesis a partir de silicato de sodio neutro GLASSVEN al 27,16%p. de SiO<sub>2</sub> y una solución de aluminato de sodio al 6,54% p.

Nombre	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) /SiO <sub>2</sub>	Estructura resultante	Envejecimiento
ZA-10	2	100	3	-	Zeolita A	No
ZFAU-3	12	40	1,8	-	Zeolita P	Si
ZFAU-4	12	40	0,7	-	Hidroxisodalita	Si
ZFAU-5	12	103	0,7	1,8	Zeolita P	Si
ZFAU-6	4	40	1,65	-	Zeolita X	Si
ZFAU-7	4	40	1,65	-	Zeolita X	No
ZFAU-8	4	70	1,48	2,58	Zeolita P	Si
ZFAU-9	4	70	1,48	2,58	Zeolita P	No

A partir de este bloque de experiencias se puede observar lo siguiente:

- Efectivamente bajo las condiciones de síntesis de ZA-10 de alta alcalinidad y dilución, se logró obtener zeolita A (patrón de DRX de la Figura N°19), al igual que en el trabajo anterior (A4) y con la sílice sólida en el presente trabajo (muestra ZA-8). De estos resultados se puede decir que bajo las condiciones de síntesis empleadas, no influye la fuente de silicio de partida.
- Las condiciones de trabajo de síntesis de ZFAU-3 fueron fijadas a fin de reproducir la síntesis de la muestra FAU 3 reportada por Gallardo y Mendoza (2011), como zeolita tipo Y. En el presente trabajo bajo iguales condiciones de síntesis se obtuvo zeolita P (patrón de DRX de la Figura N°20), luego una disminución de la relación Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> hasta 0,7 conduce a la formación de hidroxisodalita, de acuerdo al patrón mostrado en la Figura N°21, correspondiente a la muestra ZFAU-4. La inclusión de K<sup>+</sup> en

el gel de síntesis para la muestra ZFAU-5 produce zeolita P, como se muestra en el patrón de DRX en la Figura N°22. La falta de reproducibilidad de las síntesis puede atribuirse al uso de diferentes tipos de fuentes de silicio, para la composición de mezclas de partida empleadas.

- Vale notar que las condiciones de FAU 1 del trabajo de Gallardo y Mendoza (2011), no pudieron ser reproducidas usando las soluciones de silicato y aluminato de sodio, ya que, el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  proveniente de las dos soluciones, es tal que la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  resultante para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3 es mayor a 0,9. Tomando el contenido total de  $\text{Na}_2\text{O}$  de las dos soluciones de partida, la mínima relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que se puede usar es igual a 4, lo cual, produce una relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  igual a 1,65, sin requerir uso adicional de  $\text{NaOH}$ . De este modo se fijaron las condiciones de síntesis para ZFAU-6, obteniendo un sólido con un patrón de DRX típico de zeolita faujasita (Figura N° 23).
- En la síntesis de la mezcla de partida de ZFAU-6 fue sometida a 24 horas de envejecimiento a temperatura ambiente, tal como es recomendado en la bibliografía para las zeolitas faujasitas (Giannetto, 1990). Sin embargo, a fin de evaluar el efecto del envejecimiento, bajo las condiciones de síntesis del presente trabajo, se realizó la síntesis de la muestra ZFAU-7, bajo la misma composición que ZFAU-6, pero omitiendo el envejecimiento. El resultado de esta síntesis sin envejecimiento fue una zeolita tipo faujasita, con el patrón mostrado en la Figura N° 24. Este resultado indica, que con los materiales de partida empleados y las condiciones de síntesis establecidas, el periodo de envejecimiento no influye en la fase sólida que cristaliza.
- Finalmente la composición de la mezcla de partida de las muestras ZFAU-6 y ZFAU-7, fue variada incluyendo  $\text{K}^+$  manteniendo el resto de las

condiciones, para obtener las muestras ZFAU-8 y ZFAU-9. Los patrones de DRX de estos sólidos, mostrados en las Figuras N° 25 y 26, indican la formación de zeolita P.

- Los resultados de este bloque de experiencias, demuestran la factibilidad de obtener zeolitas tipo A y FAU, a partir de materiales disponibles en el país, como el silicato de sodio de GLASSVEN y la sosa cáustica de PEQUIVEN. La fuente de aluminio usada en el presente trabajo, es esta serie, fue hidróxido de aluminio hidratado, el cual puede ser sustituido por hidróxido de aluminio equivalente producido por BAUXILUM, para así completar el empleo de materiales de partida nacionales. No fue posible contactar a la empresa para el suministro de este compuesto. Sin embargo, se esperarían resultados similares a los del presente trabajo, empleando el hidróxido de aluminio nacional, ya que, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía, la fuente de aluminio tiene menor influencia en la síntesis de zeolitas (Giannetto, 1990).

Combinando los resultados de las experiencias de síntesis realizadas, con las dos soluciones de silicato de sodio, se puede decir que las zeolitas A y FAU se obtienen bajo condiciones de síntesis similares, que difieren fundamentalmente en la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la mezcla de partida. Esta observación, puede ser ilustrada a partir de las muestras ZA-3 y ZFAU-6, cuya mezcla de síntesis difiere de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con las relaciones  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  con valores muy similares. Este resultado está de acuerdo con lo reportado en la bibliografía (Giannetto, 1990), referente al efecto sobre la composición estructural de la zeolita, de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la mezcla de partida.

#### **IV. 2. EVALUACIÓN DE CINÉTICA DE LA CRISTALIZACIÓN**

Se seleccionaron las zeolitas ZA-10 y ZFAU-7, para estudiar la cinética de cristalización en las condiciones de síntesis usadas. Ambas zeolitas fueron

obtenidas a partir de soluciones de silicato de sodio (GLASSVEN) y aluminato de sodio (con aluminato de sodio al 6,54%.p). En la sección de metodología experimental, se especifican los tiempos de cristalización que fueron empleados (Tabla N°9), para determinar la evolución en la cristalización de ambos zeolitas.

En la Figura N°27, se muestran los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en el seguimiento de la cinética de la zeolita A. Vale notar, que esta serie de sólido fueron analizados, en un mismo equipo bajo iguales condiciones, a fin de poder comparar los valores de cristalinidad. A un tiempo de 4 h, se tiene un material básicamente amorfo. Para 8 h de cristalización, las líneas de difracción de esta zeolita A están definidas, sin la presencia de líneas de otras fases cristalinas, lo cual, indica alta pureza. Este comportamiento se repite de igual forma para 15 h y 24 h. A partir de las intensidades de las líneas de difracción indicadas en la metodología, se determinó el % de cristalinidad para cada tiempo de cristalización, resultando la curva mostrada en la Figura N°28. La mayor intensidad de las líneas de DRX, se obtuvo para la muestra de 24 h de cristalización. A 8 h de cristalización se tiene zeolita A con 60% de cristalinidad. Sin embargo, es necesaria una caracterización complementaria para definir mejor sus propiedades.

La sección de la zeolita ZA-10 es debida, a que esta síntesis es reproducible con todas las fuentes de silicio. En cuanto a ZFAU-7, su selección estuvo basada en la ausencia del periodo de envejecimiento, lo cual, disminuye notablemente el tiempo necesario para su cristalización.

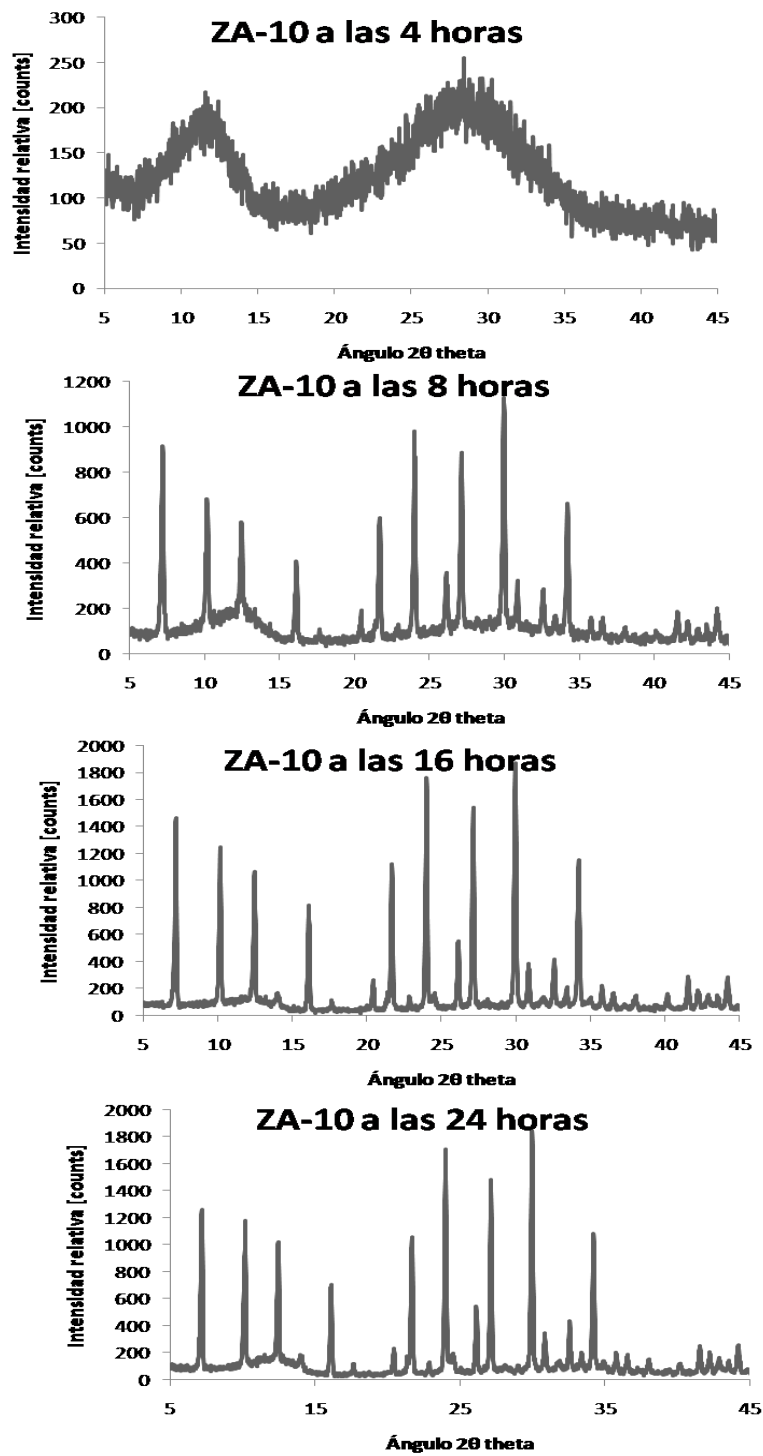


Figura N°27. Diagramas de DRX para la cinética de la zeolita tipo A en base a la síntesis ZA-10.

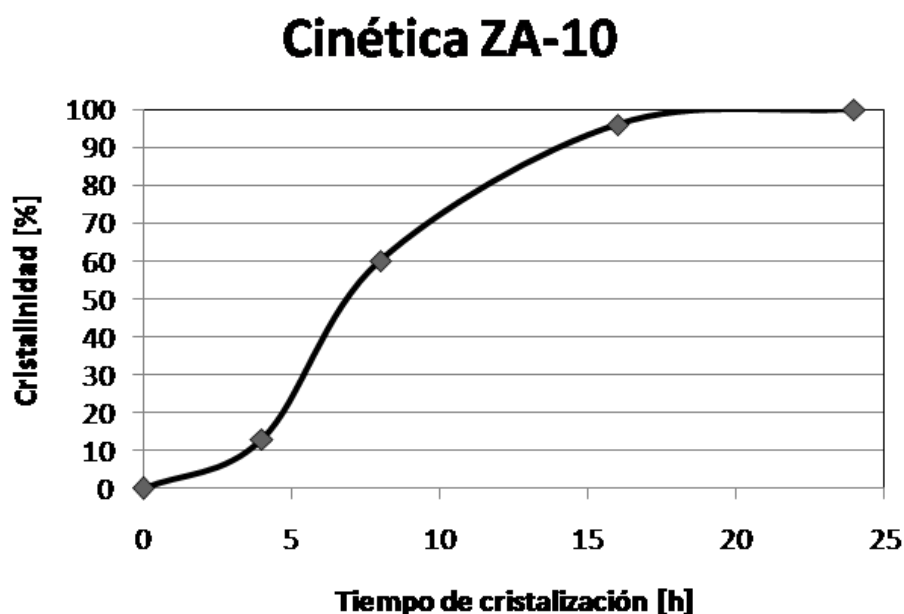


Figura N° 28. Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita ZA-10 a través del tiempo

La Figura N° 29, se presentan los patrones de DRX de los sólidos resultantes en el estudio de la cinética de la cristalización de ZFAU-7. Para 4h de cristalización, se observó las líneas de DRX bien definidas, características de la zeolita FAU, además para este tiempo, fue donde se obtuvo mayor intensidad de las líneas de DRX, comparadas con las muestras de 8 y 24 h. En la Figura N°30, se muestra la curva de cristalización de ZFAU-7, donde se puede observar un máximo de cristalinidad para 4 horas de cristalización. Este comportamiento ha sido observado en la síntesis de zeolitas y se ha atribuido a una posible redisolución del sólido en la mezcla alcalina que puede dar lugar a la formación de otras fases. Sin embargo, al menos hasta las 24 horas de cristalización no se observaron líneas de DRX de alguna otra fase cristalina.

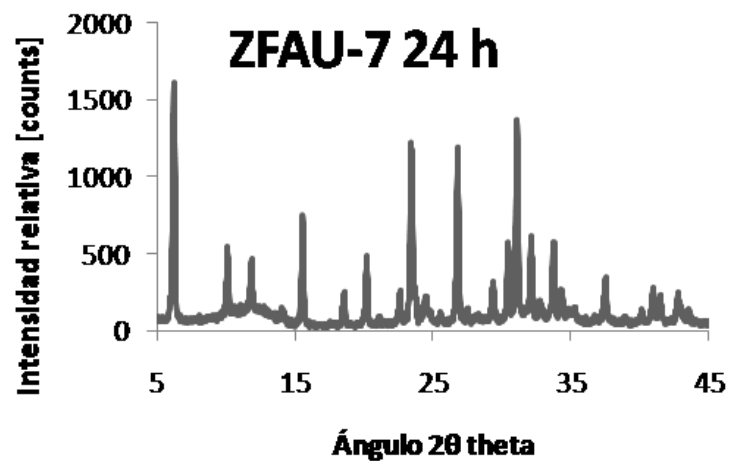
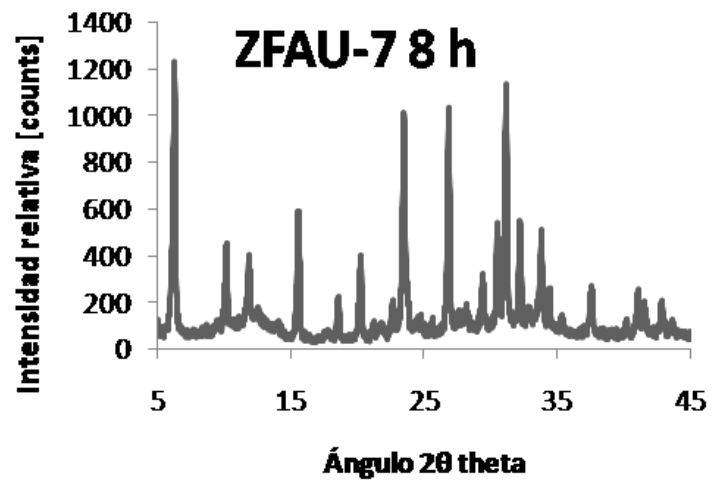
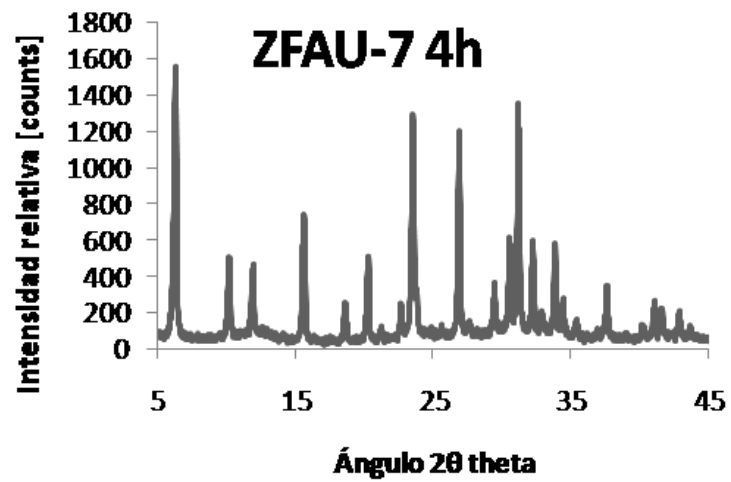


Figura N°29. Diagramas de DRX para la cinética de la zeolita tipo faujasita X en base a la síntesis ZFAU-7.

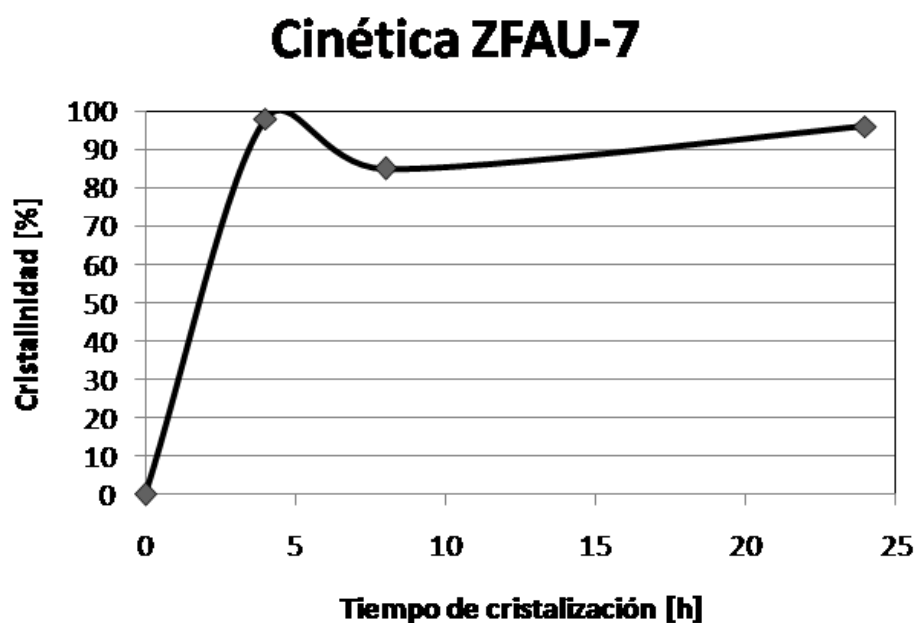


Figura N° 30. Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita ZFAU-7 a través del tiempo

#### IV. 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS

En esta sección se presentan la discusión de los resultados relacionados a las zeolitas sintetizadas de mayor interés. Se presenta en primera estancia el análisis de los resultados de microscopía electrónica de barrido, área superficial y termogravimetría.

##### IV. 3.1. Microscopía Electrónica de Barrido MEB-EDX

En esta sección, como se especificó en la metodología, se analizó la morfología de los cristales formados y el tamaño de los cristales. En la Figura N°31, se puede observar la zeolita ZA-5 sintetizada en la primera serie junto a la zeolita referencia (ZA-Ref), que tuvo por intención estudiar el efecto del envejecimiento. Se puede apreciar entre estos dos sólidos resultantes los cristales de la zeolita ZA-5 son de mayor tamaño, esto se puede observar comparando la escala de la figura 1 en relación a la 4 de Figura N°31, para la primera con menor aumento que la segunda se aprecian los cristales para ZA-5 con mayor facilidad que para ZA-Ref. Esta diferencia de tamaños de agregados cristalinos, puede se atribuida al uso del

periodo de envejecimiento. Adicionalmente para efectos del uso como adsorbentes de agua en el Gas Natural el tamaño de cristal no es crucial, si su capacidad de adsorción es adecuada.

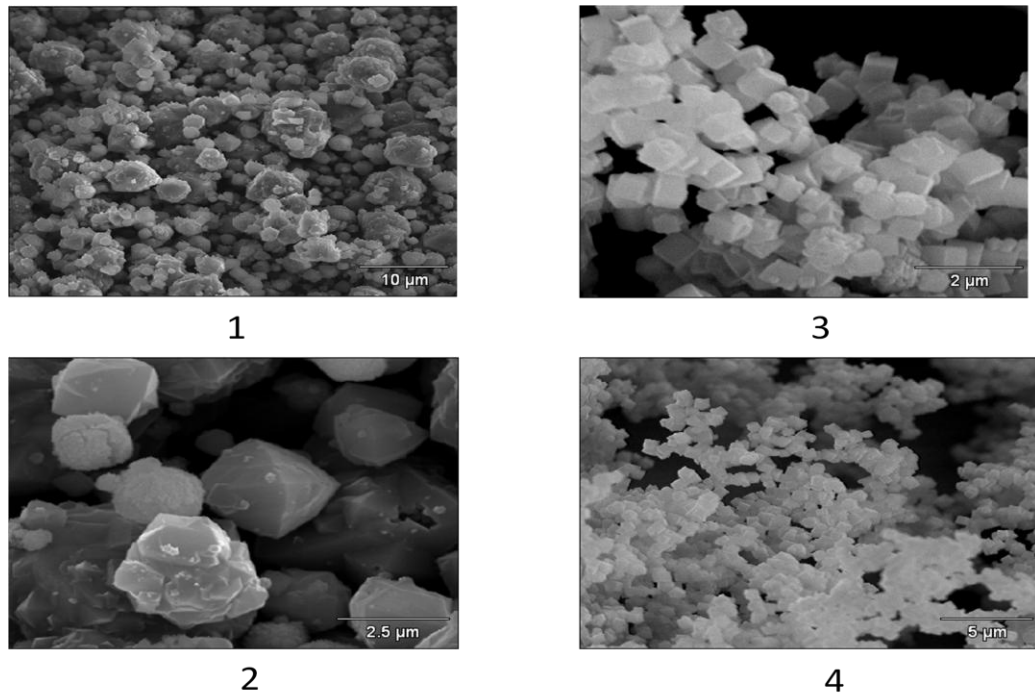


Figura N°31. Micrografías de la zeolita ZA-5 (1 y 2) y zeolita ZA-Ref (3 y 4).

Por su parte la Figura N°32 se observan las micrografías de tres zeolitas de la segunda serie sintetizada. Para las imágenes 1 y 2 de la zeolita ZFAU-1 en la Figura N°32, se puede observar que los cristales morfológicamente son una mezcla entre la típica imagen de una zeolita A y FAU (imagen 2 de la Figura N°32). En relación a las microfotografías de la ZA-8 se puede observar en ambas (3 y 4 de la Figura N°32) la morfología de cubo característica de la zeolita A. Al ver la escala de la figura de la derecha (4 de la Figura N°32) y compararla con la de misma escala de la ZA-Ref (4 de la Figura N°31) es visible que la zeolita A ZA-8 posee cristales más grandes. En cuanto a las figuras 5 y 6 de la Figura N°32, se puede apreciar la morfología característica de la fase hidroxisodalita.

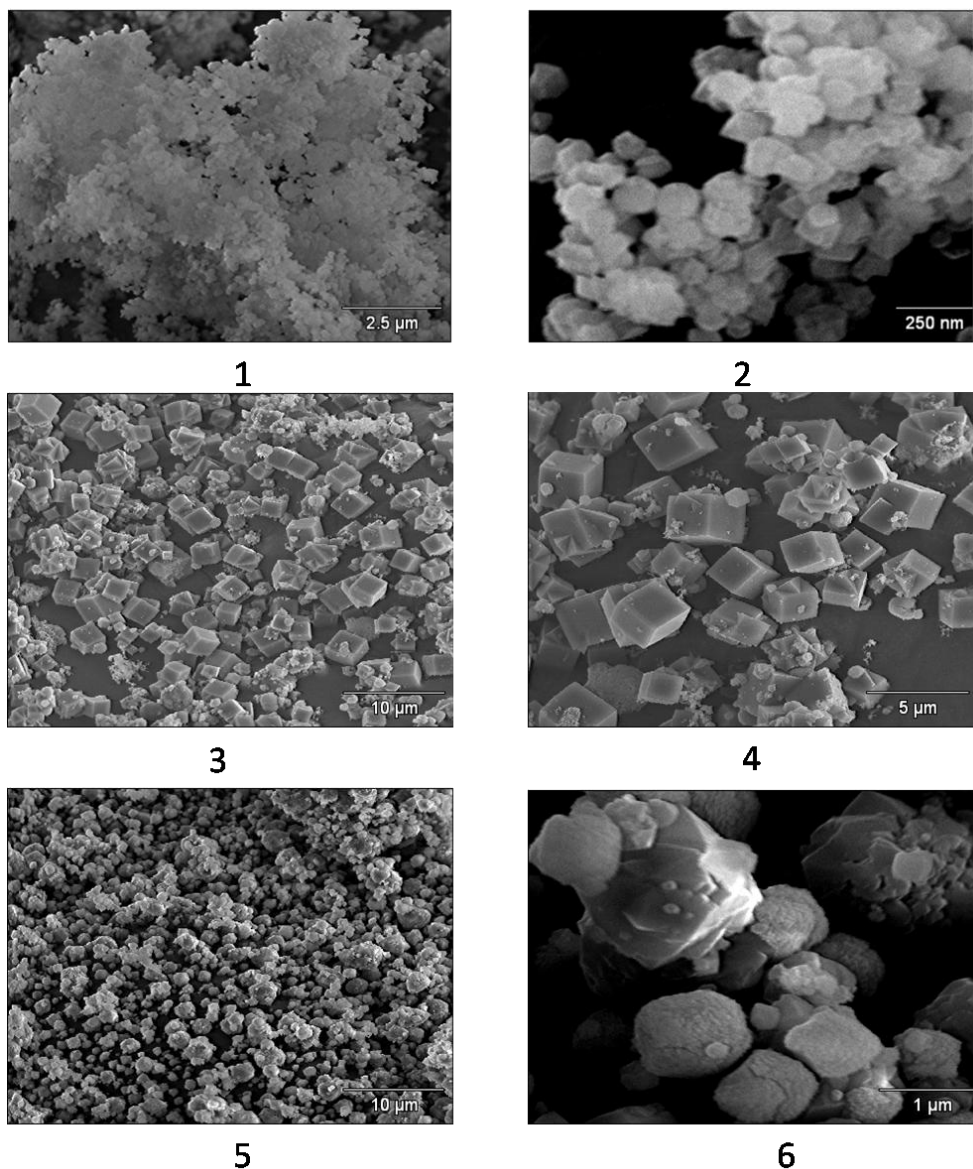
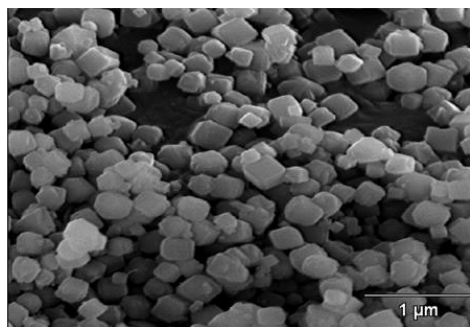
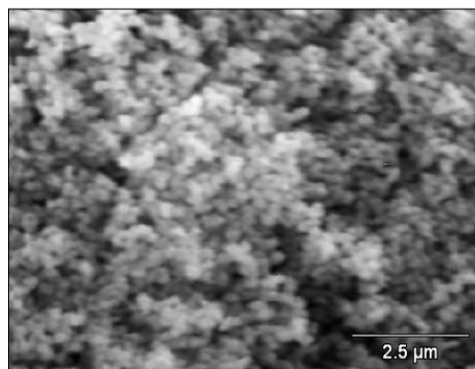


Figura N°32. Micrografías de ZFAU-1 (1 y 2), ZA-8 (3 y 4) y ZA-9 (5 y 6).

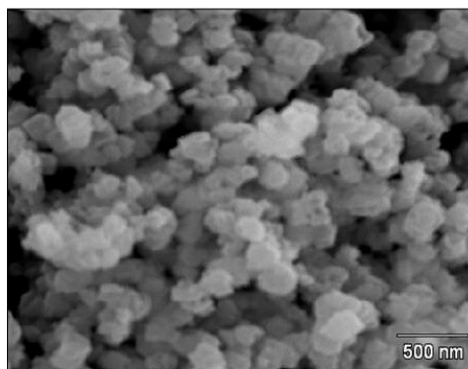
En la Figura N°33 se aprecian las micrografías de tres de los sólidos pertenecientes a la tercera serie sintetizada. Observamos para ZFAU-6 (2 y 3 de la Figura N°33) y ZFAU-7 (4 y 5 de la Figura N°33) la morfología característica de la zeolita faujasita. Entre estas dos síntesis se puede argumentar en base a las macrografías un mayor tamaño de cristal para ZFAU-7 respecto a ZFAU-6 esto puede deberse al envejecimiento. Sin embargo, a pesar de la diferencia del empleo de envejecimiento se presentan la misma morfología cristalina para ambos sólidos. Respecto a la micrografía del sólido ZA-10 (1 Figura N°33) observamos la estructura típica de la zeolita A con un tamaño de cristal similar a la ZFAU-7



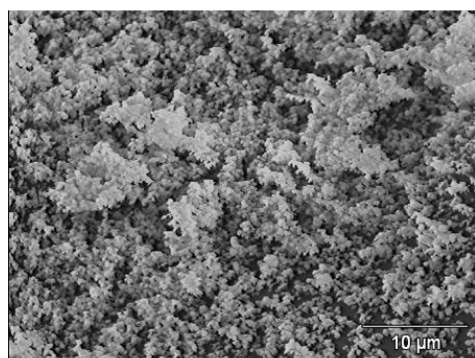
1



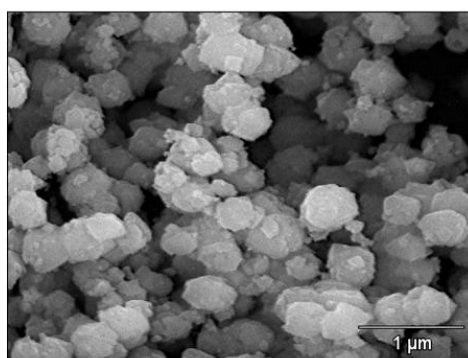
2



3



4



5

Figura N°33. Microfotografías de la zeolita ZA-10 (1), zeolita ZFAU-6 (2 y 3) y ZFAU-7 (4 y 5).

En la Figura N°34 se aprecian las micrografías de las síntesis relacionadas al estudio cinético de ZA-10. Se puede observar un crecimiento de los cristales a través del tiempo. Se corrobora el análisis presentado para los patrones de DRX de ZA-10 para 8 horas, los cristales ya están formados para este momento y presentan cristales bien definidos (3 y 4 de la Figura N°34). Por su parte 5 y 6 de la Figura N°33 muestra los cristales para ZA-10 a las 24 horas, se puede observar cristales de tamaño superior y con mayor definición.

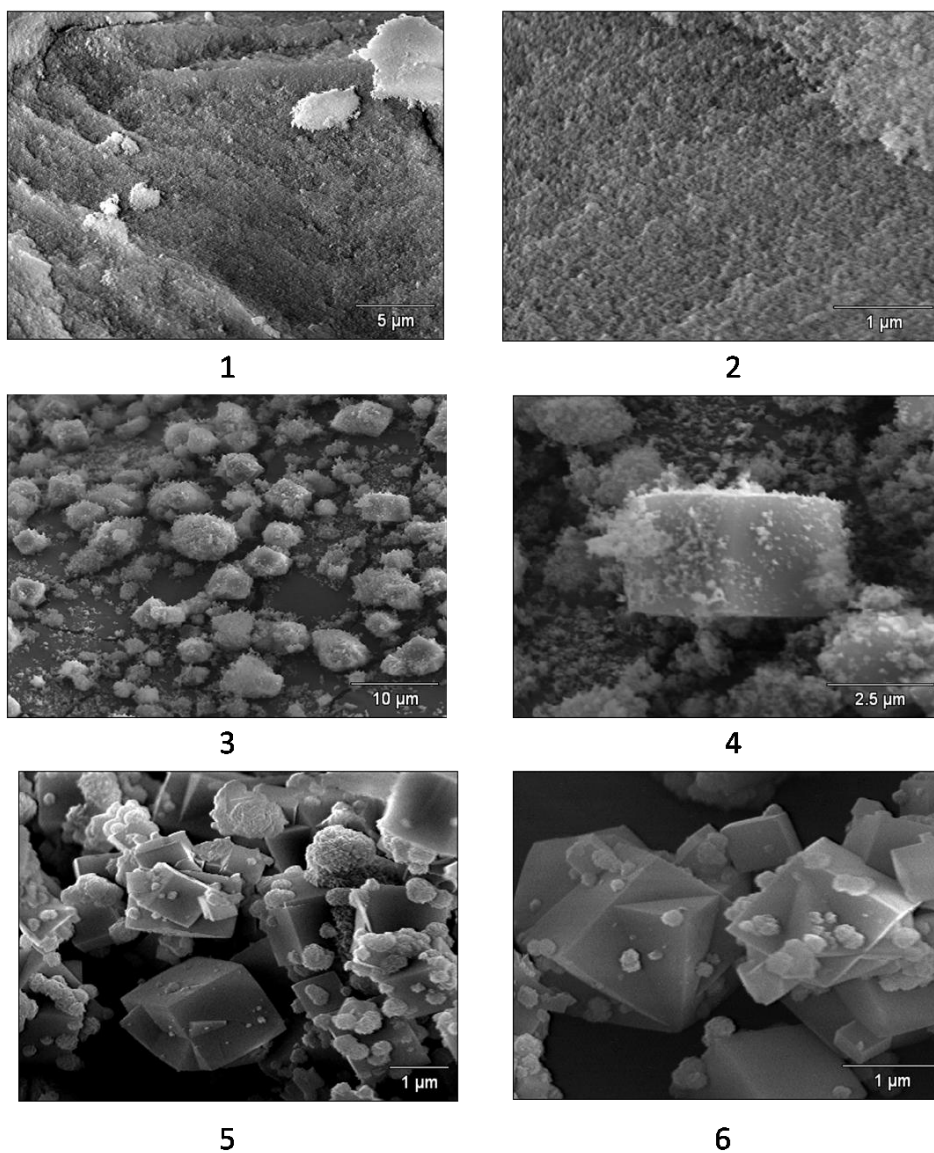


Figura N°34. Micrografías de la zeolita ZA-10 a las 4 horas (1 y 2), zeolita ZA-10 a las 8 horas (3 y 4) y ZA-10 a las 24 horas (5 y 6).

Por su parte en la Figura N°35 contiene las microfotografías de 2 instantes del estudio de la cristalización de la zeolita ZFAU-7. Se observa la morfología típica de la zeolita FAU para ambos tiempos (4 horas y 24 horas). Sin embargo se observa mayor tamaño de cristal para las 24 horas (3 y 4 de la Figura N°35).

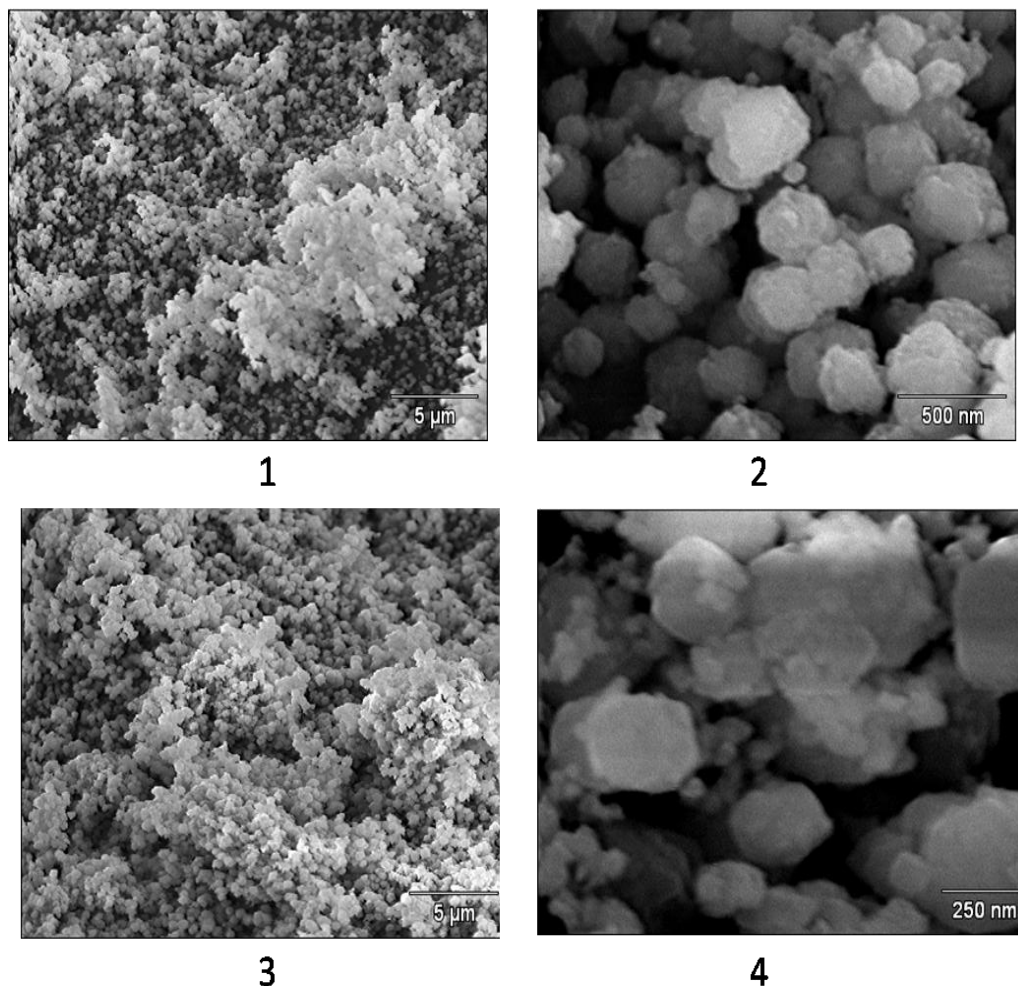


Figura N°35. Micrográficas de la zeolita ZFAU-7 a las 4 horas (1 y 2) y zeolita ZFAU-7 a las 24 horas (3 y 4).

En la Tabla N°14, se presentan los valores de la relación molar Si/Al determinada por EDX, para las zeolitas analizadas por MEB. La relación Si/Al estructural en la zeolita A es única e igual a 1. Como puede verse en la Tabla N°14, para algunas de las zeolita, ZA-10 y ZA-10 24 h, el valor de la relación Si/Al efectivamente es cercano a 1. Sin embargo, en el caso de ZA-ref, ZA-5 y ZA-10 8h, la relación Si/Al está entre 1,3 y 1,4. En estos tres últimos casos, el mayor valor de la relación Si/Al, se puede deber a un exceso de SiO<sub>2</sub> probablemente amorfo presente en el sólido final. Comparando los sólidos ZA-10 8 h y ZA-10 24 h, puede verse que la relación Si/Al decrece y tiende a 1 para el sólido de 24 h. Esto si puede interpretarse como la redisolución de la sílice amorfa presente y su incorporación a la zeolita, guardando la relación Si/Al requerida. También es

posible que en algunas síntesis, se haya empleado un ligero exceso de silicato de sodio (exceso de SiO<sub>2</sub>), en relación al aluminato presente en la mezcla.

Tabla N°14. Resultados de las síntesis seleccionadas para el análisis químico por EDX.

Serie	Nombre	Si/Al EDX
1	ZA-Ref	1,40
	ZA-5	1,32
2	ZFAU-1	1,33
	ZA-8	1,32
	ZA-9	1,10
3	ZA-10	1,14
	ZFAU-6	1,31
	ZFAU-7	1,24
Cinética Zeolita A	ZA-10 4h	1,35
	ZA-10 8h	1,30
	ZA-10 24h	1,17
Cinética Zeolita FAU	ZFAU-7 4h	1,37
	ZFAU-7 24h	1,37

#### IV. 3.2. Determinación de área específica

En la Tabla N°15, se muestran los valores de área específica según el método BET, para las zeolitas analizadas. Tal como se especificó en la metodología experimental, antes del análisis de área, las muestras son calentadas a 250 °C en corriente de N<sub>2</sub> y son pesadas antes y después del tratamiento. La diferencia de peso, se atribuye a la humedad de los sólidos, de este modo, estas medidas se pueden tomar para determinar el % de humedad, expresado como g de H<sub>2</sub>O en 100 g de sólido seco. Los valores calculados se muestran en la Tabla N°15, conjuntamente con los valores de área específica.

A partir de los datos de la Tabla N°15, podemos observar lo siguiente

- El periodo de envejecimiento para las condiciones de ZA-Ref y ZA-5, incrementa el área específica de la muestra, pero no modifica la capacidad de adsorción de agua (%humedad). Es posible que para ZA-Ref el % de

intercambio de  $\text{Ca}^+$  por  $\text{Na}^+$ , haya sido mayor, produciendo un valor mayor de área específica, típico de la zeolita A en su forma cálcica (Corona y otros, 2009)

- Las muestras sintetizadas a partir de sílice en polvo ZFAU-2 y ZA-8, poseen un menor valor de área específica, pero mantiene la capacidad de adsorción de agua. En estas muestras es probable que la presencia de sílice amorfa, lo cual, reduce el área. La fase hidroxisodalita (ZA-7), presentó bajos valores de área específica y capacidad de adsorción.
- Para la cinética de la zeolita A a un tiempo de 8h, el valor de área específica es bajo, indicando que la cristalización no es completa. Para 24 h, se tiene valores típicos de área, debido a que la cristalización fue completa. La capacidad de adsorción de agua no se modifica, al aumentar el tiempo de cristalización.
- Las zeolitas FAU, poseen valores mayores de área específica, comparados con los de la zeolita A, típico de esta estructura (Corona y otros, 2009). Además, poseen un valor mayor de %humedad, indicando mayor capacidad de adsorción de agua.

Tabla N°15. Valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y % de humedad.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	% Humedad
ZA-Ref	465	25
ZA-5	387	25
ZFAU-2	177	21
ZA-7	7	7
ZA-8	224	19
ZA-10 8h	149	23
ZA-10 24 h	460	25
ZFAU-6	597	34
ZFAU-7	600	37
ZFAU-7 4 h	586	30

#### IV. 3.3. Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial

En la Figura N°36, se muestra el termograma del sólido resultante de la síntesis ZFAU-7, el cual, representa el patrón de los resultados obtenidos. Se puede observar, Figura N°36, que a la temperatura aproximada de 100°C se observa un comportamiento exotérmico (pico superior a 0°C) característico de la pérdida de agua. Adicionalmente vale acotar que a la temperatura aproximada de 250°C ocurre la máxima pérdida de peso, la cual corresponde a la salida del agua alojada en el interior de la estructura, pese que es superior a los 100°C del punto de ebullición, se debe a que se requiere mayor temperatura para acceder a los canales internos de la estructura. En este punto se puede observar una pérdida másica superior a 18%. Es importante destacar que la pérdida de másica se estabiliza alrededor del 75%, esto puede deberse a que la zeolita haya adsorbido algo más que humedad del ambiente, por cual su capacidad de adsorción cercana a 25% es muy similar a la reportada en la Tabla N°15. Esto quiere decir, que se comprueba por ambas técnicas la capacidad aproximada de las zeolitas analizadas.

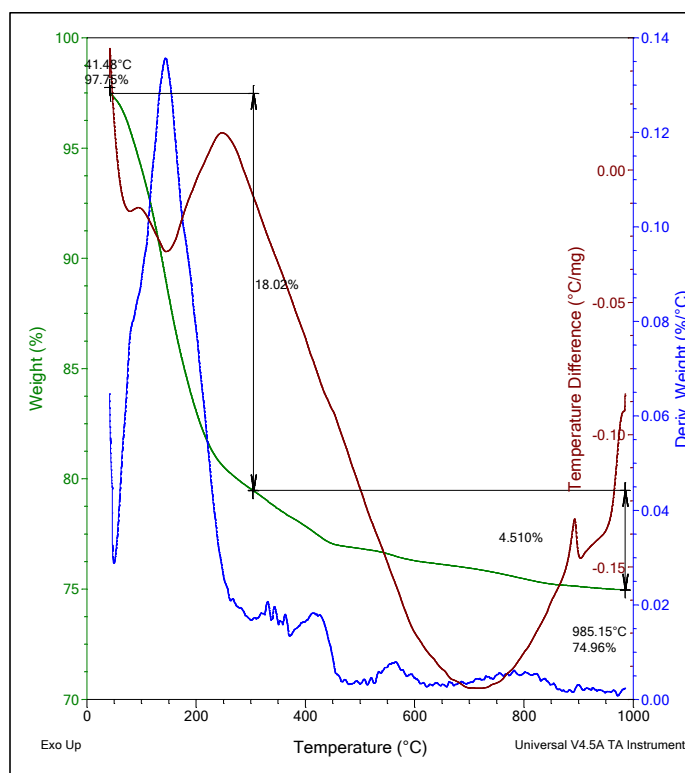


Figura N°36. Termograma correspondiente a la muestra ZFAU-7.

#### IV. 4 Estudio de la síntesis a partir de caolín nacional

En la Figura N°37, se presentan los patrones de DRX del caolín nacional en su estado natural, se pueden distinguir las líneas de DRX de baja intensidad a aproximadamente en los ángulo  $2\theta$  de 12,4 y 24,9, que pueden atribuirse al mineral caolinita. También están presentes las líneas de DRX características del cuarzo (26,65 y 20,85  $2\theta$ ) e illita (8,83 y 27,65  $2\theta$ ). Basándose en esta identificación los picos representativos de caolinita (K de la Figura N°37), se puede decir que el caolín contiene este mineral precursor de metacaolín (Torres, 2011), en bajas proporciones debido a la menor intensidad de estas líneas. Después de la calcinación del caolín a 850°C por 4 horas, desaparecen las líneas de DRX atribuidas a la caolinita (círculos en la Figura N°38), manteniéndose sin cambio las líneas típicas de los otros minerales, lo cual es indicio de la transformación a metacaolín (Torres, 2011).

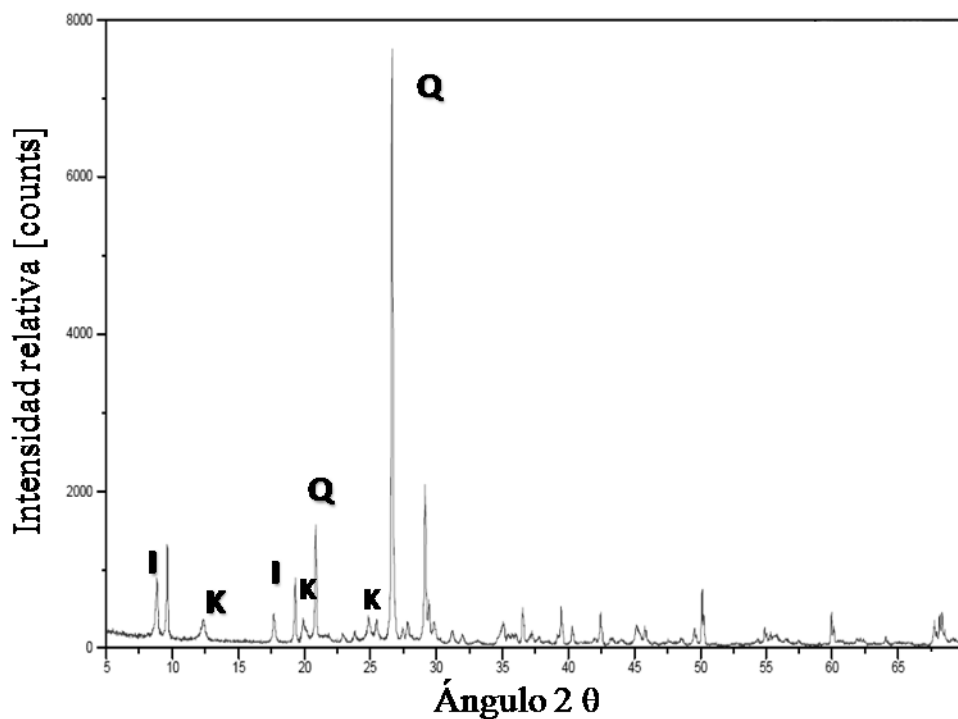


Figura N°37. Patrones de DRX del caolín nacional identificados los picos principales de cuarzo (Q), caolinita (K) y Illita (I).

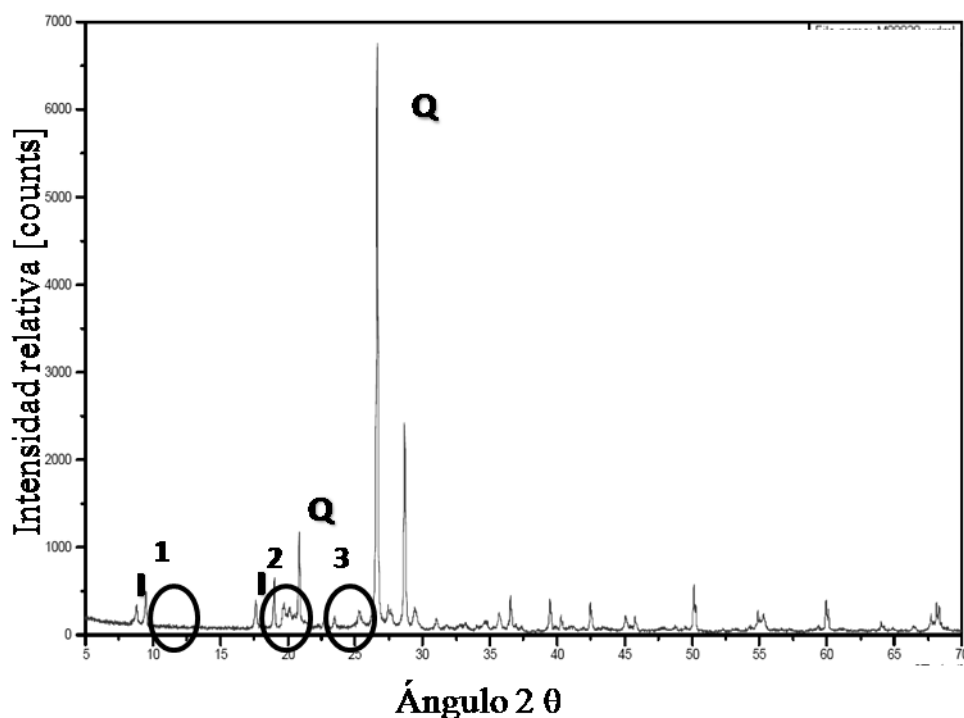


Figura N°38. Patrones de DRX del caolín nacional luego de la calcinación con identificación de los picos principales de cuarzo (Q) y Illita (I), y la ausencia de picos de caolinita (1,2 y 3).

Los patrones de DRX del caolín calcinado, sometidos a los tratamientos indicados en la Tabla N°10, se muestran en las Figuras de la N°39 a 42. Se puede observar en estos patrones la aparición de nuevas líneas de DRX (en relación a las Figuras de la N°38 y39). Para la muestra ZCAO-1, se observaron líneas características de la hidroxisodalita (indicadas con H en la Figura N°39). En el caso de ZCAO-2 y ZCAO-3, se tienen líneas atribuibles a la zeolita P (indicadas con P en la Figuras N°40y 41). La muestra ZCAO-2 puede atribuírsele también líneas características de hidroxisodalita (indicadas con H en la Figura N°40). De esta forma, se puede decir, que los tratamientos realizados efectivamente transforma el caolín a una fase zeolítica, que no es la fase deseada, en este caso zeolita A o faujasita.

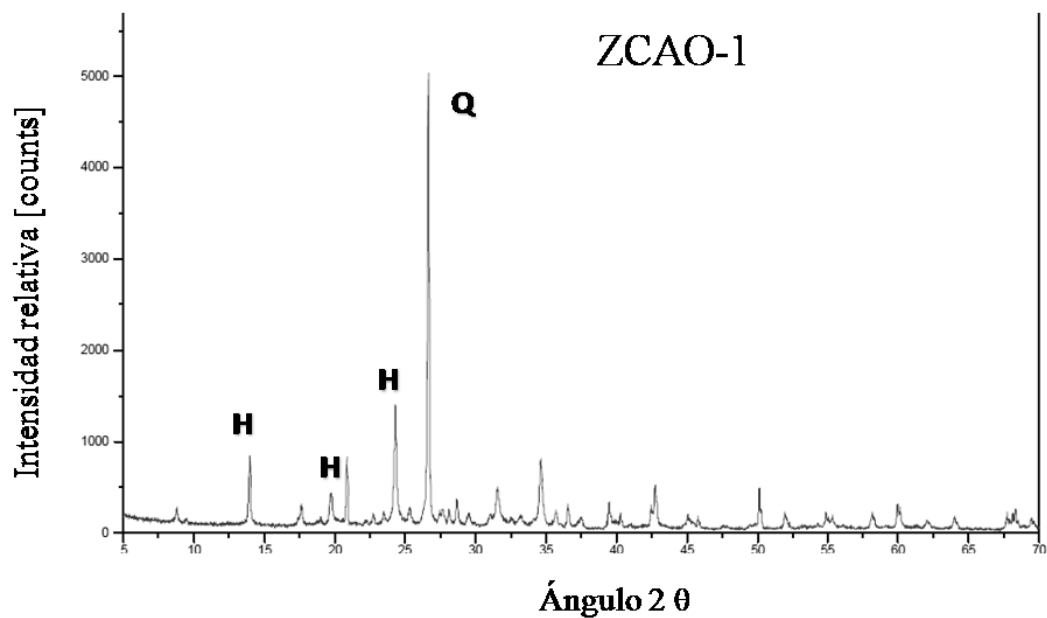


Figura N°39. Patrón de DRX para síntesis ZCAO-1 donde H indica picos de hidroxisodalita.

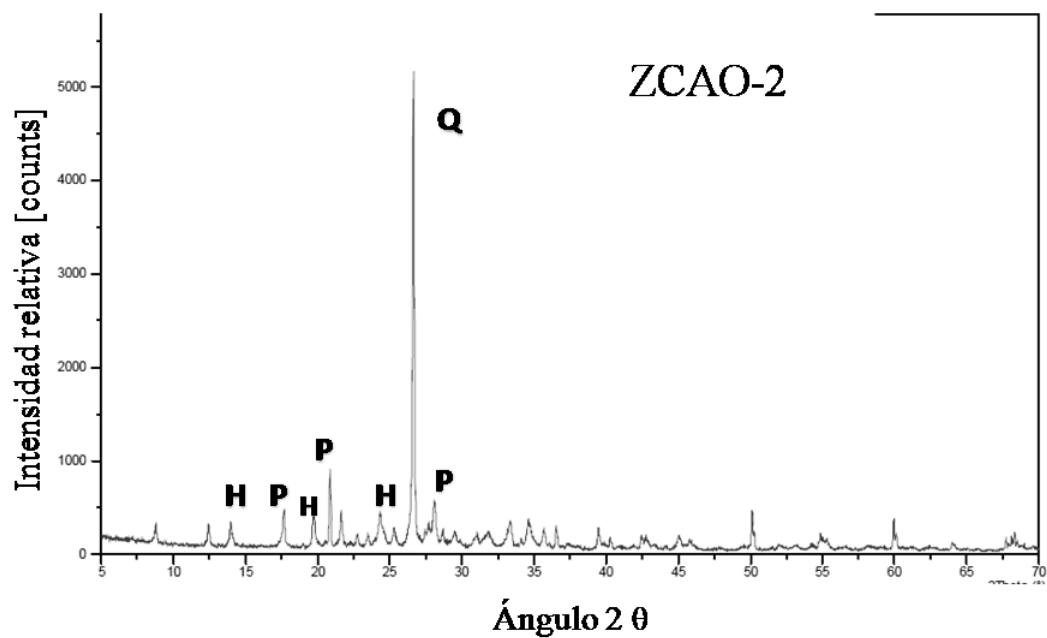


Figura N°40. Patrón de DRX para la síntesis ZCAO-2 donde H indica picos de hidroxisodalita y P los de zeolita P.

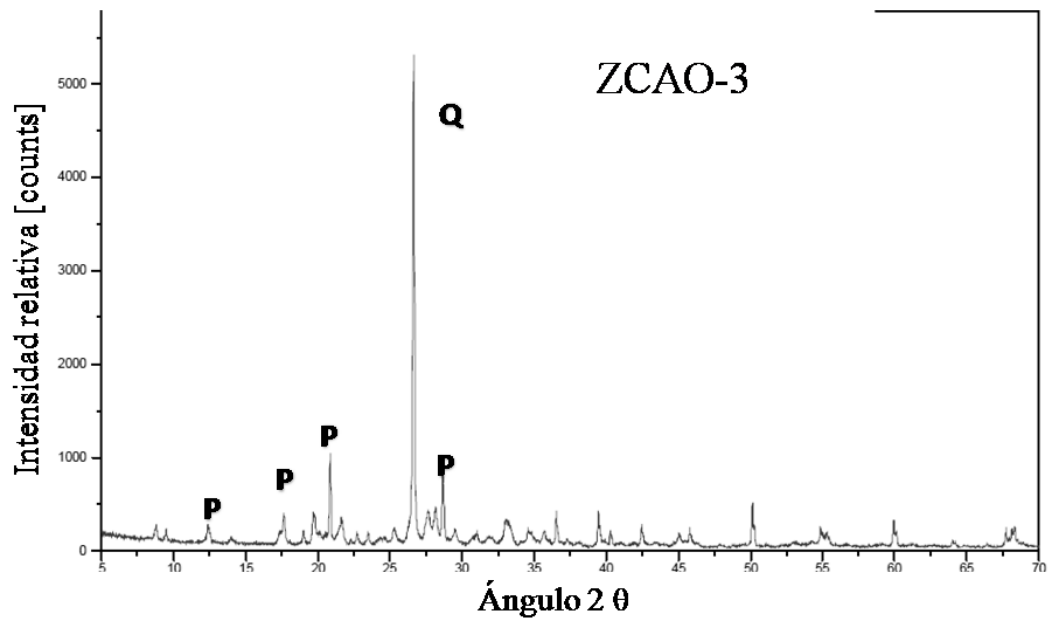


Figura N°41. Patrón de DRX para la síntesis ZCAO-3 donde P indica picos de zeolita P.

## CONCLUSIONES

- Se logró obtener zeolitas tipo A y Faujasita tipo X, a partir de una solución de silicato de sodio venezolano, de alta pureza y características similares a las reportadas en la bibliografía. El resultado final de la síntesis está influenciado por la naturaleza de la fuente de silicio, cuya reactividad depende de la composición de la mezcla de síntesis.
- La zeolita tipo A es la fase dominante para valores de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla inicial alrededor de 2, relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 30 y 100 y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  entre 0,8 y 1,2. Menores valores de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  y mayor alcalinidad, conducen a la formación de Hidroxisodalita. No se observó una influencia apreciable del periodo de envejecimiento a temperatura ambiente.
- En las condiciones de síntesis ensayadas para la cinética de cristalización de la zeolita A, se requiere un tiempo mayor de 8h para obtener una zeolita de alta cristalinidad, no obstante el sólido obtenido a 8h de cristalización, posee una buena capacidad de adsorción de vapor de agua.
- La zeolita tipo Faujasita, se obtuvo en un intervalo más estrecho de composición, logrando obtener zeolita X para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,65$ . En este sistema puede cristalizar Hidroxisodalita a mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La inclusión de  $\text{K}^+$  en la mezcla de síntesis y el uso de mayor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , conduce a la formación de zeolita P.
- La zeolita Faujasita tipo X, pudo ser obtenida a 4h de cristalización, presentando características típicas de este tipo de zeolitas y alta capacidad de adsorción de vapor de agua, sin el uso del periodo de envejecimiento a temperatura ambiente.
- La eliminación del período de envejecimiento a temperatura ambiente, en la síntesis de la zeolita tipo X, es un aspecto importante ya que disminuye notablemente el tiempo total requerido para la obtención del sólido.
- El caolín empleado pudo ser transformado a las fases de Hidroxisodalita y zeolita P, manteniendo la mayoría de los minerales presentes en el caolín original. Esto indica un menor potencial para la transformación en zeolitas, comparado con el método de síntesis a partir de geles aluminosilicatos.

## RECOMENDACIONES

- Realizar las síntesis de mejores cristalinidad en las series a partir de geles de aluminosilicato con una fuente de aluminio nacional.
- Considerar realizar las síntesis en base a caolines con contenido de caolinita
- Al considerar fuentes sólidas, como sílice, considerar tiempo adicional para su disolución previa a la adición del gel reaccionante para garantizar la homogenización del gel.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Anten Chemical. (2008). *Molecular Sieves Series*. Recuperado el 10 de septiembre de 2012, de Anten Chemical: <http://www.antenchem.com/products/molecular-sieve.html>

Atta, A., Jibril, B., Aderemi, B., & Adefila, S. (2012). Preparation of analcine from local kaolin and rice husk ash. *Applied Clay Science* , 8-13.

Baerlocher, C., McCusker, L., & Olson, D. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Oxford: Elsevier.

Bosch, P., & Schifters, I. (2012). *La zeolita una piedra que hierve*. Recuperado el 19 de septiembre de 2012, de Biblioteca Digital ILCE. Ciencia para todos.: [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec\\_4.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html)

Breck, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. New York: J.Wiley and sons.

Chandasekhar, S., & Pramada, P. (2004). Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. *Applied Clay Science* , 187-198.

Corona, O., Hernandez, M., F, H., Rojas, F., Portillo, V., Lara, V., y otros. (2009). Propiedades de adsorción en zeolitas con anillos de 8 miembros. *Microporosidad y superficie externa. Volumen 14.* , 918-931.

Deneliene, J., Vaiciukyniene, D., & Kantautas, A. (2010). The Influence of Alumosilicate Gel Aging on the synthesis of NaX zeolite. 30-34.

Gallardo, F., & Mendoza, A. (2011). *Síntesis, Caracterización y Evaluación de Zeolitas de Baja Relación Si/Al para su uso como Adsorbente*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.

Giannetto, G. (1990). *Zeolitas. Características, Propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológicas.

Ginter, D., Bell, A., & Radke, C. (1992). The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica. 742-749.

Gómez, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de las zeolitas básicas*. Recuperado el 25 de Mayo de 2012, de E-Prints Complutense: <http://eprints.ucm.es/4846/>

Grizzetti, R., & Artioli, G. (2002). Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. *Microporous and mesoporous materials* , 105-112.

Hu, P., & Liimatta, E. (1994). Process for Preparation of zeolita "X". *United States atent* .

*Informe Gestión 2010. III Principales Actividades*. (2010). Recuperado el 15 de julio de 2012, de PDVSA. Documentos oficiales: [http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/biblioteca/readdoc.tpl.html&newsid\\_obj\\_id=9374&newsid\\_temas=111](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/biblioteca/readdoc.tpl.html&newsid_obj_id=9374&newsid_temas=111)

Innergy Soluciones Energéticas. (2009). *Gas Natural: Usos del Gas Natural*. Recuperado el 19 de Septiembre de 2012, de Gas Natural: <http://www.innergy.cl/usos.htm>

Jacas, A., Ortega, P., & Velasco, M. (2012). Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. *Boletín de la Sociedad Española* , .

Katzer, J. (1977). *Molecular sieves - II*. Delaware.

Kumar, S. (1987). Gas Processing. En S. Kumar, *Gas Production Engineering* (págs. 89-284). Texas: Gulf Professional Publishing.

Loiola, A., Andrade, J., Sasaki, J., & da Silva, L. (2012). Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and interface Science* , 34-39.

Mostafa, A., & Youssef, H. (2011). Utilization of Egyptian kaolin for Zeolite-A Preparation and Performance Evaluation. *2nd International Conference on Environmental Science and Technology* , VI.43-VI.48.

PDVSA-INTEVEP. (1997). *Modulo: Minerales de Venezuela - Caolín*. Recuperado el 28 de Marzo de 2013, de Museo Geológico Virtual de Venezuela: <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/caolin.htm>

Resmini, C., Gracher, H., Cabral, N., Angioletto, E., & Otros. (2012). Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. *Material Science and Engineering B* , 345-349.

San Cristobal, A., Castelló, R., Matín, M., & Vizcayno, C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. *Applied Clay Science* , 239-246.

Skoog, D. (1992). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw-Hill.

Torres, J., De Gutierrez, R., Castello, R., & Vizcayno, C. (2011). Analisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Revista Latinoamericana de Metalúrgica y Materiales* , 35-43.

Treacy, M., & Higgins, J. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Amsterdam: Elsevier.

Van Bekkum, H. (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier.

Xinyuan Molecular Sieve. (2011). *Xinyuan Molecular Sieve*. Recuperado el 10 de Septiembre de 2012, de Xinyuan Technology CO.: <http://www.molecularsieve.org/>