

Determinación de parámetros físicos aplicables en el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, a partir de geles aluminosilicatos

Determination of physical parameters applicable for scale-up of NaA zeolite synthesis from aluminosilicate gels

Carmen M. López*, Adriana García**, Miguel Ríos***, Neyla Rondón****, Luis García*****, Johliny Casanova*****, Kevin Contreras*****
Universidad Central de Venezuela

*Profesora titular, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Caracas (Venezuela). Doctora en Ciencias. carmen.lopez@ciens.ucv.ve.

** Profesora agregada, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Magíster en Ingeniería Química. adriana.ucv@gmail.com.

*** Profesor instructor, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Ingeniero Químico. miguelrioseiqucv@gmail.com.

**** Estudiante graduado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Ingeniero Químico. neylarondon@gmail.com.

***** Profesora titular, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Doctor en Ciencias. garciaberfon@gmail.com.

***** Profesora asistente, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Magíster en Ingeniería Química. johliny@yahoo.com.

***** Estudiante graduado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Caracas (Venezuela). Ingeniero Químico. kevincontrerasa@gmail.com.

Correspondencia: Carmen M. López. Paseo Los Ilustres Urb. Valle Abajo, Escuela de Química, Oficina 102, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Tel: (58-212) 6051235.

Resumen

Se estudió el efecto de parámetros físicos que influyen en la preparación de la zeolita NaA, a fin de determinar condiciones favorables para realizar el escalamiento de esta síntesis. Partiendo de una mezcla de síntesis con composición fija y cristalización a 80 °C se estudiaron los siguientes parámetros: orden y velocidad de agregado de las soluciones de partida, velocidad y tiempo de agitación de la mezcla de síntesis, agitación durante la cristalización, tiempo de cristalización y reciclaje del licor madre separado en la filtración. Las muestras fueron identificadas mediante difracción de rayos X (DRX), caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y se determinó su capacidad de adsorción de agua. La adición rápida y simultánea de las soluciones de partida, usando menor tiempo y velocidad de agitación de la mezcla de síntesis, resultan las condiciones más favorables para la obtención de zeolita A en el sistema estudiado. La agitación durante la cristalización disminuye el tiempo de calentamiento de la mezcla y aumenta la velocidad de cristalización, y se obtiene una zeolita de alta cristalinidad y pureza a 1 hora. Se comprobó la factibilidad de usar el licor madre como solución alcalina para la síntesis, significando esto un ahorro de reactivos.

Palabras clave: diseño de procesos, escalamiento, zeolita NaA, zeolitas.

Abstract

It was studied the effect of physical parameters that influence NaA zeolite preparation, in order to determine favorable conditions for scaling this synthesis. The study was done from a mixture of fixed composition and crystallization at 80°C. Physical parameters such as, order and speed of adding the initial solutions, speed and stirring time of the synthesis mixture, stirring during crystallization, crystallization time and recycling of mother liquor separated during the filtration, were studied. The samples were identified by X-ray diffraction (XRD), characterized by scanning electron microscopy (SEM) and water adsorption capacity was determined. The best preparation conditions found were the rapid and simultaneous addition of initial solutions, because it originates a lower preparation time of the synthesis mixture. The stirring during crystallization produces a reduction of heating time into the mixture, and an increase of crystallization rate. A zeolite with high crystallinity and purity can be obtained in 1 hour. Also, it was proved the feasibility of using mother liquor as alkali solution for the synthesis, representing a saving of reagents.

Keywords: process design, scale-up, zeolite A, zeolite synthesis, zeolites.

Fecha de recepción: 30 de agosto de 2015
Fecha de aceptación: 11 de abril de 2016

INTRODUCCIÓN

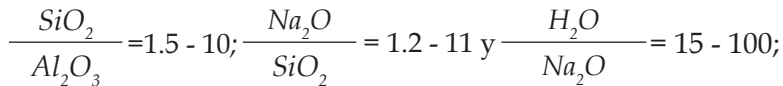
Las zeolitas fueron definidas originalmente como aluminosilicatos cristalinos hidratados de los elementos del grupo I y II de la tabla periódica, en particular Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. Estructuralmente, las zeolitas se consideran “armazones” de aluminosilicatos, basados en una red tridimensional de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 que comparten los átomos de oxígeno. La fórmula estructural de las zeolitas es expresada en función de la celda unitaria cristalográfica como $M_n \cdot wH_2O$, donde M es el catión de valencia n, w es el número de moléculas de agua y la relación molar Si/Al viene dada por y/x; este valor puede variar desde 1 hasta ∞ para el caso de zeolitas 100 % silícicas. Las zeolitas de baja relación Si/Al son hidrofílicas y generalmente presentan estructuras con anillos de 4, 6 y 8 tetraedros, mientras que las zeolitas de mayor relación Si/Al son hidrofóbicas con estructuras de anillos de 5 tetraedros. La naturaleza cristalina de la estructura asegura que la abertura de los poros sea uniforme en el cristal y puede discriminar el paso de moléculas a través de ellos, con diferencias menores de 0.1 nanómetros (nm); por esta característica las zeolitas son conocidas como “tamices moleculares” [1], [2]. Estos materiales son los indicados en la deshidratación del gas natural, para alcanzar contenidos de agua menores de 7 lb de agua/MMPC (millones de pies cúbicos) y puntos de condensación < -150 °F, previniendo de esta forma la formación de hidratos en las tuberías [3].

La estructura tipo LTA (Lynde Type A) abarca la zeolita tipo A, así como sus formas intercambiadas con K, Na y Ca. Este tipo de zeolitas son sintéticas, no se ha encontrado análogo natural conocido, con una relación $\frac{Si}{Al} = 1$, y propiedades adecuadas para su aplicación como adsorbente en el secado de gases [4]. Esta zeolita posee una celda unitaria cúbica con un parámetro de celda alrededor de 2.4 nm y la siguiente composición de celda unitaria: $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] wH_2O$. La abertura de poro depende del catión de compensación presente; las zeolitas sódicas tienen una abertura de 0.4 nm, las potásicas de 0.3 nm y las cálcicas de 5 nm. Estas zeolitas son conocidas comercialmente como tamices moleculares 3A, 4A y 5A. La información microporosa para las zeolitas 3A y 4A es difícil de obtener a partir de medidas de adsorción de N_2 , debido al tamaño de los poros, por lo que se hace necesario realizar estas medidas en la zeolita intercambiada con calcio (5A). Mediante la técnica de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), usando radiación de sincroton, se ha determinado valores de área específica de 388 m^2/g , 458 m^2/g y

471 m²/g para zeolitas KA, NaA y CaA, respectivamente. El último valor es similar al valor de área específica obtenido mediante BET de 428 m²/g [5].

De forma general, las zeolitas pueden ser obtenidas de dos formas: (i) Preparación a partir de geles reactivos, utilizando principalmente soluciones de silicato y aluminato de sodio, y (ii) Otros procedimientos basados en el uso de materiales naturales, tales como arcillas y cenizas de materiales vegetales ricos en silicio. La síntesis de zeolitas de acuerdo con el primer método se realiza mezclando soluciones de aluminato de sodio y silicato de sodio con la formación de un gel, seguido de cristalización a una temperatura seleccionada durante un cierto periodo de tiempo.

El mecanismo de formación de las zeolitas es complejo debido a la variedad de reacciones químicas, equilibrios y variaciones de solubilidad que ocurren durante el proceso de cristalización. Se han propuesto dos mecanismos de cristalización: en fase sólida y en fase líquida, siendo este último el de mayor aceptación [6]. En la bibliografía se encuentran una cantidad importante de reportes de síntesis de zeolita A a partir de geles aluminosilicatos con composiciones de mezcla de síntesis variable:



temperatura de cristalización = 60-100 °C y tiempo de cristalización = 2 a 30 horas [7]-[13] .

En la síntesis de zeolitas influye un número considerable de parámetros físicos y químicos. Particularmente para la zeolita tipo A se puede encontrar abundantes trabajos sobre síntesis a escala de laboratorio, en los que se reporta principalmente la composición de la mezcla de síntesis, temperatura y tiempo de cristalización. Sin embargo, no se encuentra una descripción suficiente sobre parámetros físicos tales como los estudiados en este trabajo, y que en algunos casos pueden resultar cruciales para la obtención de una zeolita en particular [2], [4], [14].

Normalmente la cantidad de agua utilizada en la síntesis es grande, lo cual genera volúmenes significativos de soluciones acuosas alcalinas, desechadas generalmente en las síntesis a escala de laboratorio. Por otra parte, la

agitación juega un papel importante en la preparación de la mezcla de síntesis y en la cristalización, a fin de garantizar condiciones de temperatura y concentración homogéneas [15].

La influencia de los parámetros estudiados se hace mayor al aumentar la producción de zeolitas, de aquí su importancia para el escalamiento.

La finalidad de este trabajo fue determinar el efecto de parámetros físicos que influyen en la preparación de zeolita NaA, con el objetivo de determinar condiciones favorables de preparación a mayor escala de esta zeolita. Así, como el aprovechamiento de la solución alcalina generada en la síntesis, que hace el proceso amigable ambientalmente. La determinación de las mejores condiciones de los parámetros antes mencionados se considera un aspecto medular para el escalamiento requerido [15]-[17].

METODOLOGÍA

Preparación de la mezcla de síntesis

Los siguientes reactivos fueron utilizados para la síntesis de zeolita A:

- Silicato de sodio neutro, suministrado por GLASSVEN (empresa venezolana), de composición 8.43 %p Na₂O; 27.18 %p SiO₂ y 64.40 %p H₂O.
- Óxido de aluminio hidratado Al₂O₃·xH₂O de ALDRICH, de composición 50-57%p Al₂O₃.
- Soda cáustica (50 % p NaOH) PEQUIVEN (Petroquímica de Venezuela, S.A.), suministrada por INDUCHEM (empresa venezolana).
- Agua destilada, con un valor de conductividad de 2 μS/cm.

Se partió de 50 g de solución de silicato de sodio y el resto de las cantidades de los reactivos que se iban a utilizar, fue calculado de acuerdo con la composición fijada para la mezcla de síntesis en relaciones molares:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2; \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = 3; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 40;$$

para un volumen total de aproximadamente 500 ml.

La temperatura de cristalización fue fijada en 80 °C, bajo presión autógena, y el tiempo de cristalización fue variado de 0 a 24 horas, para algunas de las condiciones estudiadas.

La composición de la mezcla de síntesis y la temperatura de cristalización fueron establecidas con base en un trabajo anterior realizado en nuestro laboratorio, partiendo de 10 g de silicato de sodio [18].

En este trabajo se partió de una mezcla de síntesis de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fija e igual a 2 (ya que la relación Si/Al de la zeolita NaA es igual a 1), variando las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ entre 1 y 3, y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ entre 40 y 100, adicionando la solución de aluminato de sodio a la solución de silicato de sodio, con agitación magnética por 1 hora en recipientes de 200 ml, bajo presión autógena y temperatura de cristalización de 100 y 80 °C.

La mezcla de las soluciones para la formación del gel de síntesis se realiza bajo agitación a temperatura ambiente.

El recipiente utilizado para la preparación de la mezcla tiene 12 cm de longitud (L) y 11.5 cm de diámetro (D), con relación $L/D=1.04$, recomendada por Casci [5].

Después de la preparación de la mezcla de síntesis se inicia la cristalización, calentando el recipiente en un baño de glicerina hasta 80 °C durante un tiempo determinado. Concluido el tiempo estipulado, el sólido se separa por filtración y se lava con agua destilada hasta pH entre 7 y 8. Finalmente, el sólido es secado en una estufa a 90 °C y almacenado en recipientes plásticos para su posterior caracterización.

La solución de aluminato de sodio fue preparada disolviendo el óxido de aluminio en solución de soda cáustica y calentando con agitación a 90 °C por 1 hora aproximadamente. La solución de silicato de sodio fue obtenida agregando el volumen de agua requerido al silicato de sodio. Las soluciones iniciales fueron incorporadas al recipiente empleando embudos de separación.

La velocidad de adición fue calculada midiendo el tiempo necesario para vaciar el volumen de solución requerido.

La agitación fue realizada usando un agitador tipo turbina de 4 cm de diámetro, a temperatura ambiente.

Experiencias de síntesis realizadas

El orden de adición de las soluciones, la velocidad y el tiempo de agitación fueron variados de acuerdo con lo indicado en la tabla 1. El criterio seguido para establecer la agitación adecuada fue el sugerido por Casci [15]: aumentar la velocidad de agitación hasta la formación del vórtice (v_1) y luego disminuirla hasta tener una superficie plana de la mezcla (v_2). Para esta serie de experimentos, la cristalización a 80 °C se realizó sin agitación con 2 horas de tiempo de cristalización. Se requiere 1 hora para llevar la mezcla de síntesis de temperatura ambiente a 80 °C.

A partir de los resultados de las experiencias S1 a S4 se estableció el modo de preparación de la mezcla de síntesis para las experiencias siguientes.

Tabla 1. Parámetros considerados para la preparación de la mezcla de síntesis de la zeolita NaA

Parámetro considerado	Muestra S1	Muestra S2	Muestra S3	Muestra S4
Orden de incorporación de las soluciones	Aluminato de sodio a silicato de sodio	Aluminato de sodio a silicato de sodio	Soluciones agregadas de forma simultánea	Soluciones agregadas de forma simultánea
Velocidad de incorporación (mL/min)	25	360	300	300
Tiempo de agitación de la mezcla (min)	60	60	30	60
Velocidad de agitación en el mezclado (rpm)	$v_1=520$; $v_2=250$	$v_1=400$; $v_2=204$	$v_1=329$; $v_2=200$	$v_1=400$; $v_2=200$

El criterio de selección de las mejores condiciones de preparación para las zeolitas se realizó con base en un menor tiempo total de preparación y las propiedades de los sólidos sintetizados, principalmente la capacidad de adsorción de agua.

Se estudió el efecto de la agitación en la cristalización, realizando una experiencia de síntesis en la que se mantuvo la agitación en 100 rpm, utilizando

un agitador tipo ancla. Se tomaron muestras de sólido para tiempos de cristalización entre 0 y 24 h (experiencia S5). Para efectos de comparación, la experiencia se realizó en condiciones estáticas, dejando igual el resto de las condiciones (experiencia S6).

Para estudiar el efecto del reciclo del licor madre se realizó una síntesis inicial (experiencia S7) sin agitación durante la cristalización, y el licor madre de esta síntesis fue usado para la experiencia siguiente S8. Se repitió el procedimiento para realizar la experiencia S9 (licor madre de S8) y experiencia S10 (licor madre de S9). En estas experiencias el tiempo de cristalización se fijó en 2 h.

La concentración de NaOH en el licor madre separado en la filtración del sólido final fue determinada por titulación con HCl y comparada con el valor calculado para la mezcla de síntesis (3M). El NaOH consumido fue restituido en el licor madre y la solución final fue utilizada en la disolución del óxido de aluminio para la preparación de la solución de aluminato de sodio.

Caracterización de los sólidos

Los sólidos finales fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Bruker modelo D-8 con $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15404$ nm. La intensidad de las líneas de DRX fue tomada para la determinación del porcentaje de cristalinidad de acuerdo con la ecuación

$$\%CR = \frac{\sum Int_{\text{muestra analizada}}}{\sum Int_{\text{muestra referencia}}} \times 100 \% \quad (1)$$

Se seleccionaron las líneas DRX correspondientes a los siguientes índices de Miller: (4,4,2), (6,2,2), (6,4,2), (6,4,4) y (6,6,4), ubicadas en ángulos 2θ entre 20 y 40.

Para algunos de los sólidos se realizó el análisis de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Hitachi modelo S-4000. Finalmente se determinó la capacidad de adsorción de agua (C_a) expresada como gramos de agua adsorbidos por 100 gramos de zeolita seca,

utilizando el método propuesto por San Cristóbal *et al.* [19]. Este método consiste en lo siguiente: 1 gramo de muestra (peso "a") se calienta a 300 °C por 2 horas, luego se deja enfriar en un desecador y se pesa nuevamente (peso "b").

Las muestras fueron sometidas a hidratación en una atmósfera a 35 % de humedad relativa (obtenida en un recipiente que contiene una solución saturada de NaCl) por 24 horas. Después de este tiempo, las muestras son pesadas (peso "c") y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada (C_{ah}), calculada mediante la ecuación 2:

$$C_{ah} = \frac{(c - b)}{b} \times 100 \% \quad \text{en g de agua por 100 g de zeolita seca} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de los parámetros que caracterizan la preparación de la mezcla de síntesis de la zeolita

Además de la composición de la mezcla de síntesis existen otras condiciones de preparación que pueden influir sobre el resultado de la experiencia. Entre estas condiciones se tienen el orden y la velocidad de incorporación de los reactivos y el tiempo de agitación de la mezcla reaccionante [14].

Para estudiar estos efectos se realizaron las **síntesis** S1 a S4, bajo las condiciones indicadas en la tabla 1. En estas experiencias se mantuvo un rango de velocidad de agitación inicial entre 330-520 rpm y final entre 200-250 rpm en la preparación de la mezcla de síntesis.

En la figura 1 se muestran los patrones de DRX de las muestras S1, S2, S3 y S4. Para todas las experiencias se obtuvo zeolita A pura, ya que no se observaron líneas de DRX de otras fases cristalinas.

En la tabla 2 se muestran las principales características de las muestras.

Como referencia para el cálculo del C_{ah} se tomó la muestra obtenida a 1 hora de S5 con la mayor intensidad de las líneas DRX. Todas las muestras poseen alta cristalinidad, con un valor de C_{ah} promedio de 20 %.

El rendimiento en sólido de todas las síntesis también fue muy similar, con un valor entre 7 y 8 %, expresado como gramos de zeolita por 100 gramos de mezcla de síntesis. Este valor es bajo debido al alto contenido de agua de la mezcla de síntesis, cerca del 90 % en peso.

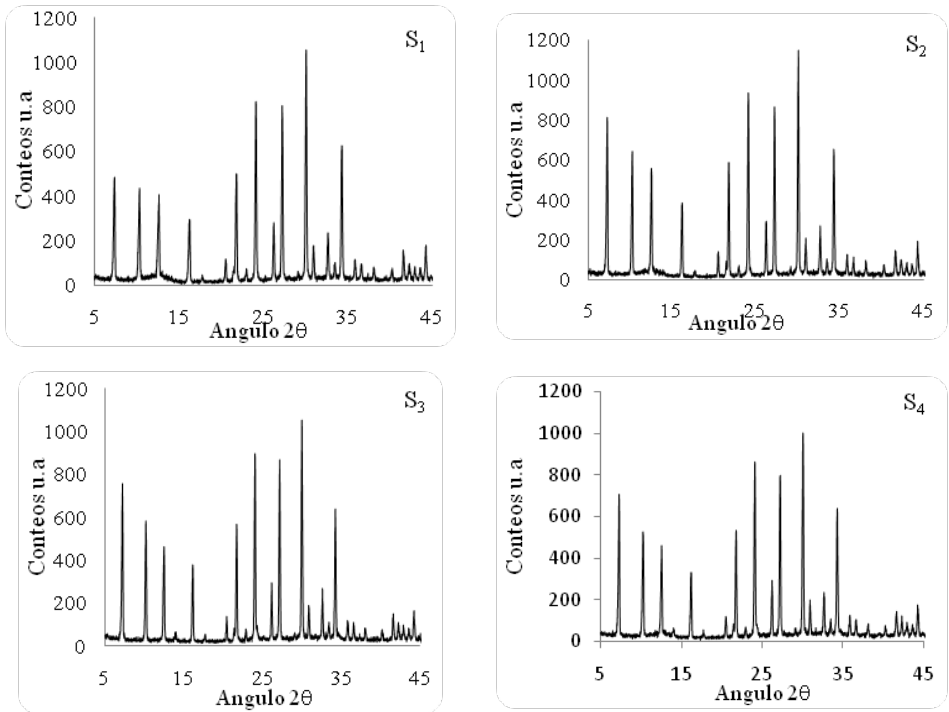


Figura 1. Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en las síntesis S1, S2, S3 y S4

Con las experiencias S1 y S2 se estudió el efecto de la velocidad de agregado de la solución de aluminato de sodio al silicato de sodio, y se obtuvo que este parámetro no influya ni en la capacidad de adsorción de agua ni en el rendimiento. Sin embargo, es de hacer notar que al momento de realizar la experiencia S1 se pudo observar que la menor velocidad de agregado usada origina una mezcla más densa, siendo necesario aumentar la velocidad de agitación de la mezcla para lograr que esta sea homogénea. Al aumentar la velocidad de agregado de la solución de aluminato de sodio en S2 se logró una mezcla homogénea durante toda la preparación.

Tabla 2. Principales características de los sólidos sintetizados

Efecto estudiado	Experiencia de síntesis	Tiempo de cristalización (h)	% Adsorción de agua (Cah)	% Cr DRX
Variables de preparación de la mezcla de síntesis	S1	2	20	87
	S2		20	97
	S3		21	93
	S4		21	89
Cristalización con agitación	S5	0	3	0
		1	21	100
		2	20	96
		8	19	95
		24	10	64
Cristalización en condiciones estáticas	S6	0	13	48
		1	19	88
		2	21	82
		8	20	87
		24	16	74
Reciclo del licor madre	S7	2	21	91
	S8		20	90
	S9		19	87
	S10		18	96

El orden de incorporación de las soluciones fue estudiado a partir de las síntesis S2 y S4. El efecto más importante del agregado simultáneo de las soluciones de aluminato y silicato de sodio está en reducir el tiempo de carga para la mezcla de síntesis. Este efecto se hace muy importante cuando se trata de grandes volúmenes de mezcla, como sería el caso para una preparación a escala comercial.

El efecto del tiempo de agitación de la mezcla de síntesis fue estudiado en las síntesis S3 y S4. La condición de menor tiempo de agitación de la mezcla contribuye a disminuir el tiempo total de preparación de la zeolita.

A partir de los resultados de este primer bloque de síntesis se puede decir que el orden y la velocidad de incorporación de los reactivos, así como el tiempo y la velocidad de agitación de la mezcla de síntesis, influyen principalmente en el tiempo de preparación de la mezcla y la facilidad para lograr una mezcla homogénea. El primer factor es importante a escala comercial, ya que disminuye el tiempo total para la producción de zeolitas. Se requiere de una mezcla homogénea de síntesis, a fin de evitar zonas de diferente composición que pueden inducir a la formación de fases contaminantes [15].

Las condiciones de S3 fueron tomadas como referencia para realizar las siguientes experiencias, dado que implican menor tiempo de carga de los reactivos y menor tiempo de agitación de la mezcla de partida.

Efecto del tiempo de cristalización en las síntesis con y sin agitación

En la cristalización de zeolitas, la composición de la mezcla y la naturaleza de los materiales de partida son factores claves que determinan la fase cristalina final. Además de estos parámetros, el tiempo de cristalización es muy importante debido a la naturaleza meta-estable de zeolitas [3].

Normalmente, en las preparaciones a escala de laboratorio, en las que se usan volúmenes de mezcla pequeños, la cristalización se realiza en condiciones estáticas. Cuando se trata de volúmenes mayores a escala comercial, la agitación puede tener importantes efectos, siendo necesaria para mantener una buena transferencia de calor y masa [15] y permitir un mejor control de la nucleación y crecimiento de la zeolita [20].

Para estudiar el efecto de la agitación en la cristalización se realizaron las experiencias S5 y S6, con agitación y sin esta, respectivamente, estudiando el efecto del tiempo de cristalización de 0 a 24 horas.

El tiempo al cual se alcanza la temperatura de cristalización fijada (80 °C) fue tomado como tiempo cero. Para la síntesis con agitación se alcanzó 80 °C

en la mezcla en media hora de calentamiento, y para la síntesis en estático este tiempo fue de una hora.

Los patrones DRX de los sólidos se muestran en las figuras 2 y 3, y sus principales características en la tabla 2.

En el tiempo tomado como “cero horas”, el sólido obtenido en la síntesis con agitación es amorfo, mientras que cuando la cristalización es estática se obtiene zeolita A de baja cristalinidad.

Para la cristalización de los sólidos, los recipientes son introducidos en un baño de glicerina que se encuentra a temperatura ambiente, y se calienta hasta lograr la temperatura requerida de 80 °C. Al alcanzar la temperatura de cristalización, la muestra en condiciones estáticas ha permanecido por una hora en el baño, dando tiempo a la formación de la zeolita A. Para la síntesis con agitación en la cristalización se alcanza 80 °C en media hora, y se obtiene un sólido amorfo por el menor tiempo. Al transcurrir una hora de cristalización en la síntesis con agitación (S5) se obtuvo zeolita A con la mayor intensidad de las líneas DRX; esta muestra fue tomada como referencia y se le asignó 100 % de cristalinidad con 21 % de capacidad de adsorción de agua. La muestra al mismo tiempo para la síntesis en condiciones estáticas tiene menor cristalinidad (88 %) y capacidad de adsorción de agua.

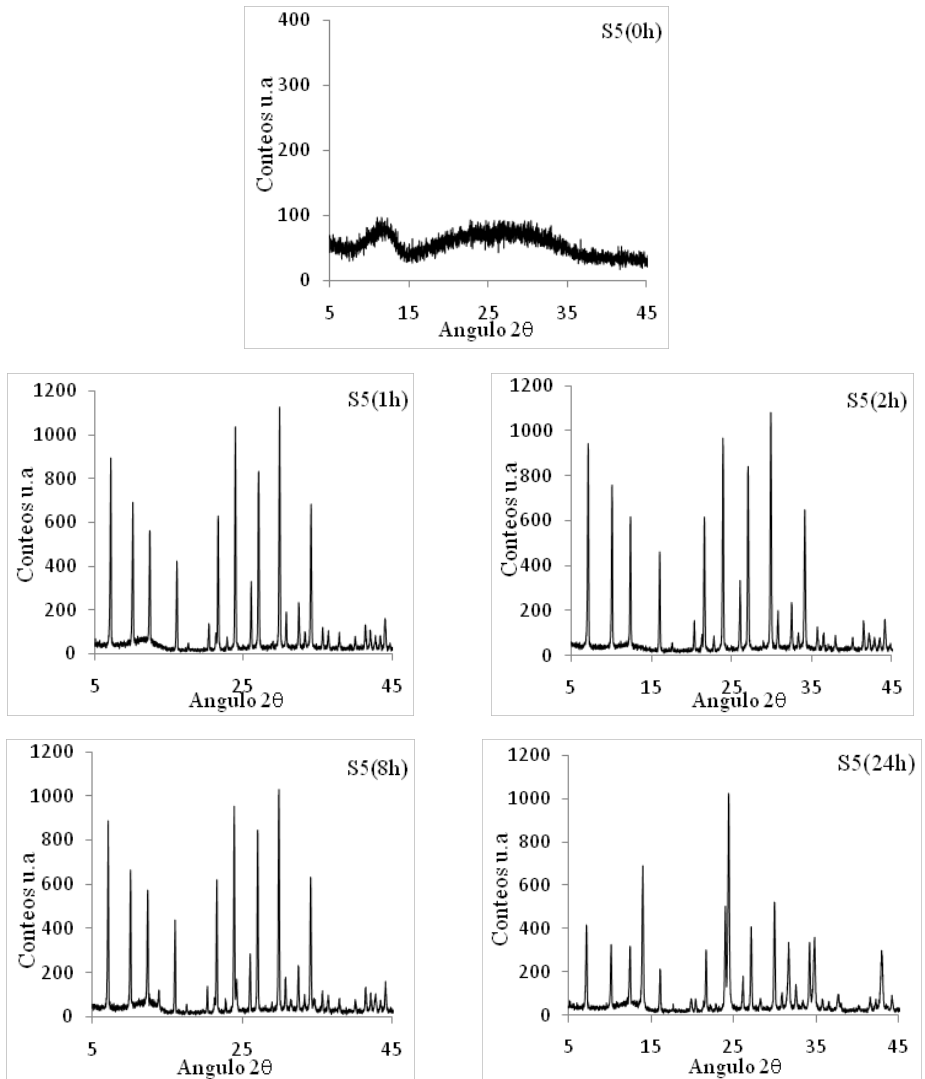


Figura 2. Patrones de DRX de los sólidos en la síntesis con agitación, S5

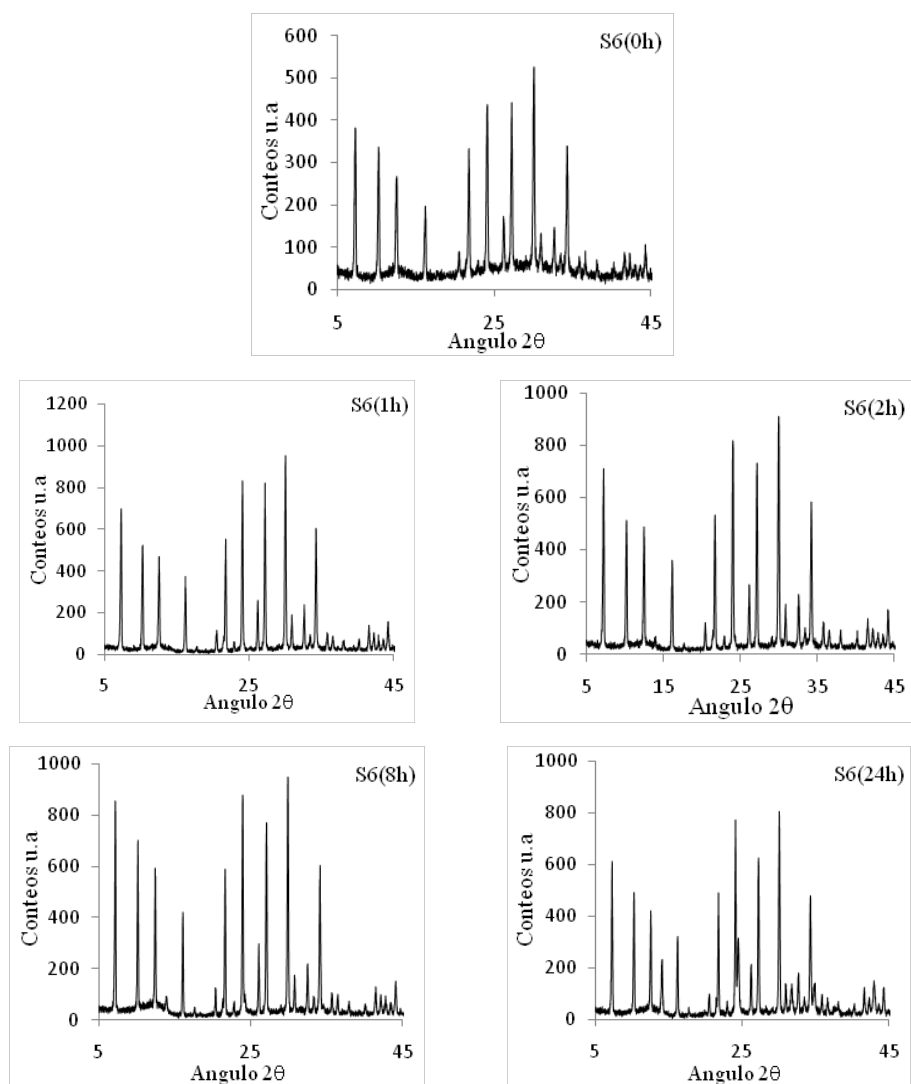


Figura 3. Patrones de DRX de los sólidos en la síntesis en condiciones estáticas, S6

La agitación durante la cristalización acelera la velocidad de cristalización, y se obtiene a 8 horas zeolita A contaminada con hidroxisodalita (HSOD), ya que se evidencian las líneas DRX típicas de esta fase en el patrón DRX de S5(8 horas); estas líneas no están presentes en la muestra de la *síntesis en condiciones estáticas para este tiempo* S6(8 horas). Al aumentar el tiempo de cristalización a 24 horas se observaron líneas DRX de HSOD en ambas

síntesis, con mayor intensidad en la síntesis con agitación. En ambas síntesis ocurre un cambio de fase en la cristalización, acelerado con la agitación de la mezcla. Para las dos síntesis en una hora de cristalización se alcanzan los valores máximos en cuanto a cristalinidad y adsorción de agua, sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de cristalización, la cristalinidad y la cantidad de agua que puede adsorber el sólido empiezan a disminuir debido a la formación de la fase HSOD. Esta disminución es más acentuada en la síntesis con agitación debido a la mayor velocidad de cristalización.

Síntesis con reciclado del licor madre separado en la filtración del sólido

La composición de la mezcla de síntesis para la zeolita A puede ser escrita en la forma $2SiO_2: Al_2O_3: 6Na_2O: 240H_2O$. El contenido de H_2O en esta mezcla es 88 % en peso, generando así una cantidad importante de solución acuosa después de la filtración de la zeolita, denominada "licor madre". La relación Si/Al de la mezcla de partida es igual a la de la zeolita A, por lo cual se puede asumir que todo el SiO_2 y Al_2O_3 inicial estará en la zeolita precipitada. Para garantizar la neutralidad de la estructura, la relación Na/Al debe ser igual a 1, obteniendo entonces la zeolita A en su forma sódica y una solución acuosa muy alcalina.

Con base en planteamiento anterior surge como alternativa el uso del licor madre como solución alcalina para la preparación de la solución de aluminato de sodio, con el consiguiente ahorro en el consumo de H_2O y NaOH, reponiendo solo la cantidad necesaria para restituir la composición de la mezcla de síntesis inicial.

Para realizar el estudio sobre el reciclado del licor madre se realizaron las experiencias S7 (síntesis de partida), S8 (primer reciclado), S9 (segundo reciclado) y S10 (tercer reciclado).

En la figura 4 se presentan los patrones de DRX de los sólidos, resultando en todos los casos zeolita A sin contaminación con otras fases cristalinas. En la tabla 2 se resumen las principales características de los sólidos.

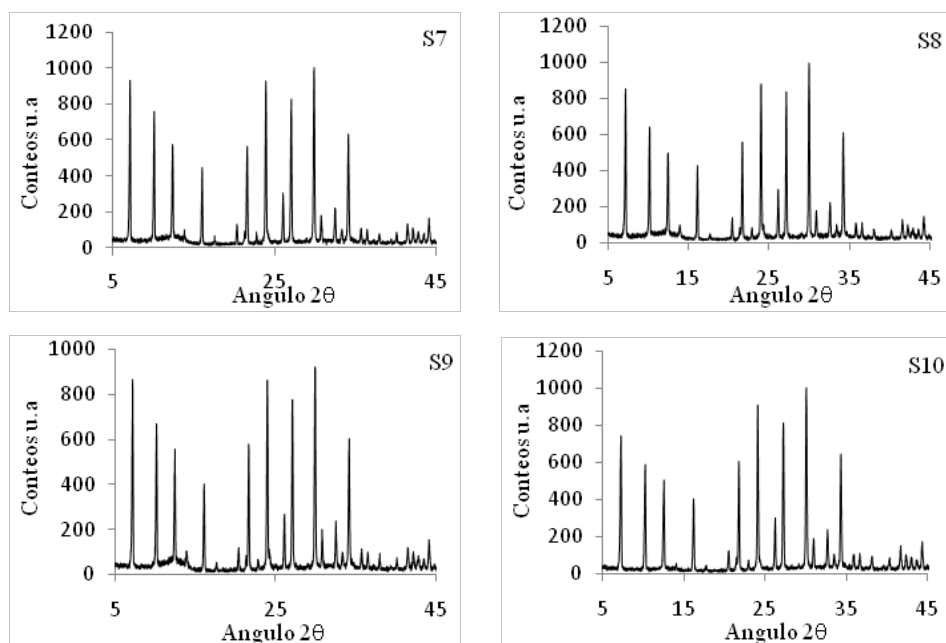


Figura 4. Patrones de DRX de los sólidos en las síntesis con reciclo del licor madre, S7 a S10

Para todas las experiencias S7, S8, S9 y S10 se obtuvo zeolita A de alta pureza y cristalinidad. La disolución del óxido de aluminio en el licor madre requiere el agregado de una cantidad adicional de soda cáustica y agua para restituir la composición inicial de la mezcla. Es posible que exista un efecto de siembra por el licor madre, ya que este puede contener de acuerdo al mecanismo de cristalización en fase líquida, unidades de nucleación en solución, o microcristales de zeolita en suspensión, que puede actuar como núcleos de cristalización. Los porcentajes de adsorción están alrededor del 20 %, sin embargo, se observa que a medida que se reutiliza el licor madre la cantidad de agua que puede adsorber el sólido disminuye ligeramente. Esta disminución podría estar relacionada con la disminución del tamaño de agregado cristalino observado mediante MEB, como se puede observar en las micrografías de las muestras S7 y S10 de la figura 5. En esta figura se muestran además las imágenes de las zeolitas S3, S1 y S6. La morfología observada en todos los casos fue de cristales cúbicos; puede verse el menor tamaño de agregado cristalino para las muestras obtenidas bajo agitación S5 y con el último reciclo de licor madre S10 comparadas con las obtenidas en

condiciones estáticas S3, S6 y S7. Este comportamiento puede atribuirse a la mayor velocidad de cristalización producida por la agitación y el posible efecto de siembra en el licor madre.

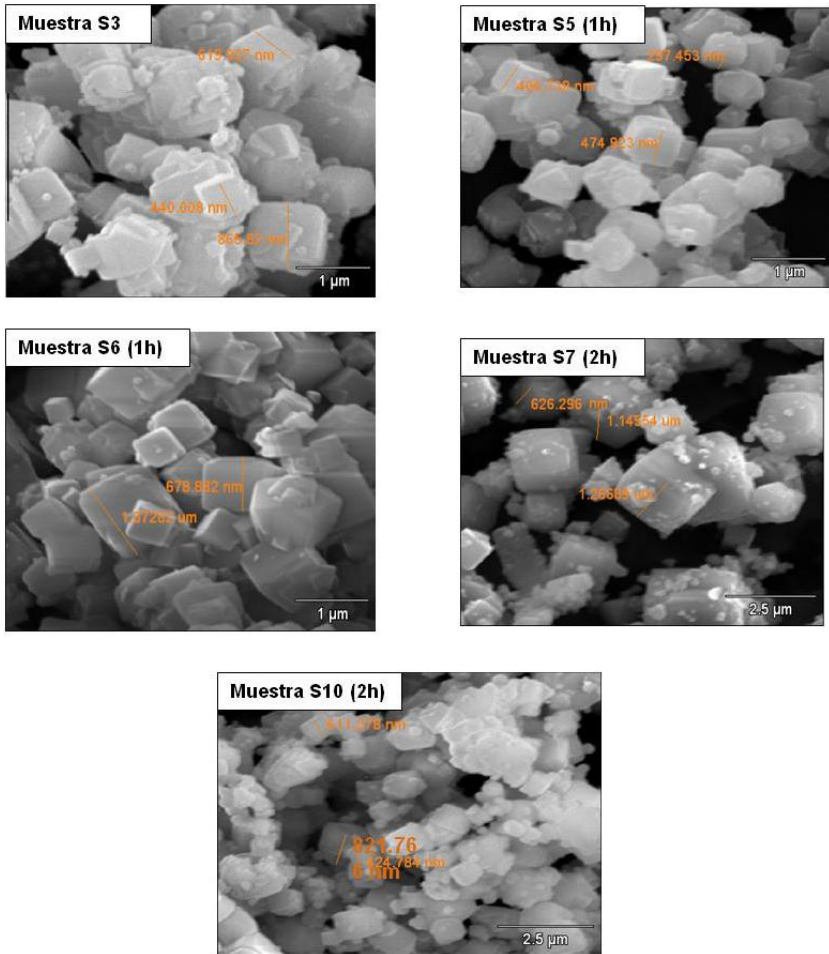


Figura 5. Imágenes obtenidas mediante MEB de las zeolitas sintetizadas

CONCLUSIONES

Empleando la composición de mezcla de síntesis definida para la zeolita A fue posible obtener esta zeolita para todas las variaciones en las condiciones de preparación. El agregado rápido y simultáneo de las soluciones de sili-

cato y aluminato de sodio favorece la formación de una mezcla homogénea con una menor velocidad y tiempo de agitación de la mezcla de partida, disminuyendo de esta forma el tiempo total de preparación del sólido. La velocidad y el tiempo de agitación pueden ser fijados con el objetivo de alcanzar homogeneidad en la mezcla.

La agitación durante la cristalización disminuye el tiempo de calentamiento de la mezcla para lograr la temperatura necesaria y acelera el proceso de cristalización, y se obtiene a 1 h una zeolita A pura, con la máxima cristalinidad y una capacidad de adsorción de agua de 21 %.

El aumento en la velocidad de cristalización también trae como consecuencia la aparición de fases no deseadas a 8 h, disminuyendo la cristalinidad y la adsorción de agua.

Es factible el uso del licor madre separado en la filtración de la zeolita como solución alcalina para la síntesis, y se obtiene zeolita A pura y cristalina. Esto significa a nivel comercial un ahorro considerable de hidróxido de sodio y agua.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela.

REFERENCIAS

- [1] P. Payra and P. Dutta, "Zeolites: A Primer", in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, ch. 1. New York: Marcel Dekker, 2003, pp. 1-24.
- [2] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. New York: J. Wiley and Sons, 1974.
- [3] H. Farag, M. Ezzat, H. Amer, and A. Nashed, "Natural gas dehydration by desiccant materials", *Alexandria Engineering Journal*, vol. 50, n° | 4, pp. 431-439, Dec. 2011. doi: 10.1016/j.aej.2011.01.020.
- [4] G. Gianetto, *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones*. Caracas, Venezuela: EdIT UCV, 1989.
- [5] X. Du and E. Wu, "Porosity of microporous zeolites, A, X and ZSM-5 by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption", *J. Ph. Chem. Solids*, vol. 68, n° 9, pp. 1692-1699, September 2007. doi: 10.1016/j.j.p.c.2007.04.13.

- [6] K. Byrappa and M. Yoshimura, "Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites", in *Handbook of Hydrothermal Technology*. Ch.6. Park Ridge, New Jersey, NP, 2001, pp. 331-363.
- [7] X. Liu, Y. Wang, X. Cui, Y. He, and J. Mao, "Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals", *Powder Technol.*, vol. 243, pp. 184-193, July 2013. doi: 10.1016/j.powtec.2013.03.048.
- [8] S. Shirazian, S. and N. Ashrafizadeh, "Synthesis of substrate-modified LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas", *Fuel*, vol. 148, pp. 112-119, May 2015. doi: 10.1016/j.fuel.2015.01.086.
- [9] X. Xu, W. Yang, and J. Liu, L. Lin, " Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution", *Micropor. Mesopor. Mater.* vol. 43, n°3, pp. 299-311, May 2001. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00209-8.
- [10] R. Grizetti and G. Artioli, "Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD", *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 54, n° 1-2, pp. 105-112, July 2002. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00357-8.
- [11] A. Pak and T. Mohammadi, "Zeolite NaA membrane synthesis", *Desalination*, vol. 200, n° 1-3, pp. 68-70, Nov. 2006. doi: 10.1016/j.desal.2006.03.245.
- [12] B. Bayati, A. Babaluo, and R. Karimi, "Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 14, pp. 2653-2657, Oct. 2008. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.033.
- [13] A. Jacas, P. Ortega, M. Velasco, M. Cambor, M. Rodríguez, "Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar y para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 51, n° 5, pp. 249-254, Sept. - Oct. 2012. doi: 10.3989/cyv.352012.
- [14] M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, and S. Mintova, "Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications", *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 189, pp11-21, May 2014. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.08.014.
- [15] J. L. Casci, "Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up", *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 82, n° 3, pp. 217-226, Aug. 2005. doi: 10.106/j.micromeso.2005.01.035.
- [16] P. W. Du Plessis, T. V. Ojumu, and L. F. Petrik, "Waste Minimization Protocols for the Process of Synthesizing Zeolites from South African Coal Fly Ash", *Materials*, vol. 6, n° 6, pp 1668-1703, Apr. 2013. doi: 10.3390/ma6051688.
- [17] I. Farag, "Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing", *IRACST Engineering Science and Technology: An International Journal*, vol. 2, n° 2, pp 188-195, Apr. 2012.

- [18] L. Garcia et al. "Desarrollo de una metodología para sintetizar tamices moleculares para su aplicación en la deshidratación de gas natural, a partir de materia prima nacional". Informe final Proyecto PEI-FONACIT N° 2012000165, Caracas, Venezuela, septiembre de 2013.
- [19] A. San Cristóbal, R. Castelló, M. Martín Luengo, and C. Vizcayno, "Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins a comparative study". *Appl. Clay Sci.*, vol. 49, n° 3, pp. 239-246, July 2010. doi: 10.1016/j.clay.2010.05.012.
- [20] C. Bebon, D. Colson, B. Marrot, J. Klein, and F. Di Renzo "Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization". *Micropor. Mesopor. Mater.* vol. 53, n° 1-3, pp. 13-20, June 2002. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00318-9.