

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al A PARTIR DE CAOLÍN COMERCIAL DE VENEZUELA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Aponte C., Majier C.
Ramírez P., Luis J.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN SI/AL A PARTIR DE CAOLÍN COMERCIAL DE VENEZUELA

TUTORES ACADÉMICOS: Profa. Carmen López
Profa. Johliny Casanova

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Aponte C., Majier C.
Ramírez P., Luis J.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

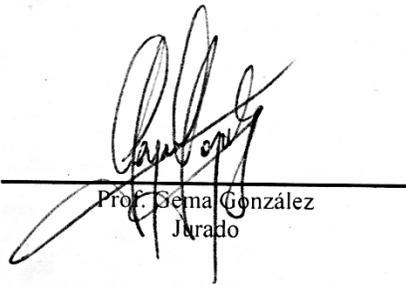
Caracas, 2015

Caracas, 6 Mayo, 2015

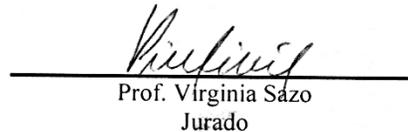
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Majier Carlíg Aponte Chávez y Luis José Ramírez Pérez, titulado:

**“SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN SI/AL
A PARTIR DE CAOLÍN COMERCIAL DE VENEZUELA”**

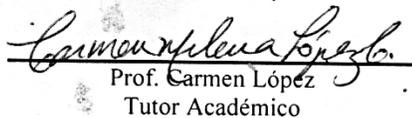
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**



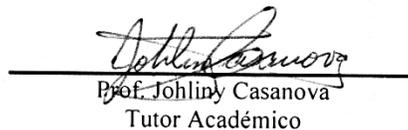
Prof. Sema González
Jurado



Prof. Virginia Sázo
Jurado



Prof. Carmen López
Tutor Académico



Prof. Johliny Casanova
Tutor Académico



Caracas, 14 de Mayo de 2015

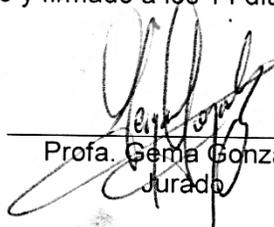
**ACTA
MENCIÓN HONORÍFICA**

Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico presentado por los bachilleres **MAJIER APONTE Y LUIS RODRÍGUEZ** (C.I. 19.553.679 y 20.334.156) y cuyo título es "**SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN Si/Al A PARTIR DE CAOLÍN COMERCIAL DE VENEZUELA**" consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.

Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

1. Los estudiantes realizaron un desarrollo sistemático del procedimiento para la obtención o síntesis de zeolitas a partir de dos tipos de caolín disponibles en Venezuela, desarrollando una metodología base para seguir evaluando la posibilidad de obtener zeolitas a partir de un material natural que funciona como fuente de aluminio y silicio, permitiendo así disminuir los costos asociados a la elaboración de la zeolita y al mismo tiempo el uso materia prima nacional.
2. Este trabajo realiza un aporte significativo a una línea de investigación desarrollada en la EIQ como lo es la revalorización de corrientes de gas natural, debido a la utilización de materia prima nacional para la síntesis de zeolitas utilizadas como adsorbentes para la deshidratación de gas. La producción en Venezuela a nivel comercial de estos adsorbentes, significaría un aporte importante de este grupo de investigación en la búsqueda de la independencia tecnológica para esta área vital del país.
3. El trabajo realizado contiene datos de interés para publicaciones en revistas arbitradas. Los estudiantes presentaron un manuscrito que será enviado a la Revista de la Facultad de Ingeniería para consideración de publicación.

Acordado y firmado a los 14 días del mes de mayo del año 2015


Prof. Gema González
Jurado


Prof. Virginia Sazo
Jurado


Prof. Carmen López
Tutor académico


Prof. Johliny Casanova
Tutor académico

DEDICATORIA

A dios por darme la fuerza necesaria para salir adelante y la oportunidad de conquistar mis metas.

A mis padres por apoyarme en todo momento, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba, por hacer todo lo posible para que yo pudiera lograr mis sueños. A ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

A mi hermano, por ser quien me inspira todos los días.

A mi familia, porque no pude haber tenido una mejor familia que la que tengo

A mis amigos, por brindarme su apoyo incondicional.

Majier Aponte.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por estar siempre a mi lado, por guiarme hacia mis triunfos y darme la fortaleza para afrontar las dificultades que se me han presentado. Gracias por permitirme hacer realidad mi sueño de convertirme en ingeniero, sin tu ayuda no lo hubiese podido lograr.

A mi madre María Chávez, por brindarme la vida, por ser mi sombra, mi amiga y principal motivación; su apoyo constante y su infinito amor siempre lo agradeceré, a mi padre Javier Aponte, por inculcar en mi los valores necesarios para ser una persona de bien, fuerte y humilde. Muchas gracias, soy lo que soy gracias a ustedes.

A mi hermano Javier Osneiber, mi orgullo, te agradezco no solo por estar presente durante todo el transcurso de mi vida, sino por la inmensa felicidad y diversas emociones que siempre me has causado. Gracias Dios por concederme el mejor hermano.

Un gran agradecimiento a mi casa de estudio, la Universidad Central de Venezuela, por permitirme formarme profesionalmente y como persona, a todos los profesores de la escuela de Ing. Química por darme su tiempo, ayuda y brindarme su conocimiento.

A mis tutores, Prof. Carmen López y Prof. Johliny Casanova, por su dedicación, esfuerzo y confianza, permitiendo así guiar la consecución del presente TEG.

A mis tías Carmen Chávez y Ligia Chávez porque hacen sentir que mis esfuerzos son valiosos y por su incondicional apoyo. A mi primo Andrés, Andrea, Paola, Ana por ser mis primeros amigos de vida y por todo el amor que me brindan.

A Raúl Guevara, por su gran ayuda durante toda la carrera, solo tú sabes a ciencia cierta todo lo que he pasado en la universidad y siempre me diste la ayuda y la fe, gracias por creer siempre en mí. A mi amiga y hermana de corazón Charlotte Prieto, por ser la persona con la que he podido contar en innumerables ocasiones y ser una verdadera amiga. A Mis amigos Vicente, Cheo, Greissy, Aquiles, Kike, Cesar, Castro, China, Caro, Yessica, Lyanne, Roberto, Vanessa, Johany, Jean, Luis Ramírez, quienes me han apoyado durante la realización de este trabajo y durante el transcurso de mi carrera. A todos Gracias.

Majier Aponte.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado en primer lugar a Dios, por permitirme llegar hasta este momento de mi carrera.

A mis padres quienes me dieron vida, educación, apoyo y consejos.

A mi Familia quienes me apoyaron en todo momento.

A mis compañeros de estudio, a mis maestros y amigos, quienes sin su ayuda nunca hubiera podido hacer esto posible.

Luis Ramírez.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios, por estar a mi lado siempre y darme fortaleza para superar las adversidades que se presentaron, gracias por guiarme en el cumplimiento de esta meta. A la ilustre Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por permitirme estudiar y formarme como profesional en mi carrera. A mis tutores Carmen López y Johliny Casanova por su apoyo, dedicación y enseñanza durante el desarrollo de nuestro Trabajo Especial de Grado. A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por brindarme su ayuda y conocimientos a lo largo de mi formación como profesional.

A mis padres Rosa María Pérez y José Francisco Ramírez Olivera, por darme la vida, que siempre creyeron en mí y con su apoyo y amor me dieron fuerzas y energías en todo momento. A mis tíos, quienes siempre me apoyan y en especial a mi Tío Claro Antonio Pérez, quien siempre estuvo en todo momento apoyándome hasta ahora como un padre y aunque ya no estés con nosotros físicamente, siempre será una luz que guiara mi camino. A mis hermanos, primos y Familiares, por estar siempre conmigo a lo largo de mi formación profesional y personal.

A todos aquellos que me brindaron una mano amiga en todo momento, en especial a Majier Aponte, Johany Medina, Kevin Contreras, Yessica Blanco, Luis Rodríguez, Lyanne Flores, Roberto De Sousa, Vanessa Soria, Margaret Figueira, Rafael Vera, Alberto Gómez, Gabriel Pestana, Engerbert Martínez, Raúl Guevara, entre otros amigos que no salen sus nombres pero también merecen mis agradecimientos, con quienes compartí y formamos una gran amistad además de apoyarme y alentarme durante mi formación como ingeniero químico.

A todos Ustedes... Mil Gracias!!!

Luis Ramírez.

Aponte C., Majier C.

Ramírez P., Luis J.

“SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJA RELACIÓN SI/AL A PARTIR DE CAOLÍN COMERCIAL DE VENEZUELA”

Tutoras académicas: Prof^a. Carmen Milena López. Prof. Johliny Casanova.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2015, 81 Pag.

Palabras claves: Caolín, Pirofilita, Zeolita tipo A, Faujasita, Hidroxisodalita, Zeolitas, DRX.

Resumen. En el presente trabajo se estudió la síntesis de zeolita de baja relación Si/Al (A, FAU e HSOD), a partir de caolín. Los sólidos fueron sintetizadas empleando como fuente de silicio y aluminio dos caolines de diferente procedencia, uno suministrado por la empresa FANAPROMI C.A y otro proveniente del km 88 proporcionado por PDVSA-Intevep, los cuales fueron sometidos a diversos tratamientos térmicos para su transformación en metacaolin. Las zeolitas se sintetizaron mediante tratamiento hidrotérmico a 100 °C, con tiempo de cristalización 2 a 24 horas. Los sólidos resultantes fueron identificados por Difracción de Rayos X (DRX), y para alguno de ellos se determinó la capacidad de adsorción de agua. Los caolines originales fueron caracterizados mediante DRX y análisis Termogavimétrico. Fue posible obtener a partir del caolín suministrado por FANAPROMI C.A, una única fase cristalina pura (HSOD), pese a los diversos tratamientos realizados al caolín, a su vez se demostró que este tratamiento térmico no es de gran relevancia ya que se puede obtener bajo las mismas condiciones zeolita HSOD utilizando solo el caolín original. En el caso del caolín del km 88, se logró obtener los tres tipos de zeolitas de interés. La zeolita tipo A se obtuvo empleando las mejores condiciones de síntesis utilizadas con el caolín de FANAPROMI, con un 10 % de capacidad de adsorción y buena cristalinidad relativa. También fue posible la síntesis de zeolita tipo A usando condiciones reportadas en otros trabajos anteriores empleando 2 y 4 horas de cristalización. Para la zeolita faujasita tipo X, se empleó 18 horas de cristalización y envejecimiento por 24 horas a temperatura ambiente, proporcionando una capacidad de adsorción de agua igual al 14%. Estos resultados revelan que el caolín procedente del km 88 del Edo Bolívar, constituye la materia prima más adecuada para las síntesis de zeolita tipo A y FAU, mientras que la fase HSOD puede obtenerse a partir de los dos caolines implementados.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
I.2 OBJETIVOS.....	4
I.2.1 Objetivo general.....	4
I.2.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	5
II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL CAOLÍN.....	5
II.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL CAOLÍN.....	7
II.2.1 Deshidroxilación, definición y características.....	8
II.3 CAOLÍN EN VENEZUELA.....	10
II.4 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS.....	11
II.5 ZEOLITA DE INTERÉS.....	12
II.5.1 Zeolita tipo A.....	12
II.5.2 Zeolita tipo Faujasita (FAU).....	13
II.5.3 Zeolita Hidroxisodalita (HSOD).....	14
II.6 USOS INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS.....	14
II.7 ANTECEDENTES SOBRE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE CAOLÍN.....	15
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	20
III.1 MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO 21	
III.2 ESTUDIO DE LA SINTESIS DE ZEOLITA A PARTIR DE CAOLÍN....	21
III.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA A PARTIR DE CAOLÍN.....	22
III.3 PREPARACION DE LA SOLUCION DE ALUMINATO DE SODIO....	24
III.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL CAOLÍN.....	25
III.4.1 Tratamiento térmico especial.....	26
III.5 CINETICA DE CRISTALIZACIÓN.....	26
III.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.....	27
III.6.1 Difracción de rayos X.....	27
III.6.2 Análisis termogravimétrico.....	31
III.6.3 Análisis térmico diferencial (ATD).....	32

III.6.4	Capacidad de adsorción de agua.....	33
	CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	34
IV.1	CARACTERIZACIÓN DEL CAOLÍN DE PARTIDA Y CONDICIONES DE PRE-TRATAMIENTO PARA SU TRANSFORMACIÓN EN METACAOLÍN	
	34	
IV.2	INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH EN EL TRATAMIENTO DEL CAOLÍN CALCINADO	39
IV.3	EFFECTO DE LA ADICION DE UNA FUENTE DE SILICIO O ALUMINIO ADICIONAL, SOBRE EL TRATAMIENTO ALCALINO DEL CAOLÍN CALCINADO	41
IV.4	EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO DEL CAOLÍN DE PARTIDA SOBRE EL RESULTADO DEL TRATAMIENTO ALCALINO EFECTUADO.	45
IV.5	DIAGRAMA DE FASE TERNARIO EN EL SISTEMA Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ PARA LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON CAOLÍN DE FANAPROMI.	
	50	
IV.6	CINETICA DE CRISTALIZACIÓN (CAOLÍN DE FANAPROMI).....	52
IV.7	EXPERIENCIAS REALIZADAS A PARTIR DEL CAOLÍN SUMINISTRADO POR PDVSA- INTEVEP PROVENIENTE DEL Km 88 DEL ESTADO BOLÍVAR.	54
IV.7.1	Caracterización del caolín del km 88 y condiciones de pre-tratamiento para su transformación en metacaolín	54
IV.7.2	Experiencias de síntesis a partir de Caolín del Km 88	56
IV.7.3	Diagrama de fase ternario en el sistema Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ para los tratamientos realizados con el caolín del Km 88	61
IV.7.4	Cinética de cristalización (caolín km 88).....	63
IV.8	CAPACIDAD DE ADSORCION DE AGUA DE LAS MEJORES ZEOLITAS OBTENIDAS	69
	CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	71
IV.1	CONCLUSIONES.....	71
IV.2	RECOMENDACIONES.....	73
	BIBLIOGRAFIA.....	74
	ANEXOS.....	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1 Estructura de las zeolitas (García, 1999).....	12
Figura N° 2 Esquema general de la metodología	20
Figura N° 3 Procedimiento experimental general para la síntesis de zeolita	23
Figura N° 4 Reactor y agitador para el mezclado de los reactivos	23
Figura N° 5 Medio de calentamiento para la cristalización (Estufa)	24
Figura N° 6 Medio de Filtración y molienda.....	24
Figura N° 7 Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacy y Higgins, 2001)..	29
Figura N° 8 Patrón de DRX de la zeolita FAU (Treacy y Higgins, 2001).....	30
Figura N° 9 Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001)	30
Figura N° 10 Análisis termodiferencial de una muestra de caolinita (García, 1997) .	33
Figura N° 11 Patrón de DRX del caolín original de FANAPROMI. P: pirofilita, K: caolinita, I: illita, Q: cuarzo.....	34
Figura N° 12 Termograma correspondiente al caolín original de FANAPROMI.....	35
Figura N° 13 DRX del caolín de FANAPROMI calcinado a diferentes temperaturas y tiempos (Tabla N° 6). (a) 400°C x 4h, (b) 400°C x 24h, (c) 600 °C x 4h, (d) 850 °C x 4h, (e) 850°C x 24h.....	37
Figura N° 14 DRX del caolín con el tratamiento especial (Tabla N°9)	38
Figura N° 15 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis M1, M2, M3, M4, M9 Y M14. P: Pirofilita, Q: Cuarzo, I:Illita, H:Hidroxisodalita, A:zeolita A	40
Figura N° 16 Patrones DRX de las síntesis a partir de caolín de FANAPROMI, con adición de una fuente de aluminato de sodio. P: Pirofilita, I:Illita, H:Hidroxisodalita, A:zeolita A, S: SOD Bicchulite	43
Figura N° 17 Patrones DRX de las síntesis a partir de caolín de FANAPROMI, con adición de una fuente de silicato de sodio. P: Pirofilita, I:Illita, H:Hidroxisodalita, ZP: Zeolita P, F: Faujasita	44
Figura N° 18 Patrones DRX de las síntesis M15, M16, M17, M18, M19, M29, H:Hidroxisodalita.	46

Figura N° 19 Patrones DRX de las síntesis M20, M21, M22, M23. H: Hidroxisodalita, ZP: Zeolita P	48
Figura N° 20 Patrones DRX de las síntesis M24 y M25. H: Hidroxisodalita, F: Faujasita, Q: Cuarzo.....	49
Figura N° 21 Diagrama de fases ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamiento realizados con caolín de FANAPROMI.....	51
Figura N° 22 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M14)	52
Figura N° 23 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M14 a través del tiempo.....	53
Figura N° 24 Patrón de DRX del caolín original del Km 88. K: caolinita, Q: cuarzo	54
Figura N° 25 Termograma correspondiente al caolín original del Km 88.....	55
Figura N° 26 Patrón de DRX del caolín original del Km 88 calcinado a 850°C por 4 horas. Q: cuarzo	56
Figura N° 27 Patrones DRX de las síntesis M26, M27 y M28. H: Hidroxisodalita, A: Zeolita A, ZP: Zeolita P, Q: Cuarzo	57
Figura N° 28 Patrones DRX de las síntesis M30 y M39. H: Hidroxisodalita, A: Zeolita A, Q: Cuarzo.....	59
Figura N° 29 Patrones DRX de las síntesis M31 y M32. ZP: Zeolita P, F: Faujasita, Q: Cuarzo	60
Figura N° 30 Diagrama de fases ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamiento realizados con caolín del km 88.	62
Figura N° 31 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M27)	64
Figura N° 32 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M27 a través del tiempo.....	64
Figura N° 33 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M32)	66
Figura N° 34 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M32 a través del tiempo.....	66

Figura N° 35 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M30)	68
---	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Características de los principales constituyentes del grupo de minerales arcillosos (Klein, 1997).....	6
Tabla N° 2. Clasificación de la zeolita respecto al tamaño de poro.....	11
Tabla N° 3. Características generales de la zeolita	12
Tabla N° 4. Reactivos utilizados.....	21
Tabla N° 5. Materiales y equipos utilizados.....	21
Tabla N° 6. Composición química de los caolines.	22
Tabla N° 7. Temperatura y tiempo de calcinación del caolín de partida.	25
Tabla N° 8. Muestras con tratamiento térmico especial.....	26
Tabla N° 9. Tiempos de estudio cinético de las zeolitas seleccionadas.....	27
Tabla N° 10. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del NaOH. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M1, M2, M3, M4, M9 y M14	39
Tabla N° 11. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del agregado de una solución de aluminato de sodio como fuente de aluminio adicional. (Temperatura de cristalización 100 ° C por 24 horas): Muestras M5, M6, M7 y M8.....	42
Tabla N° 12. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del agregado de una solución de silicato de sodio como fuente de silicio adicional. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M10, M11, M12 y M13	42
Tabla N° 13. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del pre-tratamiento del caolín. (Temperatura de cristalización 100 ° C por 24 horas): Muestras M15, M16, M17, M18, M19 y M29	45

Tabla N° 14. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del pretratamiento del caolín. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M20, M21, M22 y M233	47
Tabla N° 15. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas bajo condiciones sugeridas por Wibowo y colaboradores (2010): Muestras M24 y M25	49
Tabla N° 16. Composiciones molares de puntos con difracciones características de interés. Síntesis a partir del caolín Fanapromi.....	51
Tabla N° 17. Porcentaje (%) de cristalinidad de las muestras M34, M35, M33 y M14	53
Tabla N° 18. Experiencias de síntesis a partir del caolín calcinado del Km 88, empleando condiciones similares a las usadas con el caolín FANAPROMI.	57
Tabla N° 19. Condiciones de síntesis M36 y M39 a partir de caolín calcinado del Km 88, bajo condiciones favorables a la síntesis de zeolita A	59
Tabla N° 20. Condiciones de síntesis M31 y M32 a partir de caolín calcinado del Km 88, bajo condiciones favorables a la síntesis de zeolita FAU (Yáñez, 2013)	59
Tabla N° 21. Composiciones molares de zonas donde se obtuvieron fases cristalinas puras con caolín del km 88.....	62
Tabla N° 22. Porcentaje (%) de cristalinidad y parámetro de celda (a_0) de las muestras M40, M41, M42 y M27	65
Tabla N° 23. Porcentaje (%) de cristalinidad y parámetro de celda (a_0) de las muestras M43, M44, M45 y M32	67
Tabla N° 24. Porcentaje (%) de cristalinidad de las muestras M36, M37, M38 y M30	67
Tabla N° 25. Capacidad de adsorción de agua de las mejores zeolitas obtenidas.	69

INTRODUCCIÓN

Venezuela es el octavo país a nivel mundial y el primero de América Latina en contar con las mayores reservas probadas de gas natural, distribuidos entre gas asociado y no asociado. Su deshidratación es imprescindible, pues, el vapor que contiene el gas puede ocasionar corrosión, taponamientos por congelación en procesos criogénicos o por formación de hidratos. Los adsorbentes que se imponen, comúnmente, en el proceso comercial antes descrito deben exhibir requisitos típicos tales como alta porosidad, alta superficie interna, alta eficiencia de adsorción en un amplio rango de concentraciones, bajo costo de adquisición, entre otras. Uno de los desecantes sólidos que cumplen con las características expuestas anteriormente son las zeolitas, las cuales se obtienen frecuentemente a partir de soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos.

Los minerales de arcilla están constituidos por agregados de silicatos de aluminio hidratados. Físicamente son considerados coloides compuestos por partículas extremadamente pequeñas (tamaño inferior a $2\mu\text{m}$), y su origen está generalmente asociado a los productos de meteorización o alteración hidrotermal de minerales primarios aluminosilicatados (Martínez, 2012). Entre los diferentes tipos de minerales de arcilla está el grupo del caolín, el cual es una fuente potencial de silicio y aluminio y recurso mineral de muy bajo costo.

Actualmente, en Venezuela no se produce sólidos adsorbentes a nivel comercial, dependiendo su suministro de las importaciones. Es por ello que resulta de interés el desarrollo de tecnologías propias a nivel nacional para la producción de zeolitas, aplicables a la deshidratación del gas natural, considerando los recursos minerales presentes en el país.

El presente Trabajo Especial de Grado, tuvo como finalidad el estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al a partir de caolín, particularmente las zeolitas A, Faujasitas e HSOD, aplicables como adsorbentes en el proceso de deshidratación del gas. Este trabajo es parte de la línea de investigación del proyecto desarrollado en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, sobre el desarrollo de

metodologías para la síntesis de tamices moleculares, específicamente del tipo zeolitas de baja relación Si/Al, a partir de materia prima nacional.

Para llevar a cabo los objetivos correspondientes a este trabajo se presenta su estructura organizada en cinco capítulos. El primer capítulo contiene los fundamentos de la investigación como lo son el planteamiento del problema y el objetivo general seguido de los objetivos específicos. El segundo capítulo contiene el marco teórico, donde se incluyen los conceptos necesarios del tema tratado. Posteriormente se presenta en el tercer capítulo el marco metodológico, donde se describe el procedimiento de las experiencias de síntesis planificadas para el cumplimiento de los objetivos planteados, se incluye además las técnicas de caracterización usadas, para la determinación de las propiedades de los sólidos preparados. En el cuarto capítulo se presentan los resultados y las discusiones respectivas de los resultados obtenidos de las experiencias señaladas en el capítulo previo, con el fin de exponer a detalle que se obtuvo de las diferentes síntesis realizadas. El quinto capítulo contiene las conclusiones y recomendaciones derivadas de este Trabajo Especial de Grado. Finalmente, se listan las referencias bibliográficas consultadas, y se incluyen una sección de anexos con los cálculos tipos de la síntesis.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente el uso de zeolitas para la deshidratación del gas natural es uno de los requerimientos exigidos en los procesos claves para el aseguramiento de flujo de este insumo. Dado que la industria del gas es un vector estratégico para Venezuela debido a las grandes reservas de gas natural existentes, la síntesis de zeolitas, en particular las de baja relación Si/Al, se convierte en un tema de investigación de interés, principalmente si implica el uso de materiales de partida de bajo costo y disponibles en Venezuela, como lo es el caolín. Existe una cantidad considerable de trabajos relacionados con las síntesis de zeolitas a partir de caolín, esta arcilla es una fuente potencial de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas (Breck, 1974), sin embargo, las condiciones y el resultado de la síntesis depende grandemente de la naturaleza del caolín de partida y de su pre-tratamiento.

En trabajos previos realizados recientemente en la Escuela de Ingeniería Química de la UCV (Yáñez, 2012, Contreras y Rondón, 2014), se logró obtener zeolitas a partir de materia prima nacional con características idénticas a los adsorbentes comerciales. Por lo que se demostró que empleando fuentes de silicio y aluminio e hidróxido de sodio, producidos en Venezuela es posible generar sólidos adsorbentes con un desempeño similar a los sólidos que se emplean actualmente en empresas nacionales tales como refinerías, mejoradores, plantas petroquímicas, entre otras.

Basado en lo antes expuesto, el presente Trabajo Especial de Grado, tiene como objetivo, estudiar la síntesis de zeolitas a escala de laboratorio partiendo de caolín como fuente de silicio y aluminio y de hidróxido de sodio, empleando la metodología de síntesis desarrollada previamente usando soluciones individuales de silicato y aluminato de sodio, con el fin de continuar con la generación de una propuesta de ingeniería adaptada a las necesidades del país

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo general

Establecer las condiciones base para la síntesis de zeolita, empleando un caolín comercial de Venezuela como material de partida.

I.2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar el caolín de partida y determinar las condiciones de pre-tratamiento para su transformación en metacaolín.
2. Determinar la influencia de la concentración de NaOH en el tratamiento del caolín calcinado.
3. Estudiar el efecto de la adición de una fuente de silicio o de aluminio adicional, sobre el tratamiento alcalino del caolín calcinado.
4. Estudiar el efecto del pre-tratamiento del caolín de partida sobre el resultado del tratamiento alcalino efectuado.
5. Definir el diagrama de fase ternario en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamientos realizados.
6. Determinar la cinética de cristalización para las condiciones más favorables de transformación de caolín en zeolita.
7. Caracterizar los sólidos obtenidos para la determinación de sus propiedades, y seleccionar los parámetros que permiten la obtención de una determinada fase.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Para la síntesis de zeolita frecuentemente se utilizan como fuente de silicio y aluminio, soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que al mismo tiempo son fuentes de cationes de compensación. También puede utilizarse sílices, alúminas (sólidas o en suspensión coloidal), o puede usarse un material que contenga ambos elementos tales como las arcillas. Las arcillas tipo caolín, constituidas por SiO_2 y Al_2O_3 , representan un material natural conveniente debido a su bajo costo. Este Trabajo de Grado está orientado hacia la preparación de zeolitas de baja relación Si/Al a partir de Caolín de procedencia venezolana como fuente de silicio y aluminio.

II.1 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL CAOLÍN

Los silicatos representan uno de los grupos de minerales más abundantes de la corteza terrestre. La unidad fundamental de la estructura de los silicatos es el tetraedro SiO_4 y se clasifican en diferentes grupos de acuerdo a la forma en que se combinan los tetraedros. El grupo de los minerales arcillosos pertenecen a los filosilicatos también conocidos como silicatos laminares.

Arcilla es un término petrográfico, y, como la mayoría de las rocas, está constituida por un cierto número de diferentes minerales en proporciones variables; algunos de ellos con partículas muy pequeñas. La palabra arcilla se emplea con referencia a un material de grano fino, terroso, que se hace plástico al ser mezclado con agua. Las técnicas de rayos X han demostrado que las arcillas están constituidas predominantemente por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de arcilla, y que son, en esencia silicatos aluminicos hidratados. En alguno de ellos, el aluminio está parcialmente sustituido por magnesio o hierro y los álcalis y alcalinotérreos pueden estar presentes como constituyentes esenciales. Aunque una arcilla puede estar formada por un mineral de arcilla, por lo general hay varios de ellos mezclados con otros minerales tales como, feldespatos, cuarzo, carbonatos y micas. (Klein, 1997).

Dentro del grupo de los minerales arcillosos, se encuentran la caolinita, pirofilita y el talco. La caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) es el principal constituyente del caolín o de la arcilla, mineral de origen supergénico que se produce por la meteorización o alteración hidrotérmica de los silicatos de aluminio particularmente feldespatos. Por su parte, la pirofilita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) es un mineral relativamente raro que se encuentra en las rocas metamórficas, pertenece a los silicatos de tres capas dioctaédricos, siendo el miembro alumínico del grupo talco-pirofilita; al no sustituirse el aluminio por el magnesio, no se observa entre los dos minerales del grupo ninguna formación de cristales mixtos. Tanto la pirofilita como el talco presentan propiedades semejantes como lo son la escasa dureza, buenas propiedades térmicas, aislantes y eléctricas. A continuación se presenta en la Tabla N°1 las características del grupo de los minerales arcillosos.

Tabla N° 1. Características de los principales constituyentes del grupo de minerales arcillosos (Klein, 1997).

Mineral	Composición	Cristalografía	
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	39,5% Al_2O_3 46,5% SiO_2 14,0% H_2O	Triclínico	
		Distancia interplanares características	
		d's(Å)	Intensidad lineal
		7,5	(10)
		3,57	(10)
		2,55	(8)
		2,49	(9)
		2,33	(10)
Pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	28,3% Al_2O_3 66,7% SiO_2 5,0% H_2O	Monoclínico	
		Distancia interplanares características	
		d's(Å)	Intensidad lineal
		9,21	(6)
		4,58	(5)
		4,40	(3)
		3,08	(10)
		2,44	(2)
Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Puro: 31,7% MgO 63,5% SiO_2 4,8% H_2O	Monoclínico	
		Distancia interplanares características	
		d's(Å)	Intensidad lineal
		9,34	(10)
		4,66	(9)
		3,12	(10)
		2,48	(7)
		1,87	(4)

El caolín es una arcilla que consiste esencialmente en caolinita o minerales de arcilla relacionados, el término caolín se aplica con frecuencia sin especificar la pureza de los depósitos de los que procede. Muchos de estos depósitos son esencialmente caolinita pura y requieren poco proceso de concentración, pero con frecuencia se presentan impurezas, que pueden llegar a ser esenciales a la hora de determinar las propiedades del caolín, como por ejemplo su color (en estado natural el caolín es habitualmente blanco). Algunos de los minerales presentes en un caolín pueden ser cuarzo, muscovita, biotita, esmectita, ilmenita, anatasa, rutilo, lecoxeno, goethita y trazas de zirconio, turmalina y grafito (García, 1999).

El caolín se forma al meteorizarse los feldespatos, producidos por la acción combinada del sol, el viento, la lluvia, el agua, el aire y los procesos de desintegración orgánica, para luego ser transportados por inundaciones y depositados en lagos, pantanos y campos. Las arcillas tipo caolín constituyen una familia cuyas variedades van a depender de sus características químicas. (Velásquez y col., 2011)

II.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL CAOLÍN

El caolín se somete con frecuencia a procesos de diversa índole que tienen como finalidad lograr un material más reactivo, conocido como metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), éste es un aluminosilicato de carácter amorfo que reacciona más fácilmente tanto con ácidos como con bases. De entre los diferentes procesos descritos en la literatura cabe mencionar dos por su mayor uso: (i) activación mecánica y (ii) activación térmica. Ambos ocurren mediante deshidroxilación y pérdida de cristalinidad de la caolinita y, aunque cada uno tiene ciertas particularidades, el segundo es el más empleado con preferencia por un gran número de ventajas entre las que cabe destacar el tiempo necesario para lograr la activación (García, 1999).

El proceso de activación mecánica se lleva a cabo en molinos y da lugar a la formación de un producto activo, debido probablemente a un proceso de deshidroxilación inducido por la energía mecánica aportada. Por otra parte, el proceso de activación térmica se efectúa en hornos continuos o por cargas y puede llevarse a cabo según dos

modalidades que varían según la forma en que la materia prima se pone en contacto con la fuente de calor. Según este criterio, se pueden distinguir: (i) Proceso súbito o flash: el caolín se introduce en un horno que se halla previamente a la temperatura de régimen. Generalmente, se emplean tiempos de residencia muy cortos y temperaturas muy altas, que pueden alcanzar varios miles de grados centígrados. (ii). Proceso progresivo: el caolín se introduce en un horno a temperatura ambiente y se calienta progresivamente hasta alcanzar la temperatura de régimen (García, 1999).

Torres, J y colaboradores (2011), presentaron un estudio comparativo de 5 caolines procedentes de diferentes regiones de Colombia, con la finalidad de producir metacaolín. Los caolines de partida fueron sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 700 °C por 2 horas. Basándose en antecedentes que indican a la presencia de caolinita como responsable de la transformación estructural a metacaolín, las muestras de caolín fueron sometidas a diferentes análisis para determinar la presencia de caolinita. Las técnicas aplicadas para la caracterización de los caolines les permitieron determinar de una manera semicuantitativa la calidad de los mismos. Las muestras con mayor contenido de caolinita y mayor amorficidad presentaron los mayores índices de actividad. Cabe acotar que caolines con contenido en caolinita del 50% tratado térmicamente, dan origen a metacaolín de buena calidad.

II.2.1 Deshidroxilación, definición y características

A partir de una temperatura de 500 °C y continuando, en algunos casos, hasta 900 °C las arcillas pierden grupos OH en forma de agua, proceso conocido con el nombre de deshidroxilación. La temperatura y velocidad con que se pierden los grupos hidroxilo depende de la naturaleza de la arcilla y de su tamaño de partícula: la reducción del tamaño de partícula, especialmente cuando viene acompañado de baja cristalinidad, tiende también a reducir el intervalo de temperaturas. En general, la caolinita empieza a perder sus hidroxilos en el intervalo de 450 - 600 °C.

El proceso de deshidroxilación de una arcilla viene usualmente acompañado de una modificación en la estructura, pero no por su completa destrucción. En la caolinita la

pérdida de hidroxilos produce una contracción que continua hasta el intervalo de vitrificación. En el intervalo de temperatura de 800 - 950 °C la estructura del mineral de arcilla se destruye y se produce una contracción aún mayor como consecuencia de variaciones en la forma y el tamaño de las partículas, su grado de cristalinidad. A temperaturas mayores a 900 °C se desarrollan nuevas fases cristalinas en todas las arcillas excepto en aquellas con una gran proporción de hierro, metales alcalinos o alcalinotérreos, en cuyo caso puede haber un proceso de fusión posterior a la pérdida de estructura sin que llegue a presenciarse fase cristalina alguna. Las fases iniciales de alta temperatura suelen estar relacionadas con la estructura original de la arcilla, mientras que las fases finales están más relacionadas con su composición. Este proceso concluye con la fusión del mineral que, en el caso de la caolinita, tiene lugar en el intervalo 1650 -1775 °C (García, 1999).

El proceso de deshidroxilación de la caolinita conduce a un producto de estructura amorfa que habitualmente se denomina metacaolín o metacaolinita. Se pueden distinguir diferentes etapas dentro del proceso de deshidroxilación:

- T= 500 - 900 °C. Deshidroxilación propiamente dicha, es decir, eliminación de agua de cristalización acompañada de una desaparición progresiva de la cristalinidad.
- T= 900 - 1100 °C. Etapa de transición, en el curso de la cual la metafase amorfa se reorganiza.
- T > 1100°C. Etapa de recristalización en el curso de la cual las fases transitorias se transforman en fases bien cristalizadas y estables a altas temperaturas, es decir mullita y cristobalita.

Por debajo de los 500 °C el proceso de deshidroxilación es reversible, implicando pocas transformaciones, principalmente deformaciones pequeñas de las capas octaédricas; por encima de esta temperatura la caolinita sufre un cambio irreversible que involucra la pérdida de grupos OH estructurales, lo cual se refleja por un pico endotérmico en la curva DTA (García, 1999).

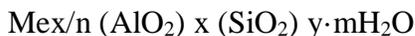
II.3 CAOLÍN EN VENEZUELA

La revista Paréntesis muestra en su tercera edición (2008), un estudio realizado por rusos, donde se reporta que Venezuela posee 30 millones de toneladas de caolín en reserva. Los depósitos comerciales de este mineral se ubican a lo largo de una extensa zona de Bolívar nororiental, asociados con rocas precámbricas intensamente meteorizadas y lateritizadas. Tres grandes áreas poseen las reservas más importantes de caolín: 1) depósitos ubicados al oeste de río Caroní: se ubican cuatro yacimientos de caolín, la Margarita, San Rafael, Santa Rita y Nuevo Mundo; 2) Región del kilómetro 88: guarda posiblemente, las mayores reservas de caolín del Estado Bolívar. Estudios geológicos detallados indican que los depósitos constituyen extensos mantos residuales en contacto con rocas metamórficas laterizadas y en muchos casos cubiertos por sedimentos jóvenes del río Cuyuní; 3) Región de Uputa: los depósitos de la región son pequeños si se les compara con otros distritos de caolín del Estado Bolívar, y se encuentran estrechamente asociados con rocas metamórficas de igual composición que el granito, compuesto por cuarzo, feldespato y mica del complejo de Imataca.

Cabe destacar que, en territorio larense existen numerosos afloramientos de arcillas de color blanco. Estos afloramientos se encuentran en forma aislada, en una franja que se extiende del Suroeste desde la población de Barbacoas hasta más de 30 km al Norte de Bobare. Los yacimientos localizadas en los alrededores de Sanare, Yay y el Yeso poseen una apreciable cantidad de caolinita con alto contenido de cuarzo y de hierro. Ahora bien, en los Cerritos Colorados, situados un kilómetro al Norte de la Población de Bobare, hay un afloramiento de arcilla blanca pirofilítica de un espesor aproximado de 20 metros, descansando sobre areniscas cuarcíticas y cubiertas por lutitas moteadas. Hasta el momento en Venezuela los únicos depósitos de arcillas pirofilíticas se ha obtenido en las zonas septentrionales, entre los pueblos de Carorita y Bobare (López y col., 2003)

II.4 ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS ZEOLITAS

J.V Smith define las zeolitas como aluminosilicatos cristalinos con la fórmula general:



Donde Me es un catión de valencia n, m el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unitaria (Giannetto, 1990).

Desde el punto de vista estructural, las zeolitas son complejos poliméricos inorgánicos cristalinos basados en una red de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 unidos por oxígenos. Esta estructura contiene canales u orificios interconectados que son ocupados por moléculas de agua y cationes. Los cationes son móviles y frecuentemente sufren fenómenos de intercambio iónico. El agua puede ser eliminada de modo reversible, generalmente mediante la aplicación de calor.

Cabe destacar que, una primera clasificación de las zeolitas puede establecerse a partir del número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino. Así, pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande ($\theta > 9 \text{ \AA}$), de poro grande $6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$, de poro mediano $5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$, y de poro pequeño $3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$, dependiendo de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 18, 12, 10 u 8 átomos de oxígeno (Tabla N°2) (Giannetto, 1990).

Tabla N° 2. Clasificación de la zeolita respecto al tamaño de poro

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetros de poros \AA	Ejemplos
Poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9; VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	FAU
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5; ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita; A

En la Tabla N° 3 se pueden observar las características generales de las zeolitas, las que dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos (Giannetto, 1990).

Tabla N° 3. Características generales de la zeolita

Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	Varios cientos m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/ 100 g
Capacidad de adsorción	< 0,35 cm ³ / g
Estabilidad térmica	desde 200 °C hasta más de 1000 °C

II.5 ZEOLITA DE INTERÉS

Actualmente, se conocen 40 zeolitas naturales y más de 100 variedades de zeolitas sintéticas (tamices moleculares, sorbentes), estas últimas son más adecuadas para las investigaciones y responden mejor a los requerimientos de la industria debido a su alta homogeneidad y pureza. Para este Trabajo Especial de Grado es de interés la síntesis de zeolita de baja relación Si/Al, siendo las más destacadas las zeolita tipo A, zeolita tipo faujasita y la hidroxisodalita.

II.5.1 Zeolita tipo A

Sintetizada normalmente bajo forma sódica, presenta una relación Si/Al igual a 1. Este tipo de zeolita no se encuentra en la naturaleza. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:

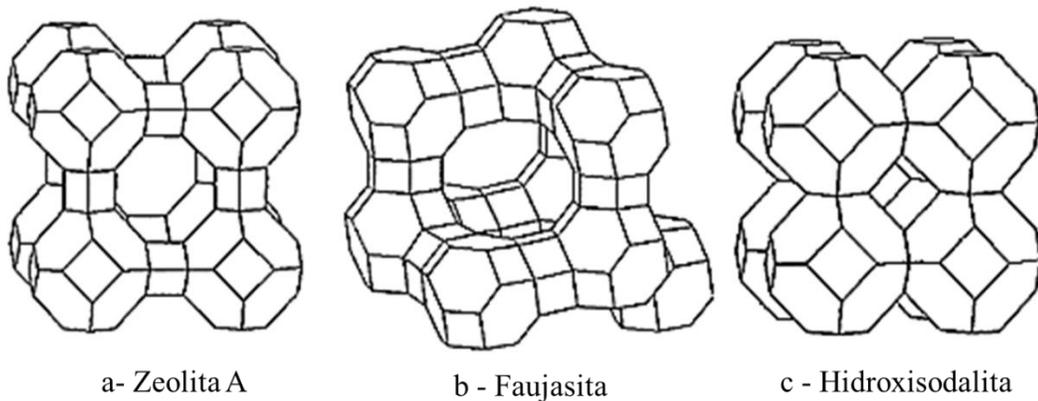
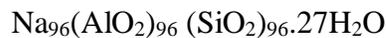


Figura N° 1 Estructura de las zeolitas (García, 1999).

La estructura de la zeolita tipo A (supercaja α) está formada por la unión de un cubo simple C_4 - C_4 y un octaedro truncado, mejor conocido como caja β o caja sodalita, como se puede observar en la Figura N° 1a. 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 CO₂ entre otras. Esta propiedad de la zeolita A es de mucho de interés y le otorga gran utilidad como tamiz molecular (Giannetto, 1990).

Debido a la posición que ocupan los cationes en la estructura zeolítica, el diámetro efectivo del poro puede variar dependiendo el tipo de catión de compensación. Si el catión es potasio el diámetro efectivo es aproximadamente 3 Å y la zeolita es conocida como zeolita 3A, si es sodio 4A y finalmente si es calcio 5A. Estos diámetros efectivos le otorgan a la zeolita A los diferentes empleos como tamiz molecular específico.

II.5.2 Zeolita tipo Faujasita (FAU)

Este tipo de zeolitas en su forma sintética, están representadas por las zeolitas tipo X e Y, y presentan topológicamente la misma estructura cristalina que la zeolita natural faujasita. La diferencia entre las dos formas radica en la relación Si/Al intrarreticular: para la zeolita X presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1,5, y para las zeolita Y entre 1,5 y 3. La estructura es muy estable térmicamente y tiene el mayor volumen vacío de las zeolitas aluminosilicatos conocidas. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:



La estructura de la zeolita tipo FAU (supercaja α) está formada por la unión de dobles anillos de seis tetraedros, C_6 - C_6 , y un octaedro truncado, mejor conocido como caja β o caja sodalita, como se puede observar en la Figura N° 1b (Giannetto, 1990).

Las zeolitas tipo faujasitas poseen un diámetro interno igual a 12,4 Å y a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno

de abertura libre cercano a los 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 α , 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 α , al cual se ingresa por 6 átomos de oxígenos, tiene un diámetro de 2,2 Å (Giannetto, 1990).

El tamaño de diámetro de los poros, al igual que en la zeolita A, le otorga a la zeolita FAU la propiedad de tamiz molecular. Para el caso de la zeolita tipo X, si el catión de compensación es Na el diámetro de poro efectivo será de 8 Å y la zeolita será conocida como 10X y si es calcio el diámetro es 10 Å el tipo de zeolita será 13X, por otra parte para la zeolita tipo Y si el catión de compensación es Na la zeolita se le conocerá con el nombre de NaY y de ser potasio KY.

II.5.3 Zeolita Hidroxisodalita (HSOD)

Un miembro de interés perteneciente al grupo de mineral sodalita es la hidroxisodalita hidrofílica (Si/Al=1), de fórmula química de su celda unitaria:



Debido al tamaño de abertura pequeño de poro ($\sim 2,7$ Å) es candidata ideal en la separación de moléculas pequeñas tales como NH_3 (2,55 Å), H_2O (2,65 Å), y dependiendo las condiciones del proceso, de H_2 (2,95 Å) a partir de mezclas de gases o líquidos. La Figura N° 1c representa la estructura de la zeolita tipo Hidroxisodalita.

II.6 USOS INDUSTRIALES DE LAS ZEOLITAS

La característica principal de las zeolitas es su estructura, con un elevado número de poros de tamaño uniforme que se encuentra en el rango de dimensiones de las moléculas pequeñas y que les permite actuar como tamices moleculares, ya que pueden discriminar moléculas en base a su tamaño. Las zeolitas actúan como adsorbentes cuya selectividad difícilmente se halla en otros materiales. Entre las zeolitas de uso más extendido se hallan las del grupo de la faujasita (A, X e Y), que tienen una gran

aplicación en adsorción, catálisis e intercambio iónico. Típicamente, la zeolita Y se emplea en catálisis mientras que las zeolitas A y X tienen mayor aplicación en procesos de adsorción e intercambio iónico debido a su mayor número de cationes presentes en su estructura.

Las propiedades estructurales tienen un amplio rango de aplicaciones industriales, en catálisis son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas principalmente para la refinación del petróleo. También se utilizan para la adsorción de una gran variedad de materiales ya que pueden remover agua a presiones parciales muy bajas, pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezcla de gases. Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente permitiendo el intercambio iónico en un medio acuoso, esta propiedad permite el uso de zeolitas como ablandador de agua, y como aditivo para detergente y jabones.

II.7 ANTECEDENTES SOBRE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE CAOLÍN

La obtención de una zeolita es un proceso complejo desde el punto de vista químico y todavía está en fase de estudio. Dicho proceso puede dividirse en diferentes etapas con el fin de alcanzar un mejor entendimiento sobre el mismo. Estas etapas son: formación del gel, envejecimiento, nucleación y cristalización. Cuando se parte de materia prima sólida hay que añadir una o dos etapas previas a la formación del gel: acondicionamiento de la materia prima (calcinación, ajuste de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, eliminación de hierro, titanio, entre otros.) y la disgregación de la materia prima en el medio en que se formará el gel, generalmente alcalino. (García, 1999).

Ahora bien, cada una de las etapas mencionadas se ve fuertemente influenciada por un buen número de variables, entre las que caben mencionar por su relevancia las siguientes: naturaleza de los reactivos y disolventes, razones molares de los reactivos, procedimiento de mezcla de los reactivos, temperatura, tiempo y agitación. La temperatura, la naturaleza de los reactivos y el procedimiento de mezcla de los mismos

intervienen en el tiempo necesario para completar la etapa de cristalización. Las razones molares determinan el tipo de zeolita que se formará, aunque tiene también influencia sobre el tiempo de cristalización. A continuación se resumen las principales observaciones derivadas de algunos trabajos relacionados con la síntesis de zeolitas a partir de caolín, que sirven de base para el desarrollo de este trabajo.

Villavicencio, C. y colaboradores (2009), realizaron el estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes, utilizando como materia prima caolín con alto contenido de caolinita procedente del km 88 del Edo. Bolívar. El caolín de partida fue calcinado durante 1,5 horas a 700 °C, para su transformación en metacaolín. La optimización de la síntesis se llevó a cabo variando parámetros como la concentración de NaOH 2M, empleando 3 horas de cristalización a 90 °C. Comprobaron que a mayores temperaturas y tiempo de calcinación, se favorece la formación de la estructuras metaestables de zeolita A, y a partir de cierto valor, se produce la conversión a estructuras más estables como la hidroxisodalita. Obtuvieron para concentraciones de NaOH alrededor de 2,0 M ($\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}=1,81$), zeolita A de elevada cristalinidad.

Yáñez, A. (2012), presentó un estudio de la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, partiendo de caolín procedente de Barquisimeto Edo. Lara (24,5%p. Al_2O_3 ; 66,81% p. SiO_2 ; 0,65%p. Na_2O ; 1,15%p. KOH), constituido por caolinita, illita y cuarzo. Él mismo fue calcinado a 850°C por 4 horas obteniendo una fase más reactiva (metacaolín). Partiendo de una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$ y $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2= 0,42$, bajo las siguientes condiciones de síntesis: envejecimiento por 24 horas con agitación, temperatura de cristalización de 100 °C durante 24 horas, se logró obtener zeolita hidroxisodalita.

García, F. (1999), realizó una tesis doctoral sobre los procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X, utilizando caolín procedente de Cornwall (Reino Unido), con una composición en peso: 85% caolinita; 1% cuarzo; 12% mica y 2% feldespatos como materia prima. El caolín fue mezclado con ácido clorhídrico (HCl) 5N para aumentar

la relación Si/Al del caolín y, posteriormente, fue calcinado a 900 °C por 0,5 horas; la formación del gel se realizó a 70 °C por 1 hora con 500 rpm de agitación, dejando envejecer la mezcla durante 12 horas a 20 °C, la cristalización se llevó a cabo a 80 °C por 6,5 horas con 250 rpm de agitación. Se obtuvo como resultado de la síntesis zeolita X con pequeñas proporciones de zeolita A y P.

Otro trabajo de interés a considerar relacionado con la síntesis de zeolita a partir de caolín es el realizado por **Liu, X. y colaboradores (2003)**, en donde sintetizaron mediante el método “in-situ” zeolita NaY a partir de caolín a base de carbón. El componente dominante de este caolín es $Al_2(Si_2O_7)(OH)_4$, dopado con una cantidad de hierro y trazas de Ni, Mn, Cu, Ti y una pequeña cantidad de cuarzo; se le realizó un pretratamiento con hidróxido de sodio durante 3 horas a una temperatura de 850 °C para su activación, dando como resultado metacaolín. La síntesis se efectuó añadiendo al caolín activado una cierta cantidad de Na_2SiO_3 , que actúa como una fuente de silicio de refuerzo, se dispersaron en agua desionizada con agitación suave durante 1 hora. La mezcla se envejeció a temperatura ambiente durante un periodo deseado para formar la suspensión del gel. Finalmente, se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con teflón en el asiento para cristalizar a una temperatura de 97°C. Obtuvieron zeolita tipo NaY de buena estabilidad hidrotérmica.

Wibono, W. y colaboradores (2010), estudiaron la o-metilación del fenol con metanol en fase líquida sobre una zeolita KNaX, obtenida a partir de caolín proveniente de Indonesia característico por poseer Halloysita entre 40 - 60 %. El caolín fue sometido a un tratamiento severo, en donde, se calcinó por 24 horas a 750 °C, luego fue mezclado con soda cáustica (50% p.), para luego ser calcinado nuevamente durante 6 horas a 850 °C, obteniendo finalmente metacaolín. La zeolita fue preparada mezclando 7,5 g de caolín calcinado, 14 g de soda caustica, 6,73 g de KOH y 98,64 g de agua desmineralizada. Se realizó la síntesis hidrotérmica a 90 °C por 72 horas, utilizando una composición de partida de gel: 3,83 Na_2O : 1,17 K_2O : Al_2O_3 : 2,97 SiO_2 : 118 H_2O . Se logró obtener zeolita tipo KNaX (Si/Al=1) a partir de caolín pre-tratado, la cual fue

utilizada con éxito como un catalizador básico para la o-metilación de fenol con metanol como un agente de metilación en disolvente.

Existen otros trabajos de interés a considerar relacionados con la síntesis de zeolita A y la zeolita Faujasita. **Belviso, C. y colaboradores (2013)**, sintetizaron zeolita tipo A y tipo X, a partir de 2 muestras de caolín proveniente de China. La primera muestra poseía caolinita bien cristalizada con pequeñas cantidades de cuarzo e illita (Kch), la segunda muestra de caolín tenía caolinita poco cristalizada con cierta cantidad de anatasa (KGA-2). Para ambas se realizó un pretratamiento mediante fusión alcalina con NaOH a 650 °C por 1 hora para obtener metacaolinita. La relación en peso caolinita:NaOH utilizada fue de 1:1,2. El polvo obtenido de la fusión alcalina se dejó enfriar y se mezcló con agua destilada agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Los experimentos se realizaron a diferentes temperaturas de cristalización (desde 25-60 °C) por 96 horas, luego procedieron a centrifugar, lavar con agua y por último secar durante 12 horas. Lograron obtener zeolita X a partir de 25 °C utilizando Kch y a partir de 35 °C utilizando KGA-2. Demuestran que la KGA-2 es propicia para la síntesis de zeolita tipo A y zeolita tipo X, pero para la obtención de esta última se debe tener en cuenta que el resultados es más significativo a partir de temperaturas mayores de 35°C. Esto puede deberse a un comportamiento metaestable de la zeolita tipo X. Cabe destacar que el uso del caolín (Kch), promueve la formación de ambos tipos de zeolita. Estos resultados indican que la presencia de impurezas mineralógicas dificulta la formación de zeolita tipo X, ya que requiere temperaturas mayores de cristalización.

Kazemimoghadam, M. y Mohammadi T. (2011), prepararon zeolita nanoporosa hidroxisodalita utilizando arcilla tipo caolín. El caolín proveniente de Inglaterra con un 89% de caolinita, fue calcinado a 700 °C durante 3 horas para obtener metacaolinita. Las relaciones molares utilizadas fueron las siguientes: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 1$, $\text{NaO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=65$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$. La cristalización se realizó a 100 °C por 24 horas. Obtuvieron zeolita hidroxisodalita la cual fue utilizada para la deshidratación de

mezclas acuosas de etanol, reflejando un buen rendimiento en la separación de etanol/agua.

Ma, Y. y colaboradores (2013), realizaron un estudio sobre la síntesis y caracterización de la zeolita 13X a partir de un caolín natural de China, el cual poseía un 55 % de caolinita, 44% illita y 1% de cuarzo. Molieron NaOH y caolín variando la relación en peso NaOH/Caolín en (1-0-1,5 y 2), para luego fusionarlos en un crisol de cerámica durante 4 horas a 200°C, con la finalidad de lograr la activación del caolín. La mezcla fundida se enfrió a temperatura ambiente y se le añadió agua (10g mezcla fundida/75ml de agua). Posteriormente agitaron durante 2 horas a 50 °C a 800 rpm para homogeneizar la mezcla. La cristalización se realizó a 90 °C a 300 rpm durante (0-1-4-6-12 y 24 horas). Demostraron que, al utilizar una relación en peso NaOH/Caolín igual a 2, se destruye por completo los picos de todos los minerales presentes, logrando así la activación completa del caolín. Obtuvieron las mejores condiciones de zeolita 13X a las 8 horas de cristalización debido a que a las 6 horas se observan picos de zeolita A. Por su parte, señalan que a temperaturas mayores de 8 horas de cristalización los picos de zeolita 13X disminuyen apareciendo picos de zeolita hidroxisodalita.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se expone la metodología utilizada para el alcance de los objetivos propuestos. Este Trabajo Especial de Grado busca la obtención de zeolita de baja relación Si/Al a partir de caolín Venezolano para el posterior análisis de resultados. La síntesis se realiza mediante el desarrollo del tratamiento hidrotérmico, utilizando como material de partida una fuente de sílice y alúmina (caolín). Para ello, se dispone en el laboratorio de dos muestras de caolines con diferentes composiciones mineralógicas. A continuación se presenta un esquema general de la metodología desarrollada.

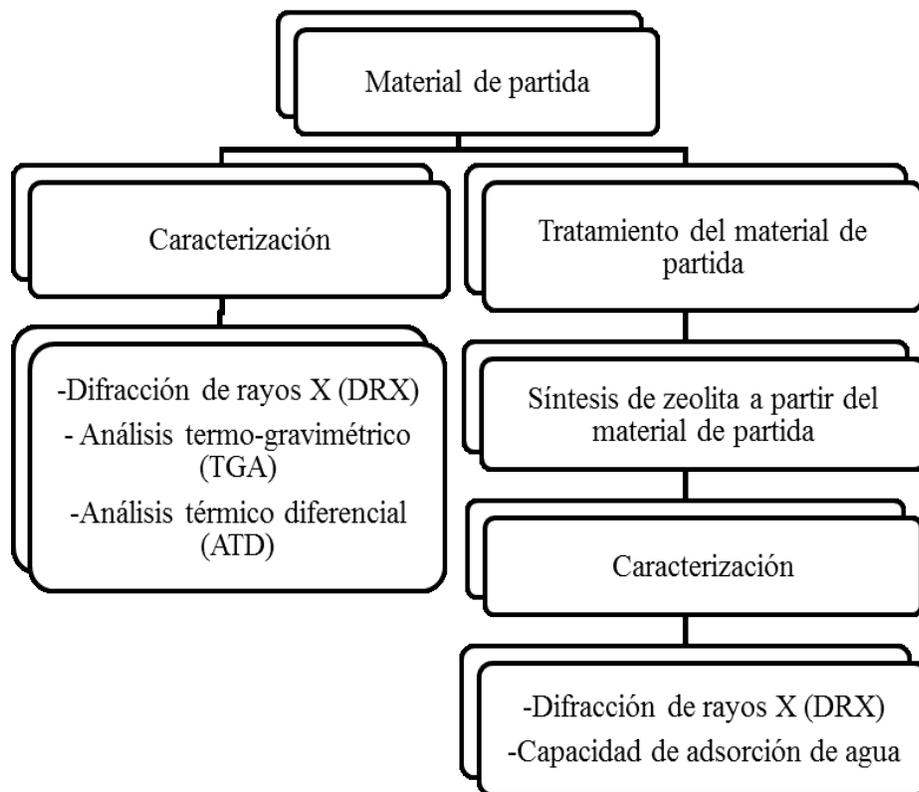


Figura N° 2 Esquema general de la metodología

III.1 MATERIALES EMPLEADOS PARA LLEVAR A CABO EL PROYECTO

En la Tabla N° 4 se indican los reactivos que se emplearon para el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

Tabla N° 4. Reactivos utilizados

Reactivos
- Silicato de sodio neutro suministrado por GLASSVEN de composición 8,43 %p Na ₂ O; 27,18%p SiO ₂ y 64,40%p H ₂ O.
- Caolín suministrado por la empresa FANAPROMI C.A y una muestra de caolín del km 88 (Estado Bolívar) suministrada por PDVSA INTEVEP
- Alumina trihidratada (28,9% p. Al) de CVG BAIXILUM.
- Soda Cáustica de PEQUIVEN suministrada por INDUCHEM C.A. de composición 50% p. de NaOH.
- Agua Destilada

En la Tabla N°5 se presentan los materiales y equipos utilizados para el desarrollo de este trabajo especial de grado.

Tabla N° 5. Materiales y equipos utilizados

Materiales	Equipos
- Bureta.	- Agitador con impulsor tipo turbina
- Kitazato y embudos de Buchner.	- Estufa marca GS Blue M Electric.
- Envases de polipropileno con tapa.	- Muffla marca NeyVulcan 3-550.
- Papel de Filtro.	- Hidratador y desecador.
- Pinzas, Crisoles, Guantes.	
- Agitador de vidrio.	
- Beakers.	
- Mortero con mazo.	

III.2 ESTUDIO DE LA SINTESIS DE ZEOLITA A PARTIR DE CAOLÍN

De manera general, se realizaron una serie de experiencias para la síntesis de la zeolita tipo A. A partir de una composición fija determinada por el caolín de FANAPROMI, se variaron algunos parámetros relacionados con la composición de la mezcla de partida, temperatura y tiempo de calcinación del caolín, así como la variación de la relación SiO₂/Al₂O₃, ya sea añadiendo una fuente de silicio o de aluminio adicional. Para evaluar la potencialidad del caolín en la síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, se emplearon condiciones de síntesis basadas en el trabajo de Yánes A. en el 2011,

variando las composiciones de síntesis de las zeolitas a obtener en los siguientes intervalos:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 - 8 ; \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0 - 16,8 ; \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,22 - \infty$$

En una segunda parte de experiencias, se partió de las condiciones de preparación consideradas más convenientes para un tipo de zeolita determinado, a partir del caolín FANAPROMI, y se hicieron síntesis adicionales utilizando el caolín suministrado por PDVSA INTEVEP proveniente del km88 del Edo. Bolívar.

El criterio de selección de las mejores condiciones de preparación para las zeolitas, se realizó en base a la obtención de líneas de difracción en el patrón de DRX característico del tipo de zeolita deseada: tipos HSOD, FAU o A.

III.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA SINTESIS DE ZEOLITA A PARTIR DE CAOLÍN

Las síntesis fueron realizadas en el laboratorio “Valoración del Gas Natural y corrientes de Refinería” de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, para el estudio se dispone de dos caolines, procedentes de diferentes áreas de Venezuela, uno originario de la empresa FANAPROMI C.A y el otro donado por PDVSA INTEVEP. En la Tabla N° 6 se presenta la composición química de cada uno de ellos.

Tabla N° 6. Composición química de los caolines.

Caolín	Composición (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.I
FANAPROMI C.A	62,5	25,02	0,15	0,02	0,35	0,3	0,5	11,08
PDVSA INTEVEP	49	34,4	0,54	0,56	0,06	0,12	1,44	13,01

Un esquema del procedimiento experimental utilizado para la síntesis de zeolita se muestra en la Figura N° 3.

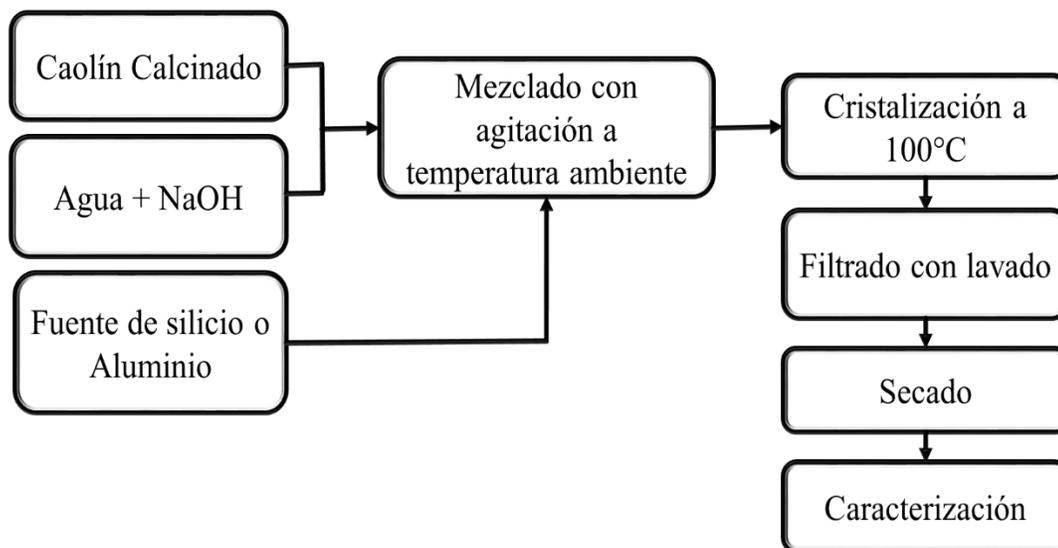


Figura N° 3 Procedimiento experimental general para la síntesis de zeolita

Los reactivos correspondientes (solución de hidróxido de sodio, agua destilada, aluminato de sodio o silicato de sodio), se incorporan en un reactor (envase de plástico) para realizar la mezcla con el caolín calcinado, para ello, se utilizó un agitador tipo turbina (Figura N° 4).



Figura N° 4 Reactor y agitador para el mezclado de los reactivos

Una vez realizado el mezclado durante una hora para lograr una buena homogeneización, se colocó el recipiente en una estufa como medio de calentamiento a 100 °C, con el objetivo de lograr la cristalización de la zeolita (Figura N° 5).



Figura N° 5 Medio de calentamiento para la cristalización (Estufa)

Transcurrido en tiempo de cristalización se filtraron y lavaron las muestras en un embudo tipo buchner, hasta obtener un pH entre 8 y 9. Finalmente se secaron en la estufa a 100 °C durante 24 horas, y molieron en un mortero para el posterior envasado (Figura N°6).



Figura N° 6 Medio de Filtración y molienda

III.3 PREPARACION DE LA SOLUCION DE ALUMINATO DE SODIO

A partir de alúmina trihidratada, se preparó una solución de aluminato de sodio con el menor contenido de agua y soda cáustica, cumpliendo con la disolución total de la alúmina. Las condiciones seleccionadas fueron tomadas de un trabajo realizado en paralelo con este trabajo (De Sousa y Flores, 2015), en base a los siguientes pasos:

Preparación:

1. En un recipiente se agregaron 10 g de Alúmina trihidratada y 18 g de soda cáustica, se utilizó un agitador magnético para homogeneizar la mezcla.
2. Posteriormente, el recipiente se colocó en una plancha de calentamiento. La mezcla se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de disolución que es aproximadamente unos 90 °C.
3. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó para su posterior uso.

III.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL CAOLÍN

El tratamiento térmico del caolín da lugar a transformaciones estructurales, que llevan a la obtención de Metacaolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). De estos productos, el Metacaolín (MK), es un aluminosilicato de carácter amorfo y alta reactividad. La calidad del Metacaolín obtenido se relaciona con las características químicas y mineralógicas de los materiales de partida. Los Caolines se trataron térmicamente con el fin de producir Metacaolín. A los productos resultantes se les determinó su carácter amorfo a partir de la técnica de Difracción de Rayos X. En la Tabla N° 7 se muestran las temperaturas y tiempos de calcinación utilizados para las síntesis.

Tabla N° 7. Temperatura y tiempo de calcinación del caolín de partida.

Caolín de partida	Temperatura de calcinación	Tiempo de calcinación
FANAPROMI	400	4
FANAPROMI	400	24
FANAPROMI	600	4
FANAPROMI	850	4
FANAPROMI	850	24
PDVSA INTEVEP (km88)	850	4

La escogencia de estas temperaturas se hizo con la finalidad de observar, cómo afecta el pretratamiento al caolín de partida, a una temperatura baja (400°C), una temperatura intermedia (600°C) y una temperatura alta (850°C) y así lograr distinguir el efecto de la temperatura y del tiempo.

III.4.1 Tratamiento térmico especial

Al caolín de FANAPROMI se le realizó un tratamiento térmico especial, aplicando condiciones mucho más severas, similar a la utilizada por (Wibowo, W. y colaboradores 2010), la cual consistió en lo siguiente:

1. Se pesó aproximadamente 15 g de caolín de FANAPROMI calcinado a 850°C por 24 horas y se mezcló durante 1 hora con 30 g de soda cáustica (50% p.). La mezcla resultante se filtró y lavó hasta obtener un pH entre 8 y 9.
2. Posteriormente la muestra se dejó secar en la estufa durante 24 horas a 100 °C, para luego volver a calcinar durante 6 horas a 850 °C.

Para evaluar la influencia de este tratamiento se tomaron dos muestras durante todo el proceso, las cuales se caracterizaron por DRX. La primera muestra se tomó luego de aplicar el tratamiento alcalino (punto 1) y la otra después de aplicar todo el tratamiento térmico especial (punto 2). En la Tabla N° 8 se indican las muestras con el tratamiento térmico especial.

Tabla N° 8. Muestras con tratamiento térmico especial.

Muestra	Punto	Condición de la muestra
CT1	1	Caolín FANAPROMI calcinado a 850°C por 24 horas + tratamiento alcalino
CT2	2	CT1 + calcinación a 850 °C por 6 horas

III.5 CINETICA DE CRISTALIZACIÓN

El estudio de la cinética, se realizó para 4 composiciones de la mezcla de síntesis donde fue posible obtener las zeolitas de interés: Zeolitas tipo A, FAU y HSOD; de las diferentes muestras sintetizadas se seleccionaron las denominadas M14-M27-M32-M36, representantes de los tres tipos de zeolitas obtenidos en este trabajo. 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.

Muestra	Tipo de zeolita obtenida	Tiempo de estudio de cristalización
M-14	HSOD	4h, 6h, 14h y 24h
M-27	A	4h, 8h, 16h y 24h
M-32	FAU	4h, 8h, 13h y 18h
M-36	A	2h, 4h, 8h y 24h

Los parámetros determinados 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°7, 8 y 9 para cada tipo de zeolita. La muestra tomada como referencia corresponde a la suma de mayor intensidad de las líneas de DRX para cada zeolita en particular. 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.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas, modificando las propiedades del sólido. Es por ello, que la síntesis y modificación de zeolitas debe venir acompañada de una caracterización fisicoquímica bastante completa de las muestras (Giannetto, 1990). Los sólidos se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA-ATD) y capacidad de adsorción de agua.

III.6.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es un método que permite la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Las muestras que son sometidas a análisis son un polvo fino homogéneo, el cual es atravesado por un haz de rayos X.

La cristalinidad de las zeolitas puede ser estimada en base a la intensidad de las líneas de difracción características de la estructura, tomando como referencia una zeolita

patrón, que puede ser una muestra comercial o la zeolita con mayor intensidad de las líneas de difracción, dentro de una serie sintetizada. El porcentaje de cristalinidad (%CrDRX) puede ser determinado por la siguiente ecuación, esta es una medida relativa y los valores dependen de la muestra tomada como referencia (Giannetto, 1990).

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

De acuerdo al sistema cristalino de la zeolita, es posible la determinación del parámetro de celda unitaria utilizando el patrón de DRX. A partir del ángulo 2θ donde aparece la línea de difracción y conociendo la longitud de onda RX que inciden en la muestra, se determina la distancia interplanar utilizando la ley de Bragg representada por la ecuación: (Skoog, D. 1992)

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Dónde:

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

n= Número entero que representa el orden de difracción.

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

θ = Ángulo correspondiente a la línea de difracción de índices h,k,l.

Adicionalmente, a partir del patrón de DRX de los sólidos obtenidos y con el valor de la distancia interplanar obtenida en la ecuación (2) se determina el parámetro de celda, a partir de la siguiente ecuación aplicable solo a sistemas cristalinos cúbicos: (Giannetto, 1990)

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 \times (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Dónde:

h,k,l: Índices de Miller de cada línea de difracción(adim)

El promedio de los valores a_0 para las líneas tomadas, se toma como el parámetro de celda unitaria de la zeolita. Los índices de Miller de la ecuación (3) 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 Faujasita (Giannetto, 1990). A continuación se presentan las Figuras N°7, 8 y 9, donde se muestran los patrones de DRX típicos de las zeolitas A, FAU y HSOD, 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).

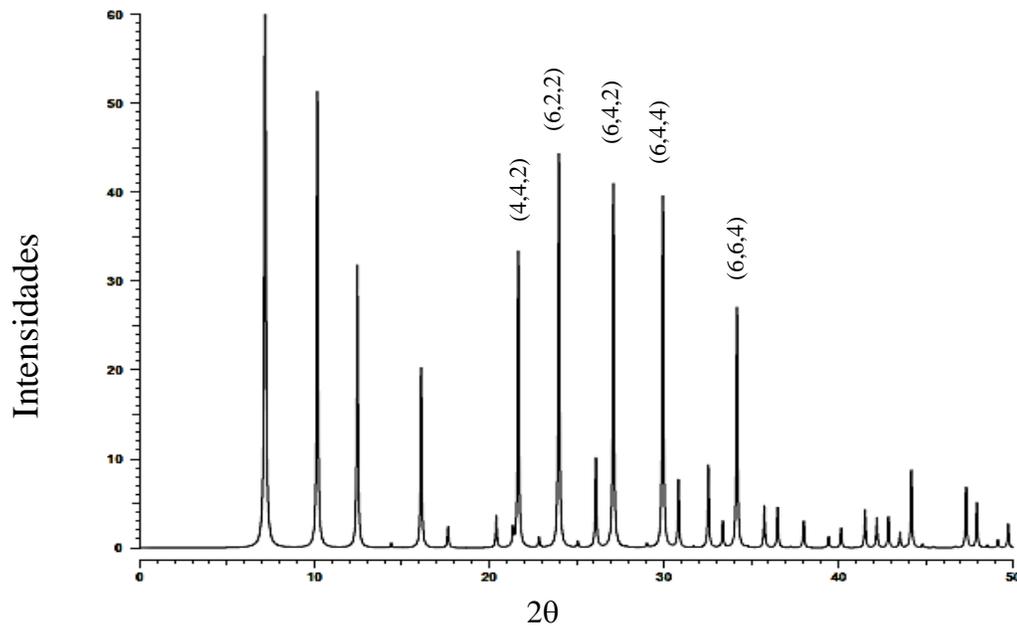


Figura N° 7 Patrón de DRX de la zeolita LTA hidratada (Treacy y Higgins, 2001)

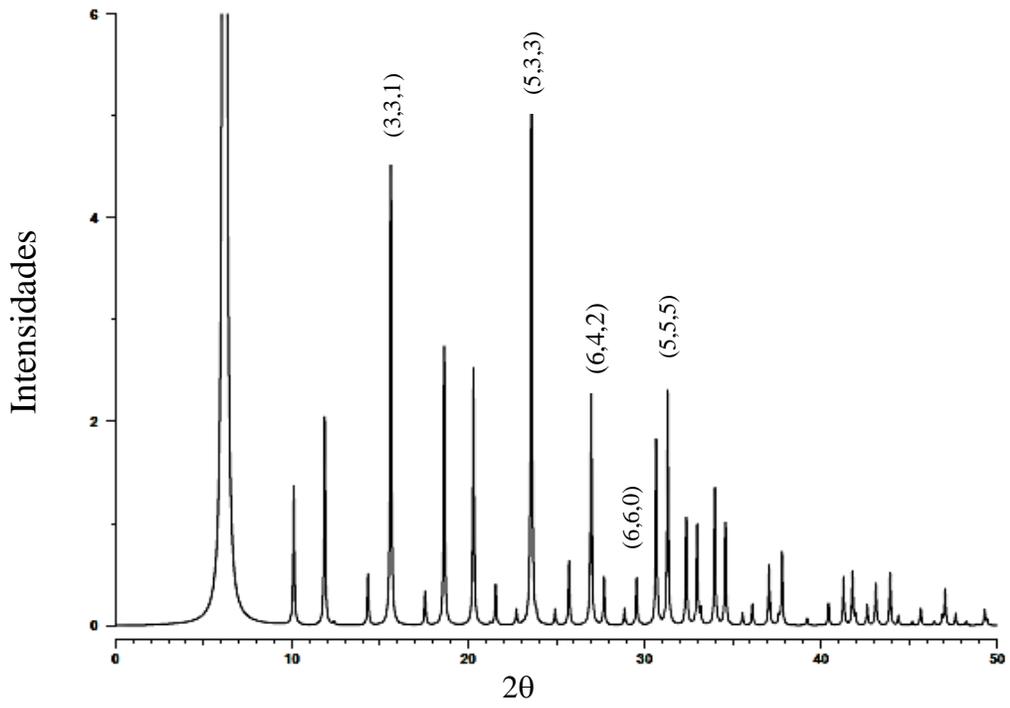


Figura N° 8 Patrón de DRX de la zeolita FAU (Treacy y Higgins, 2001)

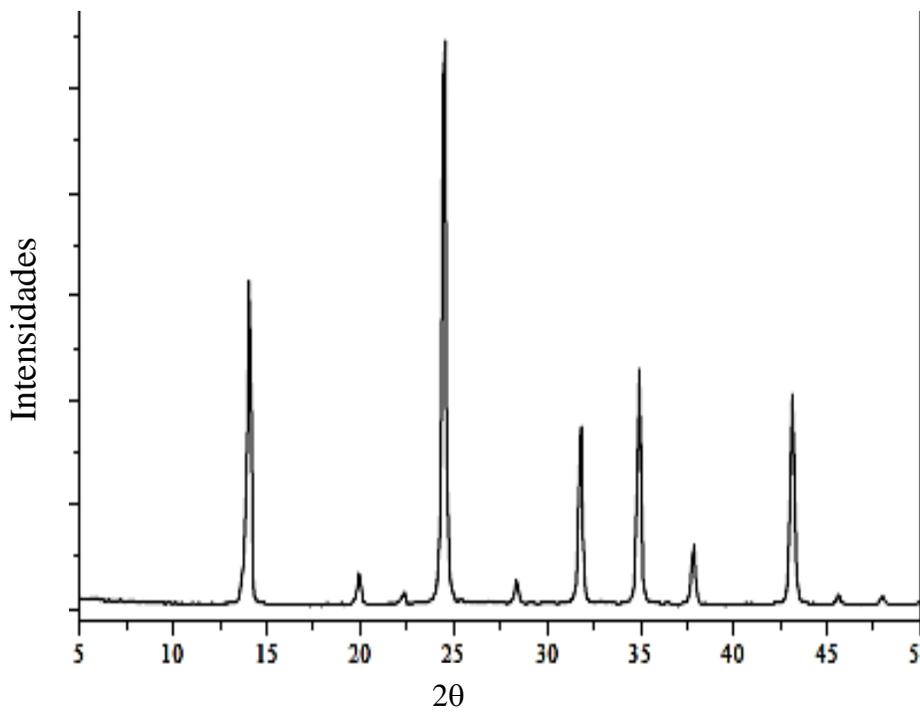


Figura N° 9 Patrón de DRX de la zeolita HSOD (Gómez, 2001)

Particularmente, para las zeolitas tipo Faujasita, se ha correlacionado el parámetro de celda con la relación Si/Al estructural de la zeolita. Al respecto varios investigadores han reportado una relación lineal entre el contenido de átomos de aluminio en la estructura con el parámetro de celda, un ejemplo es la siguiente ecuación propuesta por Breck y Flannigen (Giannetto, 1990):

$$N_{Al} = 115,2 \times (a_o - 24,191) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Dónde:

N_{Al} : Número de átomos de aluminio por celda unitaria.

Además,

$$N_{Al} + N_{Si} = 192 \quad (\text{Ecuación 5})$$

Entonces conociendo el valor del parámetro de celda y con las ecuaciones (4) y (5) se determina el valor de N_{Al} y N_{Si} y así, de esta manera se obtiene la relación Si/Al intrarreticular con la ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Los análisis de DRX fueron realizados en un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Las muestras fueron analizadas de 5 a 60 °2θ a una velocidad de 2 °2θ/min.

III.6.2 Análisis termogravimétrico.

Este método consiste en estudiar las pérdidas de peso de una sustancia, a medida que se somete a un aumento de la temperatura. El equipo involucrado incluye un horno de calentamiento eléctrico, en el cual una muestra del material se calienta a una rampa constante (normalmente 5°C por minuto) desde la temperatura ambiente hasta 1000°C

o en condiciones extremas, hasta 1500°C. En los minerales del grupo de las arcillas. Existe agua adsorbida en las superficies externas o internas y grupos OH estructurales. Cuando estas especies minerales se someten a calentamiento, ocurre en ellas una pérdida de peso debida a la deshidratación y deshidroxilación. La pérdida de peso causada por la temperatura se evalúa en un sistema dinámico sometiendo la muestra a un aumento constante de la temperatura, y registrando la pérdida de peso. Las curvas termogravimétricas se representan con figuras en las que el porcentaje de pérdida de peso es el eje de las ordenadas y la temperatura es el eje de las abscisas (García, 1997).

III.6.3 Análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial depende de la detección del calor desprendido o absorbido cuando ocurre un cambio de fase en una sustancia que se somete a calentamiento en un horno eléctrico desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 1200°C. La técnica consiste en calentar simultáneamente a una velocidad de calentamiento constante y lineal, dos muestras separadas; una desconocida y una de un material de referencia, midiendo la diferencia de temperatura de las dos muestras. Reacciones tales como cristalización, oxidación y otras reacciones químicas son exotérmicas, mientras que cambios de fase, deshidratación, descomposición e inversiones cristalinas son generalmente endotérmicos. Si se gráfica ΔT contra T , ocurre un pico dondequiera que ocurra un cambio de fase (Ver figura 10). Un pico exotérmico significa que la temperatura de la muestra problema se ha vuelto más alta que la del material inerte de referencia porque la reacción que tuvo lugar produce calor. Un pico endotérmico, en cambio, indica que el espécimen se encuentra a menor temperatura que el material inerte y por lo tanto necesita absorber más calor que el material de referencia durante la reacción (García, 1997).

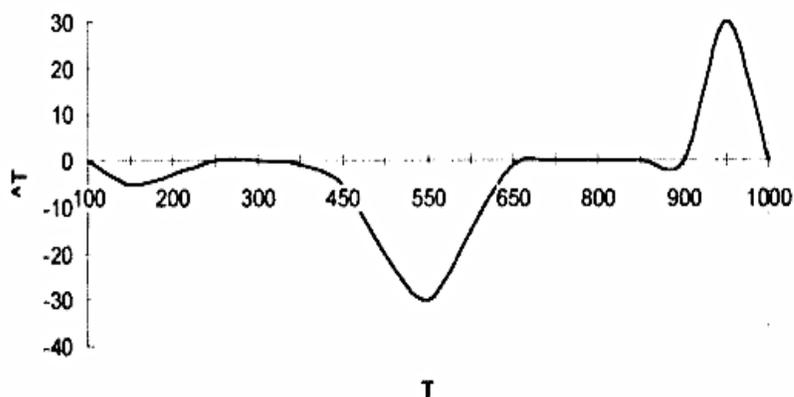


Figura N° 10 Análisis termodiferencial de una muestra de caolinita (García, 1997)

El estudio fue realizado en el equipo TA instruments SDT 2000 Simultaneous ATD-TGA, ubicado en la Facultad de Ciencias de la UCV. Los análisis fueron realizados bajo corriente de N₂ y corriente de aire, aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

III.6.4 Capacidad de adsorción de agua

Para determinar la capacidad de adsorción de agua se utilizó el método empleado por San Cristóbal y colaboradores (2010), que consiste en tomar 1 g de muestra (peso “a” en gramos), que será calentada en una mufla a 300 °C por 2 horas, luego se deja enfriar en un desecador y se pesa nuevamente (peso “b” en gramos). La pérdida de masa determina la capacidad de absorción de agua de la muestra original (CA_o) y es calculada mediante la ecuación 4:

$$Ca_o = \frac{(a-b)}{b} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 7})$$

Luego 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” en gramos) y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada (CA_h) calculada mediante la ecuación 5:

$$Ca_h = \frac{(c-b)}{b} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 8})$$

Un cálculo modelo de este tipo se presenta en la sección anexos cálculo tipo 2.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Para el logro de los objetivos planteados, se realizaron diversas experiencias de síntesis variando los parámetros requeridos. Las muestras preparadas fueron denominadas como M- seguido de un número, que indica la secuencia cronológica de preparación de los sólidos. Los resultados son presentados en función de los objetivos del trabajo.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DEL CAOLÍN DE PARTIDA Y CONDICIONES DE PRE-TRATAMIENTO PARA SU TRANSFORMACIÓN EN METACAOLÍN

En esta etapa se procede a la caracterización del caolín suministrado por la empresa FANAPROMI C.A. El patrón de DRX del caolín original se muestra en la figura N° 11, donde las tres líneas de difracción más intensas fueron identificadas como pertenecientes a *Pirofilita* (P), localizadas a ángulos 2θ de 9, 19.2 y 28.5. Se pueden observar además líneas de difracción menos intensas, correspondientes a *Kaolinita* (K) (ángulos 2θ de 12.4 y 24.9); *Illita* (ángulos 2θ de 8.83 y 17.8) y *Cuarzo* (Q) (ángulo 2θ de 26.65). Dado que la intensidad de las líneas de DRX se considera proporcional a la cantidad de mineral presente (Torres y col., 2011), se puede decir que el caolín FANAPROMI es una arcilla pirofilitica más que caolinitica, procedente probablemente de la región de Bobare, Estado Lara (López y col., 2003).

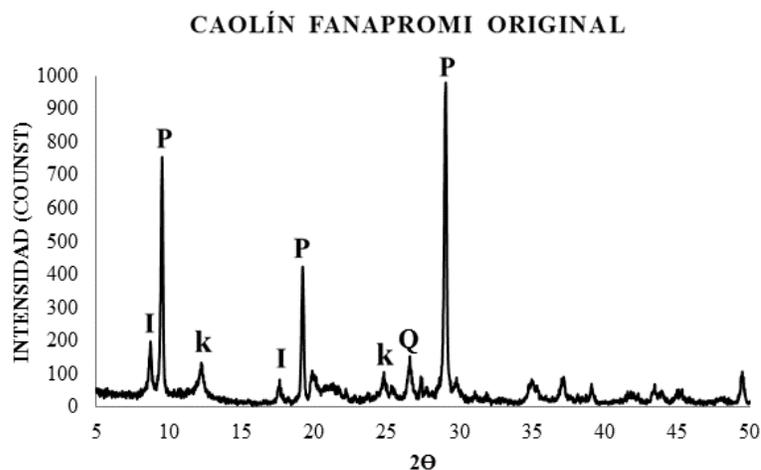


Figura N° 11 Patrón de DRX del caolín original de FANAPROMI. P: pirofilita, K: caolinita, I: illita, Q: cuarzo

En la Figura N°12, se muestra el termograma del caolín original, en donde se puede observar que hay dos pérdidas de masa durante el calentamiento de la muestra de caolín de FANAPROMI. La primera pérdida de masa que aparece en la curva TG entre 475 °C y 550 °C con un leve efecto endotérmico centrado aproximadamente a 510°C en la curva DTA. La segunda pérdida de masa ocurre en un amplio intervalo de temperatura de 550°C hasta 800 °C (curva TG), acompañado de un ancho pico endotérmico poco pronunciado centrado en alrededor 650°C (curva DTA). La pérdida total de peso fue de 6% en un amplio intervalo de temperatura. Hasta la temperatura máxima del análisis de 1000 °C, no ocurre re-cristalización a otra fase dado que no se observó ningún pico exotérmico. El proceso de deshidroxilación del caolín de FANAPROMI seguido por ATG-ATD, está de acuerdo al descrito por Li, G. y colaboradores (2014), estos autores reportan dos pérdidas similares de peso: la primera atribuida a la remoción de grupos hidroxilos octaédricos de la fase *Diaspora* (presente en la muestra analizada por los autores) y la segunda a la deshidroxilación de la pirofilita propiamente. En el caso del caolín de FANAPROMI, la primera pérdida de peso puede atribuirse a la deshidroxilación de las fases minoritarias Kaolinita e Illita, y la segunda a la deshidroxilación de la Pirofilita.

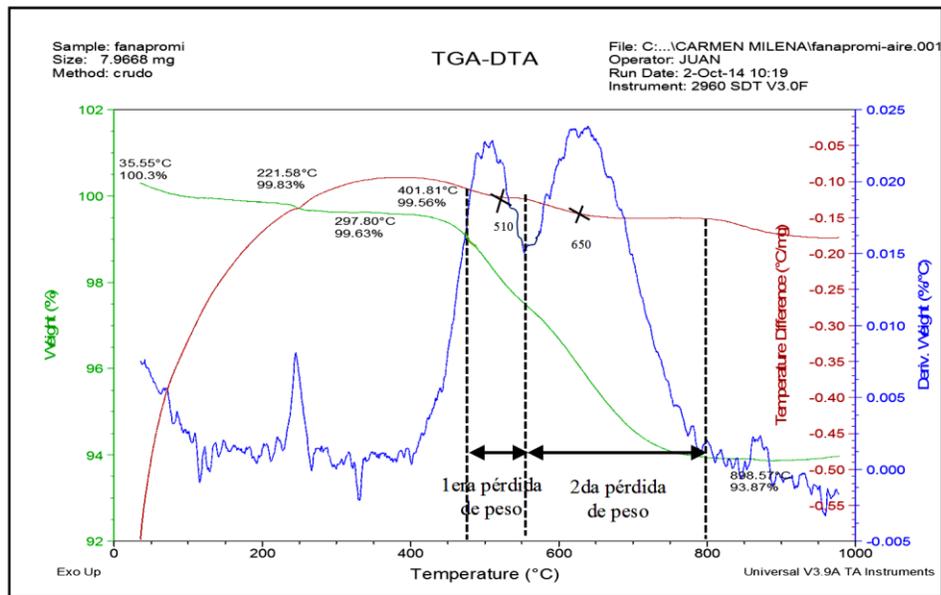


Figura N° 12 Termograma correspondiente al caolín original de FANAPROMI

Tratamientos térmicos realizados al caolín de FANAPROMI

Los patrones de DRX de todas las muestras de caolín sometidas a los tratamientos térmicos indicados en la Tabla N° 6, se muestran en la Figura N° 13. Para la menor temperatura de calcinación empleada (400°C, Figura 13a), se puede observar que las intensidades de todas las líneas de difracción disminuyen y que desaparecen las líneas de DRX atribuidas a la caolinita, manteniéndose sin cambio las líneas típicas de los otros minerales. En la figura 13b se observa igual comportamiento al de la Figura 13a, con menor intensidad de las líneas de difracción, lo que implica que ocurren pocos cambios en la muestra de caolín calcinado a 400°C al aumentar el tiempo de calcinación de 4 a 24 horas.

Al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación, en el patrón de difracción se observa un pequeño cambio (Figuras 13c, 13d y 13e), la posición de las líneas de DRX se desplazan hacia ángulos 2θ ligeramente menores, en comparación a las líneas DRX del caolín original (Figura N° 11). Las intensidades de las dos primeras líneas DRX correspondientes a la pirofilita disminuyen, mientras que la intensidad de difracción de la tercera línea aumenta a un valor similar al del caolín original. Estos ligeros cambios en el patrón de DRX indican que la pirofilita se transforma en pirofilita deshidroxilada manteniendo su estructura. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Li y colaboradores (2014), en donde se llega a la conclusión que la fase deshidroxilada y la original presentan ligeras diferencias en sus difractogramas DRX, lo que conduce a la existencia de pequeñas modificaciones en los enlaces y disposición de los átomos.

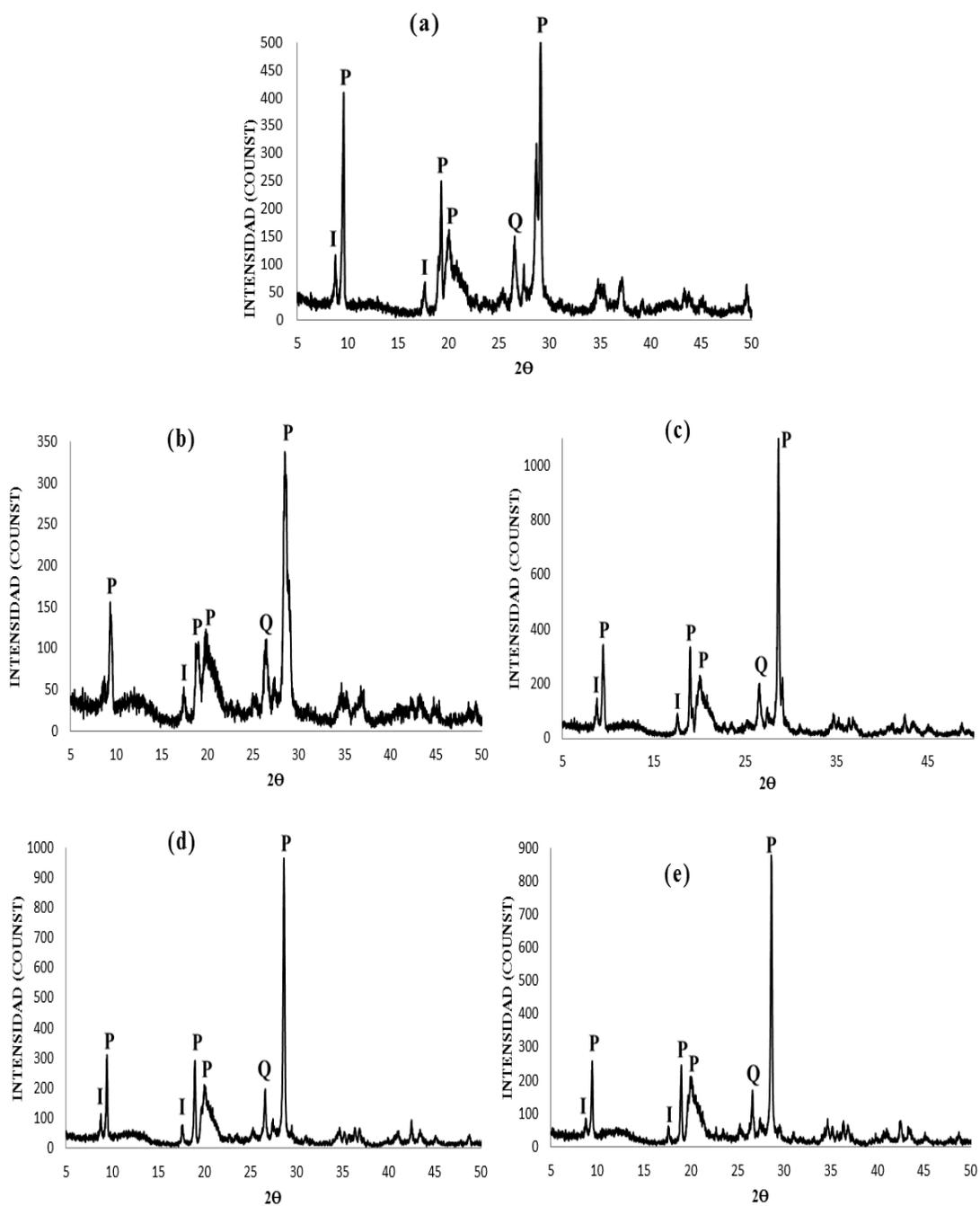


Figura N° 13 DRX del caolín de FANAPROMI calcinado a diferentes temperaturas y tiempos (Tabla N° 6). (a) 400°C x 4h, (b) 400°C x 24h, (c) 600 °C x 4h, (d) 850 °C x 4h, (e) 850°C x 24h

Es de hacer notar que, con todas las condiciones de pretratamiento aplicadas al caolín de partida, éste no se transformó completamente en un material amorfo, es por ello, que se procedió a realizar un tratamiento especial mediante el procedimiento expuesto en la sección III.4.1, debido a que en el estudio realizado por Wibowo, W. y colaboradores 2010, partieron de un caolín en el que predominaba un mineral distinto a la caolinita. En la figura N° 14 se presentan los patrones de DRX del caolín en diferentes puntos del tratamiento (Tabla N°9), en donde se puede observar que se mantuvo el mismo patrón DRX que el caolín calcinado a 850 °C por 24 horas, luego de aplicar el tratamiento alcalino y al finalizar el tratamiento severo, la diferencia radica en las intensidades de los picos, ya que en ambos casos se observó un ligero aumento en relación al caolín calcinado.

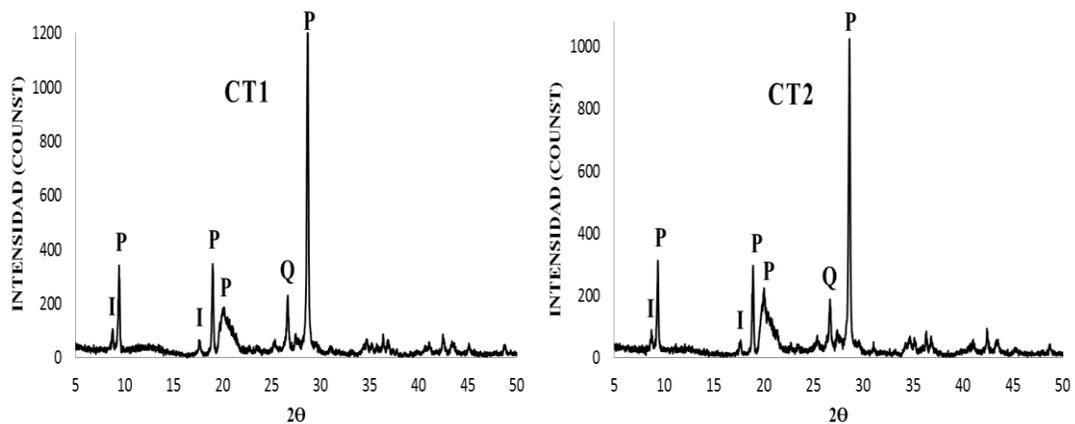


Figura N° 14 DRX del caolín con el tratamiento especial (Tabla N°9)

En resumen, todos los tratamientos aplicados al caolín suministrado por la empresa FANAPROMI C.A, no dieron como resultado la transformación completa de caolín en un material amorfo, esto debido a la gran cantidad del mineral pirofilita que contiene dicho caolín, el cual es muy estable en el rango de temperaturas trabajado.

IV.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH EN EL TRATAMIENTO DEL CAOLÍN CALCINADO

La concentración de NaOH en la mezcla de síntesis influye considerablemente sobre el resultado del tipo de zeolita que se quiere obtener. Para estudiar este efecto se partió del caolín de FANAPROMI calcinado a 400 °C por 4 horas, y se realizaron las síntesis M1, M2, M3, M4, M9 Y M14, empleando el procedimiento experimental mostrado en la figura N° 3, en este caso, sin la adición de una fuente de silicio o de aluminio. Las condiciones de síntesis de este grupo de muestras se muestran en la Tabla N° 10, donde se indica además el resultado de la síntesis de acuerdo al análisis de los patrones de DRX. En la Figura N° 15, se muestran los patrones de DRX de los sólidos sintetizados, en cada patrón se identifica con la letra característica la fase responsable de las líneas de DRX observadas.

Tabla N° 10. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del NaOH. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M1, M2, M3, M4, M9 y M14

Muestra	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Resultado
M1	20	80	4	3	31	Mezcla del caolín calcinado con HSOD
M2	15	85	4	3	41	Mezcla del caolín calcinado con HSOD
M3	10	90	4	2	63	Mezcla del caolín calcinado, HSOD y Zeolita A
M4	5	95	4	1	126	Mezcla del caolín calcinado con Zeolita A
M9	0	100	4	0	∞	DRX igual al caolín calcinado
M14	100	0	4	16,8	5	HSOD

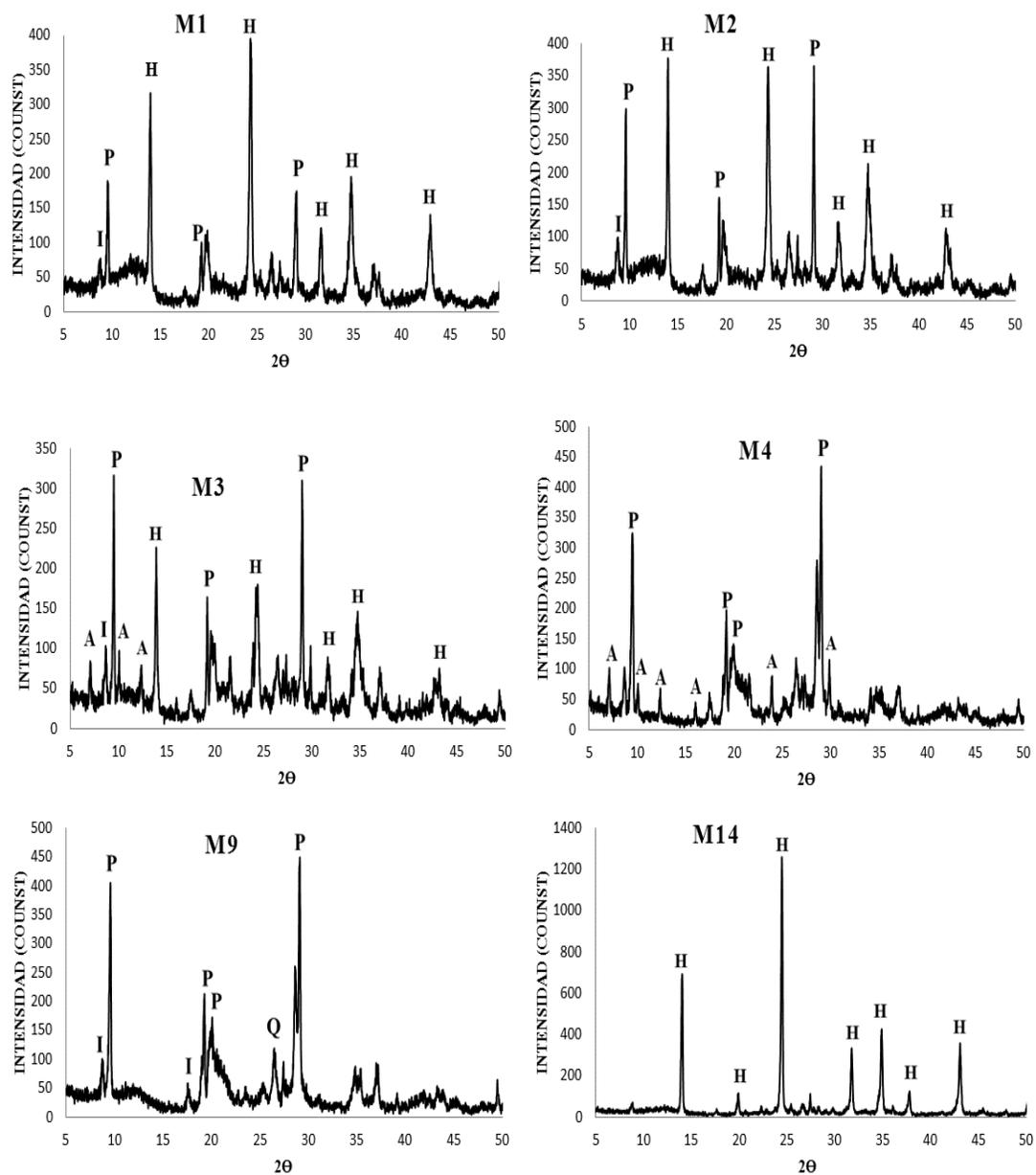


Figura N° 15 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis M1, M2, M3, M4, M9 Y M14. P: Pirofilita, Q: Cuarzo, I:Illita, H:Hidroxisodalita, A:zeolita A

A partir de los resultados de estas primeras seis síntesis, se desprenden las siguientes observaciones:

- Los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en las síntesis M1 y M2 presentan líneas características del caolín de partida (Figura 13a) y de otra fase cristalina (H= HSOD), indicando que se obtuvo una mezcla de ambas fases. De

estas dos síntesis se puede decir que a mayor cantidad de NaOH se promueve el aumento de las intensidades de la fase estable H y a su vez disminuye la intensidad de las líneas características del mineral pirofilita.

- Un aspecto importante a considerar es la disminución de la cantidad de NaOH en las muestras M3 y M4, ya que se observa como esto induce a la formación de zeolita A, pero las intensidades de las líneas de difracción son muy bajas con mayor proporción de los otros minerales del caolín calcinado. En el caso de la muestra M3 se observa una mezcla del caolín original con fases cristalinas de zeolita A e HSOD; por su parte la M4 no presenta líneas características de esta última zeolita, lo cual se puede atribuir a la baja concentración de NaOH utilizado para la síntesis de la misma.
- El patrón de DRX de la muestra M9 (solo con agua) se mantiene exactamente igual al caolín de partida, esto se debe a la ausencia de NaOH en la síntesis, lo que impide la transformación a una fase cristalina.
- Las condiciones de síntesis de la M14 de baja dilución y alta alcalinidad, conducen a la formación de HSOD.
- Los resultados de este bloque de experiencia evidencian que, con el aumento de la cantidad de NaOH en la mezcla de síntesis, se promueve la transformación del caolín a una zeolita más estable (HSOD).

IV.3 EFECTO DE LA ADICION DE UNA FUENTE DE SILICIO O ALUMINIO ADICIONAL, SOBRE EL TRATAMIENTO ALCALINO DEL CAOLÍN CALCINADO

Un factor importante que determinará la naturaleza de la zeolita a sintetizar es la proporción de los reactivos. Generalmente una zeolita no se forma a partir de un solo conjunto de valores, se puede encontrar un dominio de formación al interior del cual las variaciones de esas proporciones modifican la composición química sin alterar la estructura. En esas condiciones un aumento o disminución de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es un factor clave para determinar el tipo de zeolita que se desea obtener.

Para estudiar el efecto de la adición de una fuente de silicio o de aluminio sobre el caolín calcinado, se realizaron un conjunto de síntesis aplicando el mismo procedimiento experimental de la Figura N° 3, partiendo del caolín suministrado por FANAPROMI calcinado a 400°C por 4 horas, bajo las condiciones especificadas en las Tablas 11 y 12. El objetivo de estas experiencias fue variar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, añadiendo un cierto volumen de solución de aluminato de sodio o de silicato de sodio.

Tabla N° 11. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del agregado de una solución de aluminato de sodio como fuente de aluminio adicional. (Temperatura de cristalización 100 ° C por 24 horas): Muestras M5, M6, M7 y M8

Muestra	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	Al ₂ O ₄ ⁻ (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Resultado
M5	20	75	4,5	2	4,4	23,4	Mezcla del caolín calcinado con HSOD
M6	10	85	4,5	2	2,7	38,5	Mezcla del caolín calcinado, HSOD y Zeolita A
M7	5	90	4,5	2	1,9	56,2	SOD Bicchulite
M8	0	95	4,5	2	1	10,31	Mezcla del caolín calcinado con Zeolita A

Tabla N° 12. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del agregado de una solución de silicato de sodio como fuente de silicio adicional. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M10, M11, M12 y M13

Muestra	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	SiO ₄ ⁻ (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Resultado
M10	15	85	7,2	8	1	40	Mezcla caolín de partida, HSOD, 1 pico de FAU
M11	10	90	7,2	8	1	58	Mezcla del caolín de partida, FAU y Zeolita P
M12	5	95	7,2	8	1	102	Mezcla caolín de partida, y Zeolita P
M13	0	100	7,2	8	0,22	243	DRX característico del caolín de partida

En la Figura N° 16, se presentan los patrones de DRX de las experiencias M5, M6, M7 Y M8, las cuales fueron sintetizadas añadiendo aluminato de sodio, y en la Figura N° 17 los patrones DRX de las experiencias M10, M11, M12 y M13 las cuales se sintetizaron añadiendo silicato de sodio

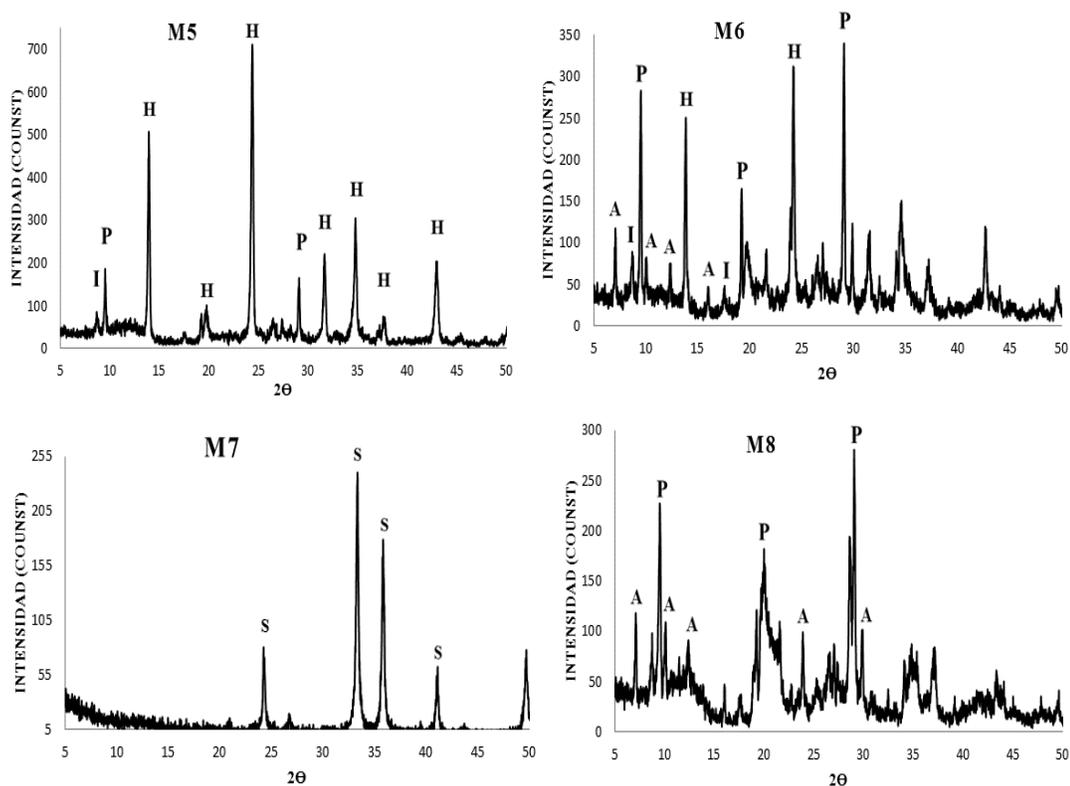


Figura N° 16 Patrones DRX de las síntesis a partir de caolín de FANAPROMI, con adición de una fuente de aluminato de sodio. P: Pirofilita, I:Illita, H:Hidroxisodalita, A:zeolita A, S: SOD Bicchulite

A partir de los patrones de DRX de la Figura N° 16, se puede observar lo siguiente:

- La síntesis de M5 produjo una mezcla entre el caolín calcinado y la HSOD, pese a que se modificó la relación para la obtención de zeolita A.
- Bajo las condiciones de síntesis de la muestra M6, se observa como las líneas de HSOD bajan de intensidad y aparecen difracciones típicas de zeolita A, pero se percibe aun líneas características del caolín calcinado.
- Las condiciones de síntesis de la muestra M7, condujo a la formación de una fase no deseada, tal como es el caso de la sodalita Bicchulite.
- En la síntesis M8, se puede distinguir como la línea base del patrón DRX presenta un ensanchamiento, razón que se debe a la presencia de material amorfo en la muestra, sin embargo ya no se evidencian líneas características correspondientes a la HSOD, solo una mezcla de zeolita A con el caolín calcinado.

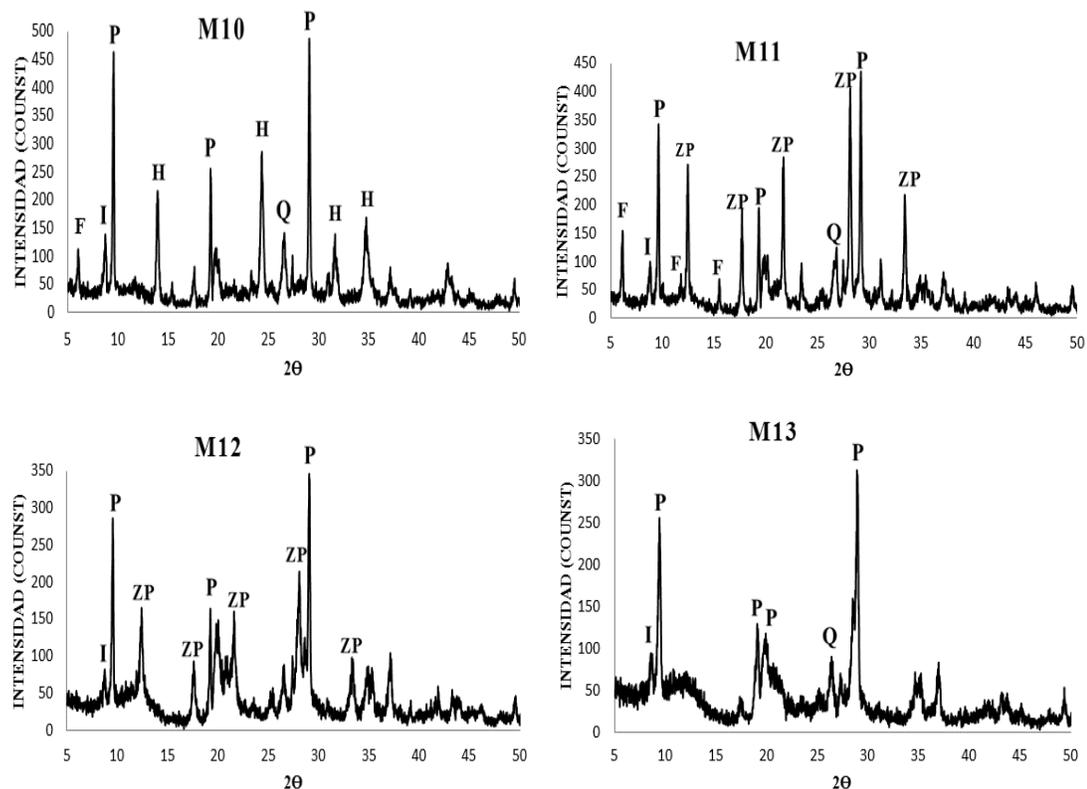


Figura N° 17 Patrones DRX de las síntesis a partir de caolín de FANAPROMI, con adición de una fuente de silicato de sodio. P: Pirofilita, I: Illita, H: Hidroxisodalita, ZP: Zeolita P, F: Faujasita

A partir de los patrones de DRX de la Figura N° 17, se observan lo siguiente:

- En el patrón de DRX de la muestra M10, se evidencia una mezcla entre el caolín calcinado y la fase cristalina HSOD, y se puede distinguir una línea de DRX característico de la Zeolita Faujasita.
- En la muestra M11, aparecen 3 líneas DRX típicas de la zeolita Faujasita, pero con una intensidad muy baja. Asimismo se ven reflejadas picos del caolín de partida y de la zeolita P (ZP).
- En el patrón de DRX del sólido obtenido en la síntesis M12, ya no se reflejan las líneas correspondientes a la Faujasita, solo presenta líneas definidas y características de zeolita P y difracciones del mineral pirofilita.
- En el caso de M13, no hubo ninguna transformación del caolín de partida, esto se puede deber a la baja proporción de Na_2O en la mezcla de síntesis.

IV.4 EFECTO DEL PRETRATAMIENTO DEL CAOLÍN DE PARTIDA SOBRE EL RESULTADO DEL TRATAMIENTO ALCALINO EFECTUADO.

Se ha demostrado que el estado de desorganización cristalina y la reactividad del caolín son máximas cuando las muestras son calcinadas dentro del intervalo de temperatura de (600 °C-1000°C). Como consecuencia, en esta sección se dispone a estudiar el efecto del pretratamiento del caolín de FANAPROMI (Tabla N° 7) calcinado a diferentes temperaturas y tiempos sobre el resultado del tratamiento alcalino ya efectuando en los apartados anteriores. Para esto se seleccionaron las condiciones de síntesis en donde se logró obtener una fase cristalina pura o mayor cantidad de líneas de difracción características de zeolita A o FAU, pero cambiando el tratamiento al caolín de partida.

Se realizaron experiencias con caolín sin calcinar y calcinado a las condiciones indicadas en la Tabla N° 7. En primer lugar se empleó el tratamiento con solo soda cáustica, donde se había obtenido HSOD pura (muestra M-14) originando las muestras indicadas en la Tabla N° 13 (M15 a M19 y M29).

Tabla N° 13. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del pretratamiento del caolín. (Temperatura de cristalización 100 ° C por 24 horas): Muestras M15, M16, M17, M18, M19 y M29

Muestra	Pre- tratamiento del caolín	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/ Na ₂ O	Envejecimiento	Resultado
M15	400°C 4 horas	4	16,8	5	si	HSOD
M16	400°C 24 horas	4	16,8	5	no	HSOD
M17	600 °C 4 horas	4	16,8	5	no	HSOD
M18	850 °C 4 horas	4	16,8	5	no	HSOD
M19	850 °C 24 horas	4	16,8	5	no	HSOD
M29	Sin calcinar	4	16,8	5	no	HSOD

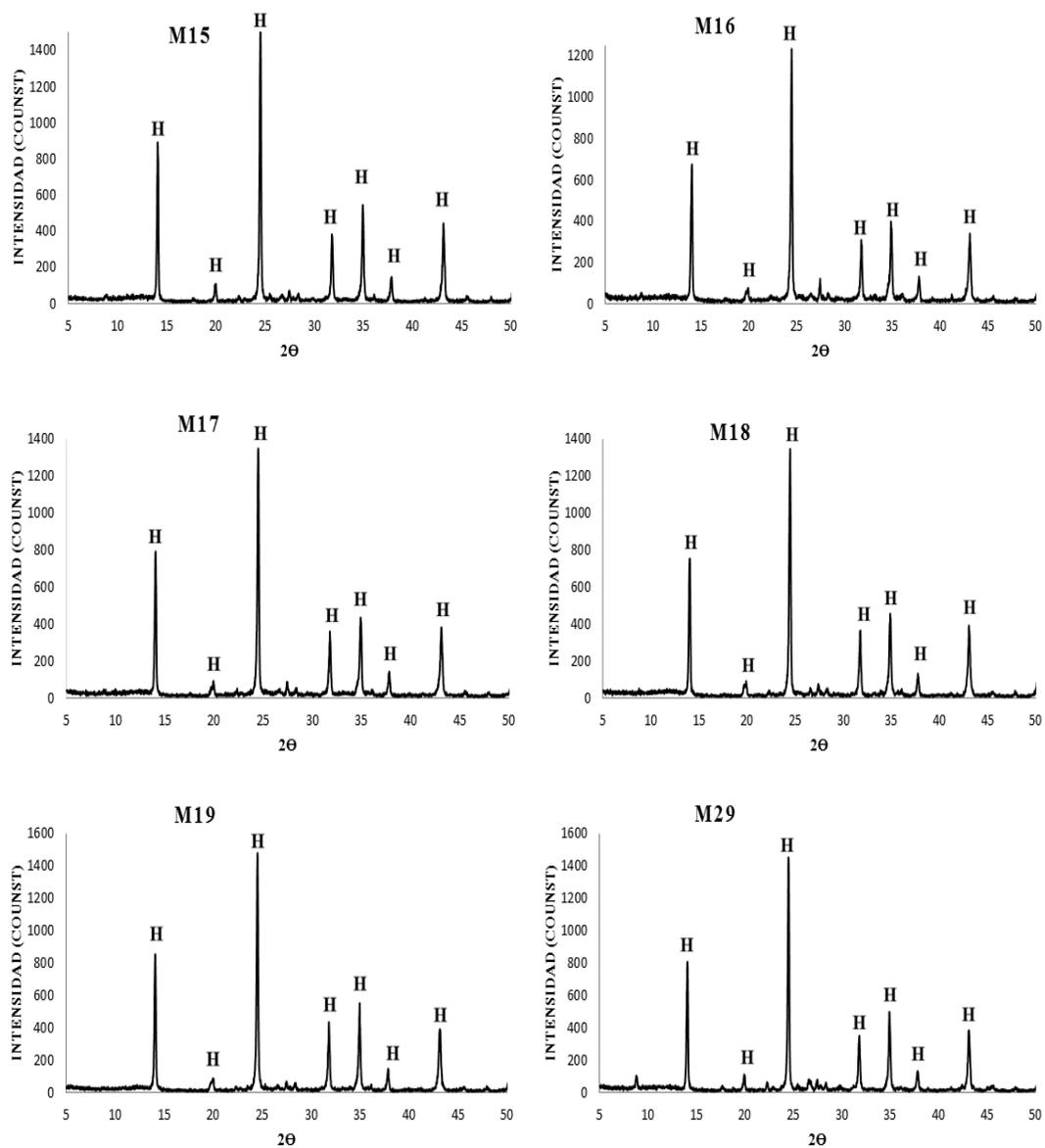


Figura N° 18 Patrones DRX de las síntesis M15, M16, M17, M18, M19, M29, H: Hidroxisodalita.

En la Figura N° 18 se presentan los patrones de DRX de los sólidos resultantes indicados en la Tabla N° 13; a partir del análisis de estos DRX tenemos que:

- Para todas las condiciones al usar solo soda cáustica para el tratamiento se obtuvo HSOD.
- Un aspecto importante a considerar es la obtención de la fase cristalina pura HSOD, partiendo del caolín original (sin calcinar). Esto demuestra que la

aplicación de un tratamiento térmico al caolín, no es un factor determinante a la hora de obtener este tipo de zeolita.

- Por su parte, en la muestra M15 se puede observar como el envejecimiento del gel de síntesis, no afecta el resultado de la experiencia, ya que se obtiene HSOD igual que para la muestra M14 sin envejecimiento.

Las siguientes síntesis a analizar fueron realizadas bajo iguales condiciones que las muestras M6 y M11, en donde se logró observar picos característicos de zeolita A y FAU respectivamente. Las muestras M20 y M21 se sintetizaron al igual que la muestra M6 añadiendo solución de aluminato de sodio y las síntesis M22 y M23, igual que la muestra M11 añadiendo solución de silicato de sodio, partiendo del caolín calcinado a 850 °C por 4 y 24 horas. En la Tabla N° 14, se indican las condiciones de síntesis para las muestras finales M20 a M23. En la Figura N° 19 se presentan los patrones de DRX de estos sólidos.

Tabla N° 14. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas para estudiar el efecto del pretratamiento del caolín. (Temperatura de cristalización 100 °C por 24 horas): Muestras M20, M21, M22 y M233

Muestra	Caolín	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/ Na ₂ O	Resultado
M20	850°C 4 horas	2	16,8	5	Mezcla de zeolita A e HSOD
M21	850°C 24 horas	2	16,8	5	Mezcla de zeolita A e HSOD
M22	850 °C 4 horas	8	2,7	38,5	Mezcla del caolín de partida, FAU y Zeolita P
M23	850 °C 24 horas	8	2,7	38,5	Mezcla del caolín de partida, FAU y Zeolita P

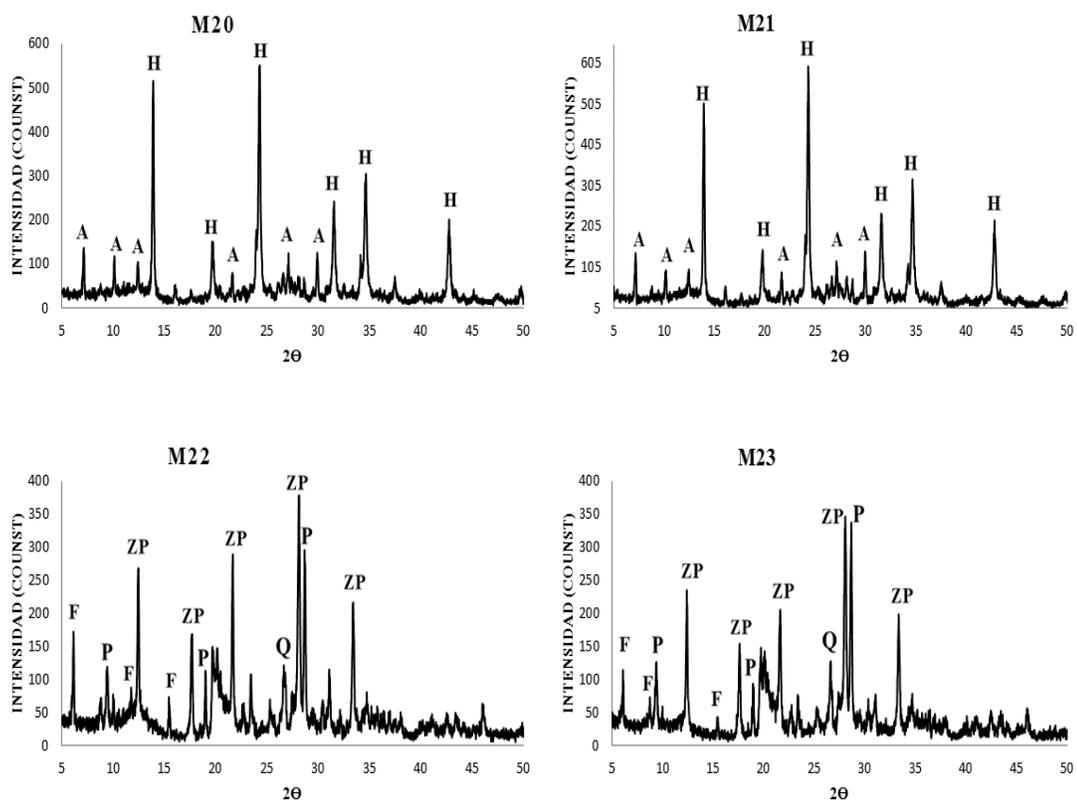


Figura N° 19 Patrones DRX de las síntesis M20, M21, M22, M23. H: Hidroxisodalita, ZP: Zeolita P

De este bloque de experiencia se describen las siguientes observaciones:

- En el patrón de DRX de las muestras M20 y M21 se observaron líneas de DRX características de zeolita A y de Hidroxisodalita, desapareciendo las líneas DRX de pirofilita observada en el patrón DRX de M6, explicado en base a la mayor temperatura de calcinación del caolín (850 °C vs 400 °C para M6). Cabe destacar que aunque los tiempos de calcinación son diferentes en ambas muestras, se obtuvo el mismo resultado.
- En el caso de las muestras M22 y M23 no se evidencia ningún cambio en el patrón DRX en comparación al de muestra M11 (Figura N° 17), a pesar de haber utilizado el caolín de partida a diferente temperatura y tiempo de calcinación, ambas muestras arrojaron el mismo resultado. En los tres casos se observaron líneas DRX correspondientes a Faujasita (F), zeolita P (ZP) y pirofilita (P), evidenciando una mezcla de fases.

Continuando con la variación en el pre-tratamiento del caolín, se realizaron las síntesis de las muestras M24 y M25, bajo las condiciones de trabajo reportadas en el trabajo de Wibowo, W. y colaboradores (2010) (Tabla N° 15).

Tabla N° 15. Condiciones y resultado de las síntesis realizadas bajo condiciones sugeridas por Wibowo y colaboradores (2010): Muestras M24 y M25

Muestra	Caolín de partida	Tiempo cristalización	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	KOH (gr)	Resultado
M24	Tratamiento térmico especial (CT2)	24 horas	20	86	6,74	HSOD, 1 pico FAU
M25	Tratamiento térmico especial (CT2)	72 horas	20	86	6,74	HSOD

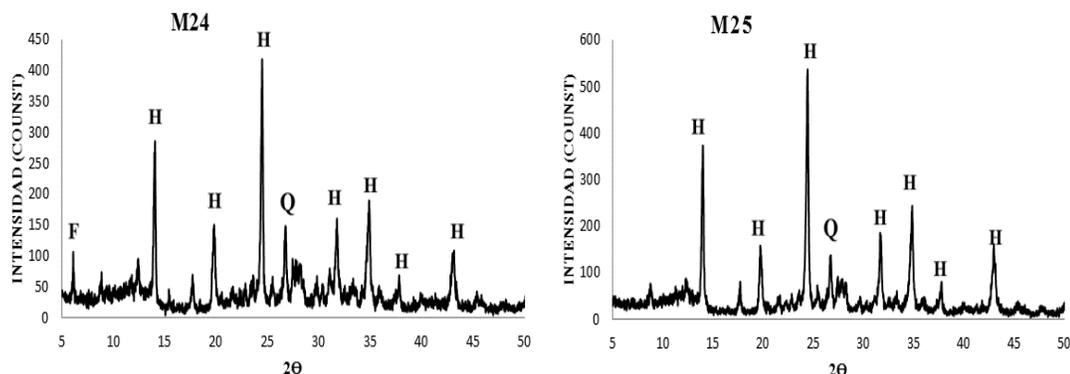


Figura N° 20 Patrones DRX de las síntesis M24 y M25. H: Hidroxisodalita, F: Faujasita, Q: Cuarzo

En la Figura N° 20 se presentan los patrones DRX de los sólidos M24 y M25. Como se puede visualizar en el patrón de DRX de las muestra M24, se logró obtener zeolita HSOD, con solo una difracción característica de zeolita FAU. En el caso de la muestra M25 se observa cómo se obtuvo la fase cristalina HSOD.

Vale notar que las condiciones de FAU del trabajo de Wibowo, W. y colaboradores (2010), no pudieron ser reproducidas en su totalidad, debido a que el caolín empleado en su trabajo se caracteriza por tener como mineral predominante la halloysita, caso distinto en este estudio debido a que el caolín empleado tiene gran cantidad de pirofilita.

En conclusión, a partir de los resultados de este bloque de síntesis, se puede decir que el tratamiento térmico aplicado al caolín de FANPROMI C.A, no es necesario para la obtención de la fase cristalina HSOD. A pesar de todas las condiciones aplicadas de temperatura y tiempo calcinación, la única fase cristalina pura que se logró obtener fue la HSOD.

IV.5 DIAGRAMA DE FASE TERNARIO EN EL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ PARA LOS TRATAMIENTOS REALIZADOS CON CAOLÍN DE FANAPROMI.

Con el objetivo de determinar y/o delimitar las zonas de composición en donde se logró obtener un tipo de zeolita, se realizó el diagrama de fases ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ presentado en la Figura N° 21. En este diagrama se muestran un conjunto de puntos de diferentes composiciones incluyendo todas las experiencias realizadas e indicando la zona, donde se obtuvo una fase cristalina pura partiendo del caolín de FANAPROMI. Cada recta representada corresponde a una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferente: la de color verde abarca los puntos con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 4$, correspondientes a las experiencias con el caolín original; la recta roja está constituida por las síntesis a las cuales se añadió solución de silicato de sodio, aumentando la relación a 8 y la línea amarilla contiene aquellas a los que se incorporó solución de aluminato de sodio, disminuyendo la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 2.

En la Figura N° 21, se observan zonas o puntos en los cuales se logró obtener una fase cristalina y/o difracciones características de las zeolitas de interés. En la Tabla N° 16, se indican las composiciones molares respectivas para los puntos observados:

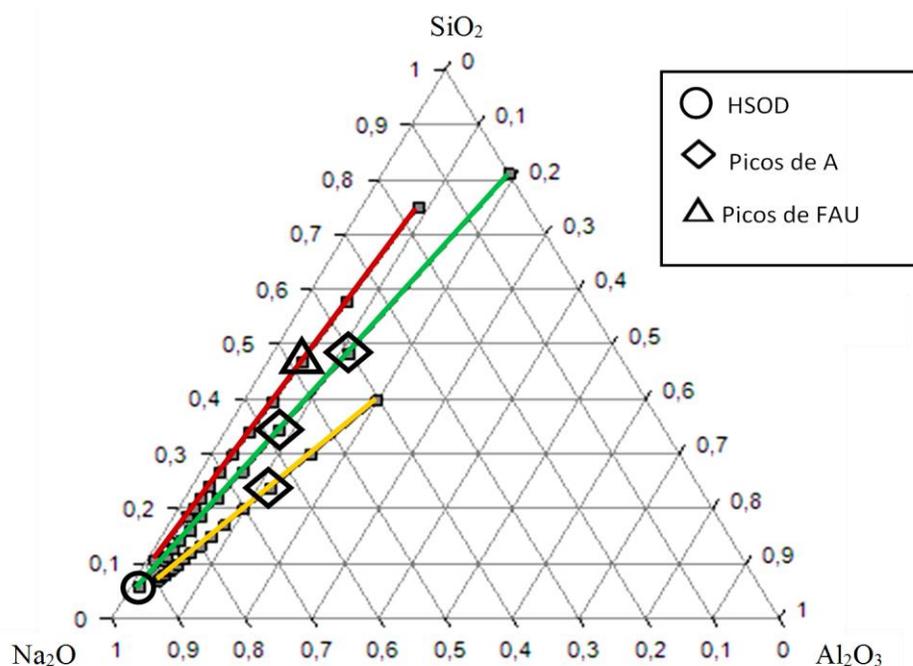


Figura N° 21 Diagrama de fases ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamiento realizados con caolín de FANAPROMI.

Tabla N° 16. Composiciones molares de puntos con difracciones características de interés. Síntesis a partir del caolín Fanapromi.

Muestras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	% Na_2O	% Al_2O_3	% SiO_2	Contenido de agua (%)	Resultado
M14 a M19, M29	4	93,1	1,31	5,54	83,53	HSOD
M6	2	64,26	11,96	23,78	96,11	Picos zeolita A
M3	4	57,62	8,08	34,30	97,30	Picos zeolita A
M4	4	40,47	11,35	48,18	98,08	Picos zeolita A
M11	8	48,00	5,28	46,73	96,12	Picos de Faujasita

Las muestras (M14 - M19 y M29) representan las síntesis en donde se logró obtener una única fase cristalina (HSOD). Las experiencias en donde se obtuvieron difracciones características de la zeolita A están conformadas por las muestras M3, M4 Y M6. Finalmente, en la muestra M11 se logró obtener difracciones correspondientes a la zeolita tipo FAU. Cada uno de estos grupos de muestras están representadas con su respectivo símbolo en la Figura N° 21.

En conclusión, solo es posible lograr la transformación del caolín de FANAPROMI a una fase pura constituida por HSOD, pese a la modificación de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

IV.6 CINETICA DE CRISTALIZACIÓN (CAOLÍN DE FANAPROMI)

Dado que solo se pudo obtener HSOD como fase pura a partir del caolín de FANAPROMI, se realizó un estudio de la evolución de la cristalización de esta fase con el tiempo de cristalización, bajo las condiciones de composición de mezcla de reacción de M14, variando el tiempo de cristalización de 4 a 24 horas. En la Figura N° 22 se presentan los patrones de DRX para los sólidos a los tiempos de cristalización evaluados, y en la Tabla N° 17, el resultado en cuanto al porcentaje (%) de cristalinidad, la cual fue calculada tomando como referencia para 100% de cristalinidad la muestra M15.

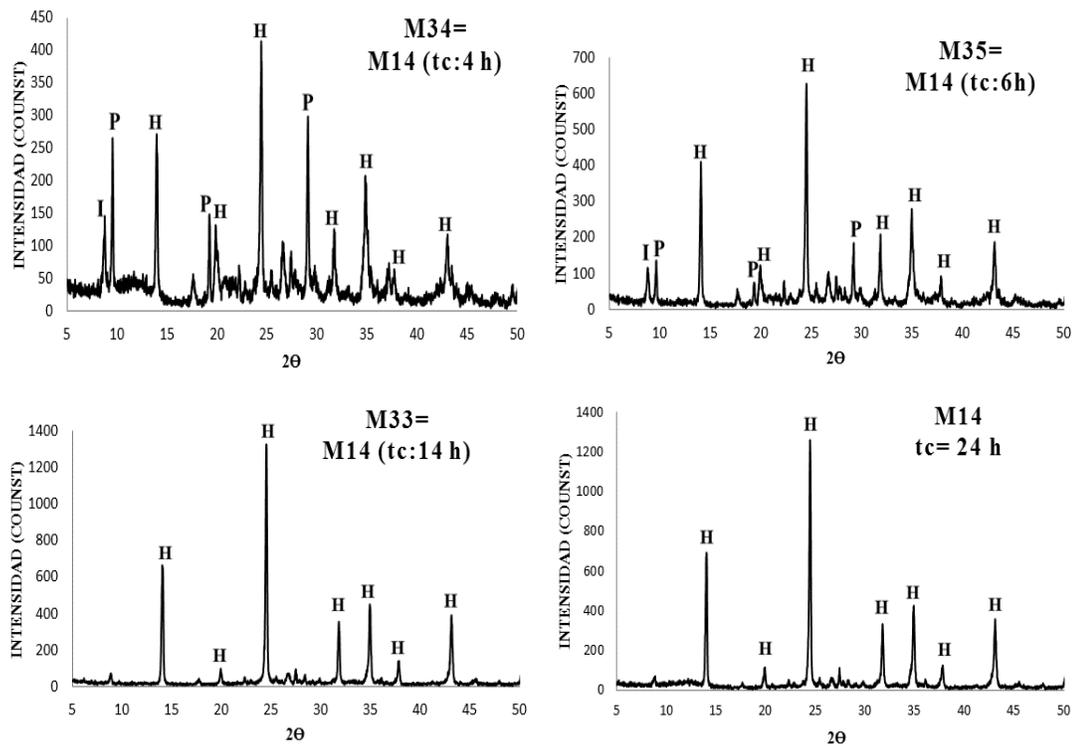


Figura N° 22 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M14)

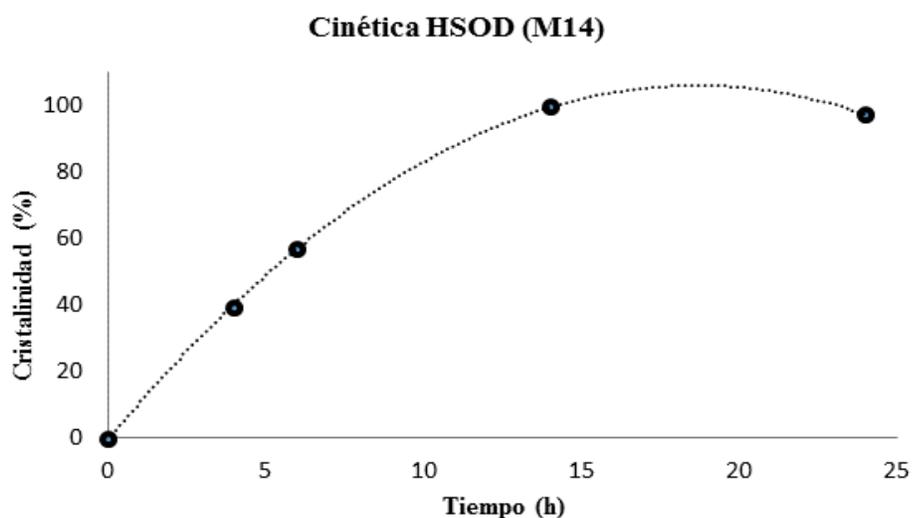


Figura N° 23 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M14 a través del tiempo.

Tabla N° 17. Porcentaje (%) de cristalinidad de las muestras M34, M35, M33 y M14

Resultado Obtenido	M34	M35	M33	M14
Tiempo de cristalización (h)	4	6	14	24
% Cristalinidad del sólido	29	49	89	84

A partir de estos resultados se desprenden las siguientes observaciones:

- A un tiempo de 4 horas, se distinguen líneas de difracciones de la HSOD, pero se observa también como el mineral pirofilita se mantienen en la muestra, es por ello que su cristalinidad es baja (29%).
- Para 6 horas de cristalización, las líneas de difracción de la pirofilita disminuyen considerablemente y aumentan las correspondientes a la HSOD, por lo que su cristalinidad aumenta al 49%,
- Al transcurrir 14 horas, las líneas de difracción de la HSOD están bien definidas, sin la presencia de líneas de otras fases cristalinas, lo cual, indica alta pureza con un valor del cristalinidad del 89%. Este comportamiento se repite de igual forma para 24 horas, en este caso el porcentaje de cristalinidad disminuye un poco (84%), lo que indica que a un tiempo menor de cristalización se obtiene una mejor fase cristalina de este tipo de zeolita.

IV.7 EXPERIENCIAS REALIZADAS A PARTIR DEL CAOLÍN SUMINISTRADO POR PDVSA- INTEVEP PROVENIENTE DEL Km 88 DEL ESTADO BOLÍVAR.

Después de observar que las síntesis realizadas a partir del caolín de FANAPROMI C.A, solo proporcionó una única fase cristalina pura (HSOD), se hizo el cambio del caolín de partida, empleando uno proveniente del Km 88 del Estado Bolívar suministrado por PDVSA-Intevep.

IV.7.1 Caracterización del caolín del km 88 y condiciones de pre-tratamiento para su transformación en metacaolín

En el patrón de DRX de la Figura N° 24 correspondiente al caolín original, se pudo observar las líneas de difracción características de caolinita a ángulos 2θ de 12,4; 19,9; 24,9 y 38,9, con alta definición e intensidad. También están presentes señales característica del cuarzo en las posiciones de 20,8 y 26,6 para el ángulo 2θ . Es conocido que este caolín presenta contaminaciones de cuarzo, debido a una veta de este mineral presente en los yacimientos de caolín de esta región (Martínez, 2012).

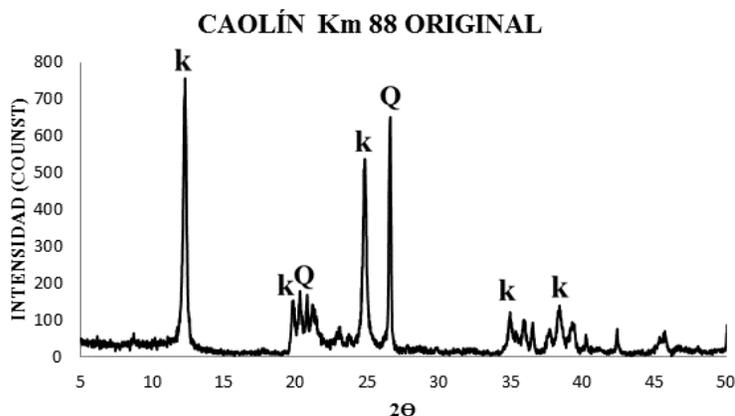


Figura N° 24 Patrón de DRX del caolín original del Km 88. K: caolinita, Q: cuarzo

La definición de los picos de un difractograma es consecuencia de la regularidad espacial que presenta el mineral en su estructura interna, siendo un indicador del desarrollo cristalino de los minerales. Por lo tanto, la alta definición de los picos encontrados en el difractograma del caolín del Km 88, es indicativo de que la caolinita

presenta en la muestra tiene un buen desarrollo cristalino. Cabe destacar, que el caolín fue tratado térmicamente, con el fin de generar el material conocido como metacaolín, que se produce por la deshidroxilación del mineral caolinita. Este proceso de transformación depende de las propiedades del mineral caolinita, tales como, composición química, área superficial, pureza y grado de cristalinidad. Dependiendo de estas propiedades la transformación del material puede requerir un mayor tiempo de calentamiento a una misma temperatura (específicamente 550°C que es la temperatura teórica de deshidroxilación de la caolinita); o puede requerir mayores temperaturas en un periodo de tiempo determinado (Martínez, 2012).

Se conoce que los caolines que necesitan temperaturas alrededor de 550°C para su transformación en metacaolín, son los que están conformados por caolinitas de alta pureza, baja cristalinidad y/o alta área superficial, mientras que los caolines que requieren temperaturas mayores de 550°C para su deshidroxilación en un periodo de tiempo menor son aquellos que están conformados por caolinitas de buena cristalinidad, baja área superficial y/o baja pureza. En la Figura N° 25 puede observarse la curva termogravimétrica del caolín en estudio, en donde se pudo determinar el rango de temperatura en el cual ocurre la deshidroxilación del caolín, a través de su pérdida de masa.

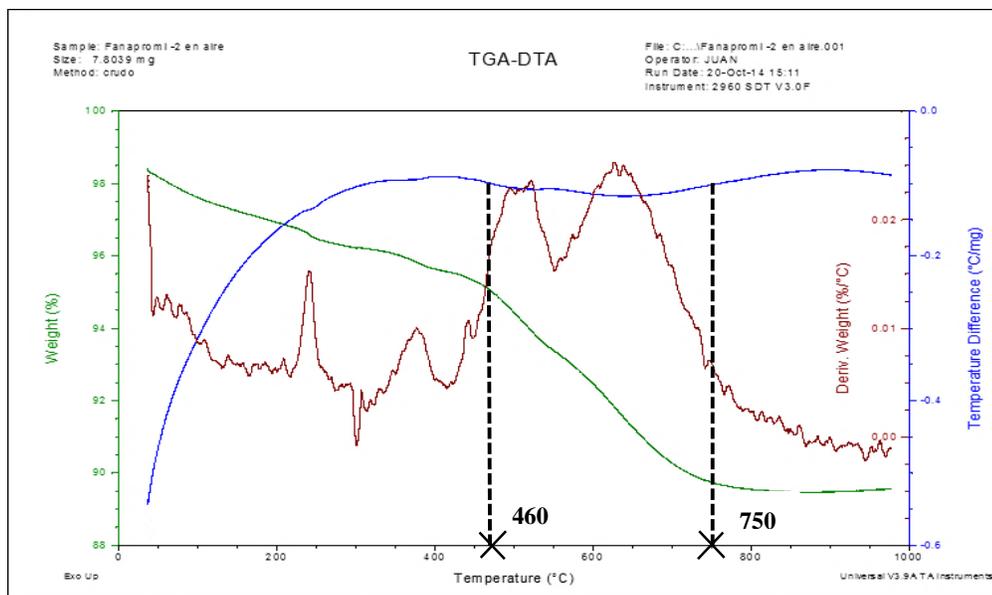


Figura N° 25 Termograma correspondiente al caolín original del Km 88

En el termograma de la Figura N° 25, puede notarse que la muestra de caolín empieza a perder masa al estar expuesta a una temperatura de 460°C y esta pérdida continua hasta alcanzar una temperatura de 750°C. Idealmente, toda la caolinita del caolín debería perder un 14% de masa a 550°C, que equivale a la deshidroxilación completa del mineral, pero esto solo ocurre con muestras totalmente puras (Martínez, 2012). En este caso, la pérdida de masa es de un 9%.

En la figura N° 26 se presenta el patrón DRX del caolín del Km 88 calcinado a 850°C durante 4 horas, se aprecia como desaparecen las difracciones atribuidas a la caolinita, manteniéndose sin cambio las líneas típicas correspondiente al cuarzo, lo cual es indicio de la transformación de la caolinita a metacaolín (Torres y col., 2011). Por lo tanto se puede afirmar que a 850 ° C la deshidroxilación es completa, para este material.

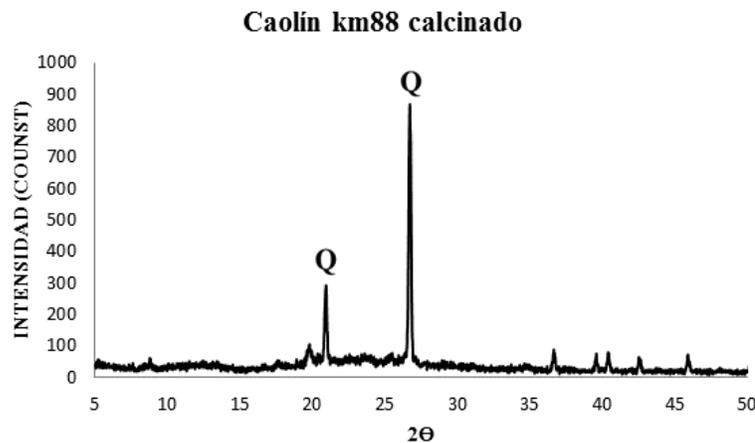


Figura N° 26 Patrón de DRX del caolín original del Km 88 calcinado a 850°C por 4 horas. Q: cuarzo

IV.7.2 Experiencias de síntesis a partir de Caolín del Km 88

Empleando condiciones usadas con el caolín de FANAPROMI

Se realizaron las experiencias de síntesis de zeolitas M26, M27 y M28, indicadas en la Tabla N° 18, utilizando las condiciones de preparación de las muestras M1, M6 y M11 respectivamente, partiendo de iguales cantidades de reactivos utilizados para cada síntesis en particular. El objetivo de este bloque de experiencias es lograr obtener una fase cristalina pura partiendo de las mismas condiciones de las muestras en donde se

logró obtener un pico característico de zeolita A, FAU o HSOD, con el caolín de FANAPROMI. En la Figura N° 27 se presentan los patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis M26, M27 y M28.

Tabla N° 18. Experiencias de síntesis a partir del caolín calcinado del Km 88, empleando condiciones similares a las usadas con el caolín FANAPROMI.

Muestra	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	Al ₂ O ₄ ⁻ (ml)	SiO ₄ ⁻ (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Resultado
M26	20	80	-	-	2	4	31	Mezcla de Zeolita A, HSOD, cuarzo
M27	10	85	4,5	-	1	3,4	28,5	Zeolita A con picos de Cuarzo
M28	10	90	-	7,2	6	1	52	Zeolita P con picos de Cuarzo

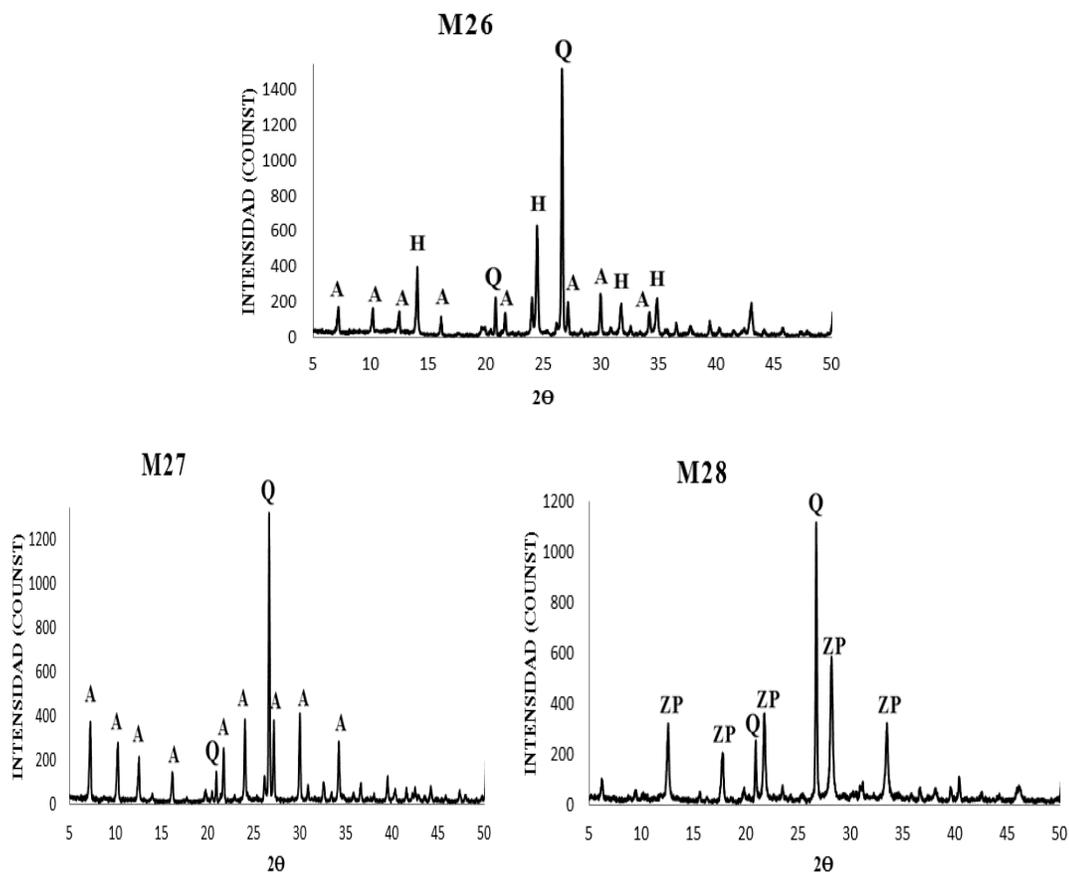


Figura N° 27 Patrones DRX de las síntesis M26, M27 y M28. H: Hidroxisodalita, A: Zeolita A, ZP: Zeolita P, Q: Cuarzo

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

- En la muestra M26, se puede observar como aparecen picos atribuidos a la zeolita A y a la HSOD, si se compara con la muestra M1 en donde se logró obtener solamente difracciones de HSOD con el caolín de FANAPROMI, se puede evidenciar como el uso del caolín del km 88 muestra mayor transformación a zeolita A, debido a la mayor cantidad del mineral caolinita presente en este caolín lo cual lo hace un material más reactivo hacia la transformación deseada.
- Efectivamente en la muestra M27 bajo las mismas condiciones de partida de la síntesis M6, se logra obtener zeolita A, el cuarzo presente en el caolín de partida se mantiene en el patrón DRX, debido a que este mineral es muy estable, pero no afecta el tipo de zeolita que se obtiene. De este resultado se puede decir que bajo las mismas condiciones de síntesis empleadas, la influencia del caolín de partida es significativa.
- Finalmente las mismas cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de M11, se usaron para obtener M28. EL patrón de DRX de este sólido, mostrado en las Figura N° 27, indican la formación de zeolita P, pero se perciben aun picos característicos del cuarzo presentes en el caolín de partida.

Empleando condiciones reportadas en otros trabajos

Se realizaron intentos adicionales de síntesis partiendo del caolín calcinado del Km 88, empleando condiciones reportadas en otros trabajos, donde fue posible obtener zeolita A (Villavicencio y col., 2009; De Sousa y Flores, 2015) y zeolita FAU (Yáñez, 2013). En la tabla N° 19 y 20, se indican las condiciones de síntesis empleadas y el resultado de las mismas, originando las muestras M36 y M39 para los intentos de síntesis de zeolita A y las muestras M31 y M32 para los intentos de síntesis de zeolita FAU, en este último caso se evaluó el efecto del tiempo de envejecimiento de la mezcla de síntesis a temperatura ambiente por 24 horas previo a la cristalización. Los patrones de

DRX son mostrados en las Figuras N° 28 y 29 para las muestras M36; M39 y M31; M32, respectivamente.

Tabla N° 19. Condiciones de síntesis M36 y M39 a partir de caolín calcinado del Km 88, bajo condiciones favorables a la síntesis de zeolita A

Muestra	NaOH (ml)	H ₂ O (ml)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Tiempo de cristalización	Ref.	Resultado
M36	13,3	30,5	2	2,8	16	2 horas	De Sousa, Flores (2015)	Zeolita A con picos del cuarzo
M39	5,63	44,37	2	1,21	51	4 horas	Villavicencio y col. (2009)	Zeolita A con picos del cuarzo

Tabla N° 20. Condiciones de síntesis M31 y M32 a partir de caolín calcinado del Km 88, bajo condiciones favorables a la síntesis de zeolita FAU (Yáñez, 2013)

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Tiempo de cristalización	Envejecimiento	Resultado
M31	8	1	40	18 horas	no	Zeolita P con picos del cuarzo
M32	8	1	58	18 horas	si	Zeolita FAU con picos del cuarzo

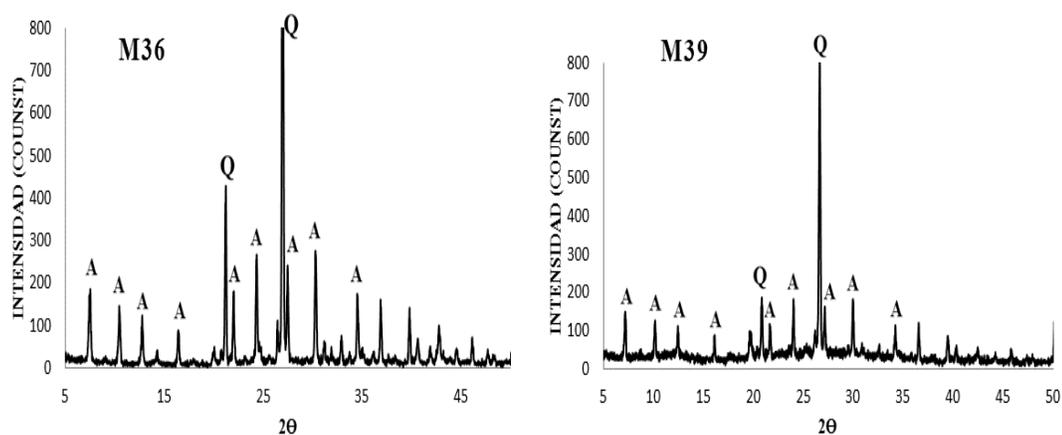


Figura N° 28 Patrones DRX de las síntesis M30 y M39. H: Hidroxisodalita, A: Zeolita A, Q: Cuarzo

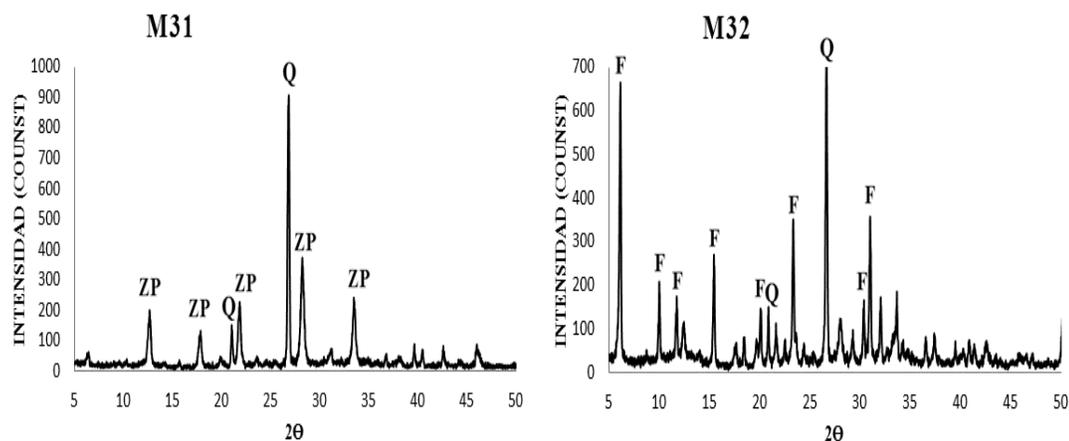


Figura N° 29 Patrones DRX de las síntesis M31 y M32. ZP: Zeolita P, F: Faujasita, Q: Cuarzo

De los resultados obtenidos en estas experiencias se desprenden las siguientes observaciones:

- Con la síntesis M36 se intentó reproducir la zeolita A obtenida por De Sousa y Flores, (2015). En el patrón DRX de la muestra se observan difracciones características de esta zeolita pero con intensidades de difracciones muy bajas en relación al cuarzo, esto puede deberse a que en el trabajo de referencia se utilizó 4 horas de cristalización, y para esta síntesis el tiempo fue de 2 horas, es posible que a mayor tiempo de cristalización las intensidades correspondientes a la zeolita A aumenten un poco,
- Vale notar que las condiciones de Zeolita A del trabajo de Villavicencio C. y col. (2009), lograron ser reproducidas. En el patrón DRX se pueden observar todas las difracciones características de zeolita A con menor intensidad en relación al cuarzo presente.
- La síntesis de la mezcla de partida de la muestra M32 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 M31, bajo la misma

composición que M32, pero omitiendo el envejecimiento. El resultado de esta síntesis sin envejecimiento fue una zeolita P. Este resultado indica, que el periodo de envejecimiento influye en la fase sólida que cristaliza.

- Vale notar que las condiciones de FAU del trabajo de Yáñez, A. (2013), pudieron ser reproducidas usando el caolín del km 88. De este modo se logra obtener un sólido con un patrón de DRX típico de zeolita faujasita (muestra M32).

En conclusión, los resultados experimentales indicaron que es posible obtener zeolita tipo Faujasita, HSOD y zeolita A, partiendo del caolín Km 88 del estado Bolívar. Esto se debe a que este caolín posee un alto contenido de caolinita lo cual al ser sometida al tratamiento térmico logra la transformación completa a metacaolinita, motivo primordial para lograr las síntesis de estas zeolitas. Por ende, constituye la materia prima óptima para la síntesis de materiales de alto valor agregado como las zeolitas de baja relación Si/Al siempre y cuando éste sea transformado a metacaolín por calcinación.

IV.7.3 Diagrama de fase ternario en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamientos realizados con el caolín del Km 88

La construcción del diagrama de fases se ejecutó de la misma manera que en el caso del caolín de FANAPROMI. En la Figura N° 30 muestra el diagrama de fases ternario en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamientos efectuados con el caolín del Km 88 del Estado Bolívar. En el mismo se encuentran 3 zonas de composición cuya relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía de la siguiente manera: la recta verde contiene la serie de puntos con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, la cual la constituye el caolín original. La recta roja representa la serie de composiciones a las que se le añadió una fuente de silicio adicional, aumentando la relación hasta 6 y la línea amarilla contiene los puntos a los que se le agregó una fuente de aluminio de refuerzo, disminuyendo la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 1.

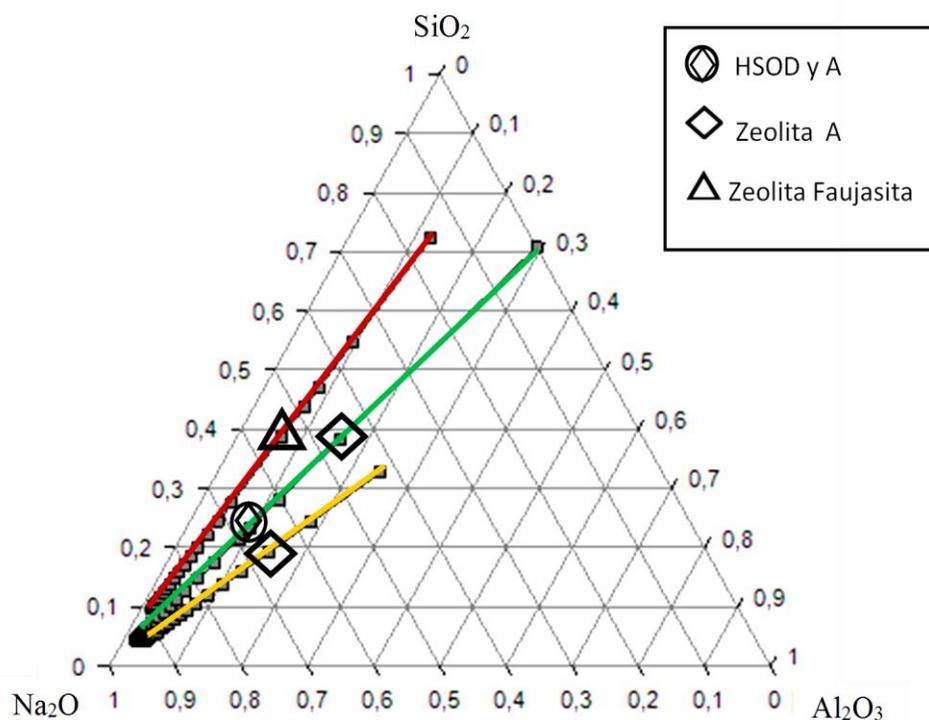


Figura N° 30 Diagrama de fases ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para los tratamiento realizados con caolín del km 88.

En la Figura N° 30, se evidencian las zonas o puntos de composición en los cuales se logró obtener una fase cristalina pura que corresponde con alguno de los tipos de zeolita de interés. Las composiciones molares respectivas a cada punto se muestran en la siguiente Tabla N° 21.

Tabla N° 21. Composiciones molares de zonas donde se obtuvieron fases cristalinas puras con caolín del km 88.

Muestras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	% Na_2O	% Al_2O_3	% SiO_2	Contenido de agua (%)	Tiempo de cristalización	Resultado
M27	1	66,28	14,50	19,23	96,22	24	Zeolita A
M30	2	66,85	9,69	23,46	92,96	24	HSOD
M36	2	66,85	9,69	23,46	92,96	2	Zeolita A
M39	2	46,06	15,77	38,18	96,23	4	Zeolita A
M32	6	54,49	6,72	38,79	95,54	18	FAU

Las muestras (M27, M36 y M39) representan las muestras donde se logró obtener la fase cristalina pura de zeolita A. Por su parte, se consiguió la fase cristalina de HSOD y FAU en las experiencias M30 y M32 respectivamente. Cabe destacar que, en el caso de las muestras M30 y M36, aunque se parte de una misma composición, se obtuvieron dos fases cristalinas diferentes, en donde la diferencia radica en el tiempo de cristalización de cada experiencia, teniéndose que la muestra con menor tiempo de cristalización da como resultado una zeolita A (fase meta-estable) y que al aumentar este parámetro se obtiene una fase más estable (HSOD). Por su parte, en la muestra M27, se logró la fase cristalina pura de zeolita A con un mayor tiempo de cristalización, partiendo de una mezcla con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$.

En conclusión, utilizando el caolín del Km 88, se logran obtener las zeolitas de baja relación Si/Al, mostrando con ello, mejores resultados que los exhibidos con el caolín de FANAPROMI en donde solo se obtuvo una sola fase cristalina (HSOD).

IV.7.4 Cinética de cristalización (caolín km 88)

Se seleccionaron las zeolitas M27, M30 y M32, para estudiar la cinética de cristalización en las condiciones de síntesis usadas. Estas zeolitas fueron obtenidas a partir del caolín del km 88. En la SECCION III.5, se especifican los tiempos de cristalización que fueron empleados (Tabla N° 9), para determinar la evolución en la cristalización de cada una de las zeolitas.

En la Figura N° 31 se presentan los patrones de DRX para los sólidos, bajo las condiciones de composición de mezcla de reacción de M27, variando el tiempo de cristalización de 4 a 24 horas, y en la Tabla N° 22, el resultado en cuanto al porcentaje (%) de cristalinidad y parámetro de celda (a_0).

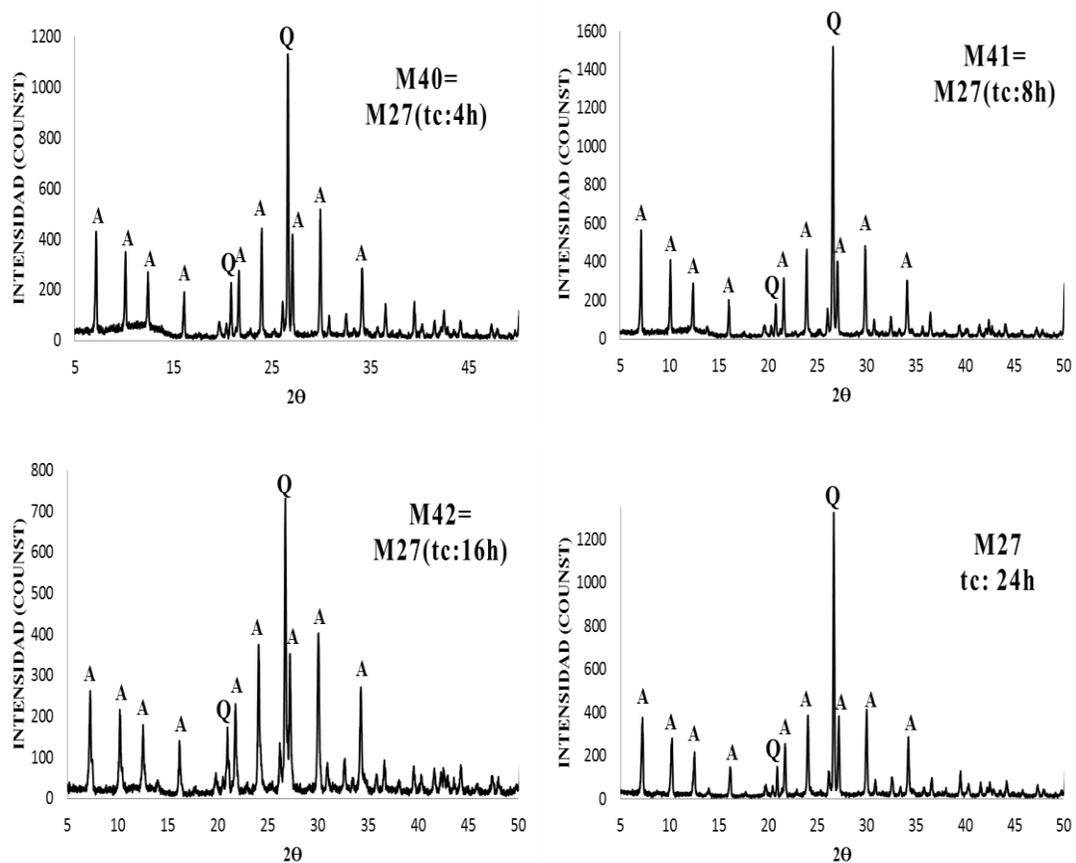


Figura N° 31 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M27)

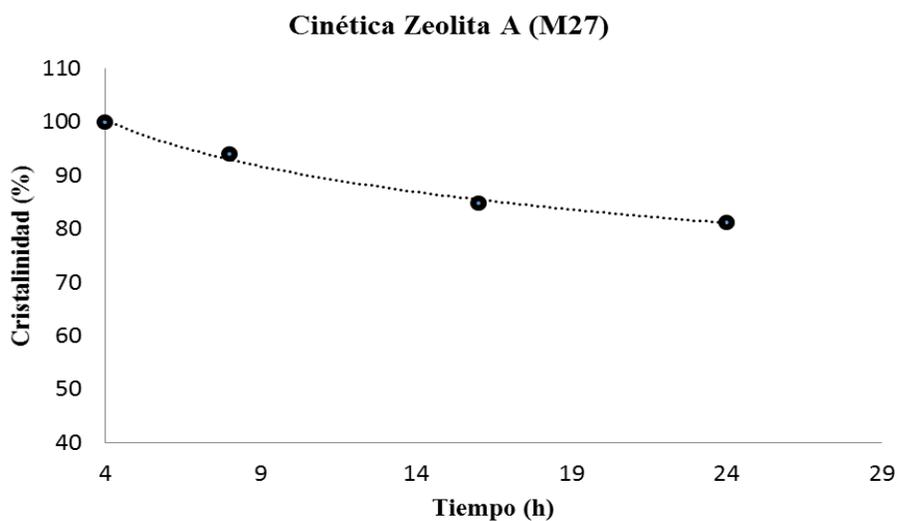


Figura N° 32 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M27 a través del tiempo.

Tabla N° 22. Porcentaje (%) de cristalinidad y parámetro de celda (a_0) de las muestras M40, M41, M42 y M27

Resultado Obtenido	M40	M41	M42	M27
Tiempo de cristalización (h)	4	8	16	24
% Cristalinidad del sólido	100	98,58	84,83	81,21
$a_0 \pm 0,1$ (Å)	24,6			

A partir de estos resultados se desprenden las siguientes observaciones:

- Los sólidos M40, M41, M42 y M27 resultaron ser zeolitas tipo A de alta cristalinidad con un parámetro de celda de 24,6Å.
- A un tiempo de 4h las líneas de difracción de esta zeolita A están bien definidas, pero se distinguen difracciones características del cuarzo. Este comportamiento se repite de igual forma para 8h, 16h 24h.
- 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°32. La mayor intensidad de las líneas de DRX, se obtuvo para las muestras M40 y M41 con 4 y 8h de cristalización respectivamente. A 16 h de cristalización se tiene zeolita A con 84,83% de cristalinidad y en el caso de la muestra con 24 h de cristalización, el porcentaje de cristalinidad disminuye un poco (81,21%), lo que indica que a un tiempo menor de cristalización se obtiene una mejor fase cristalina de este tipo de zeolita.

A continuación, en la Figura N° 33 se presentan los patrones de DRX para los sólidos, bajo las condiciones de composición de mezcla de reacción de M32, variando el tiempo de cristalización de 4 a 18 horas, y en la Tabla N° 23, el resultado en cuanto al porcentaje (%) de cristalinidad y para metro de celda (a_0).

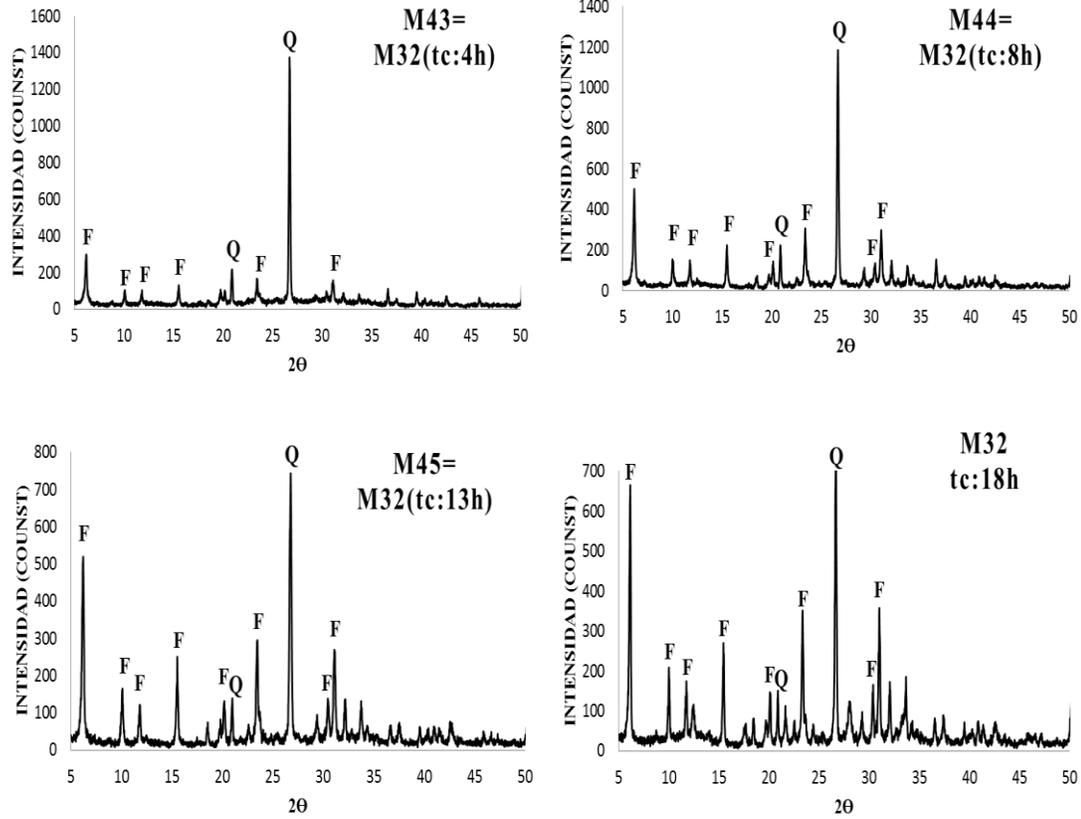


Figura N° 33 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M32)

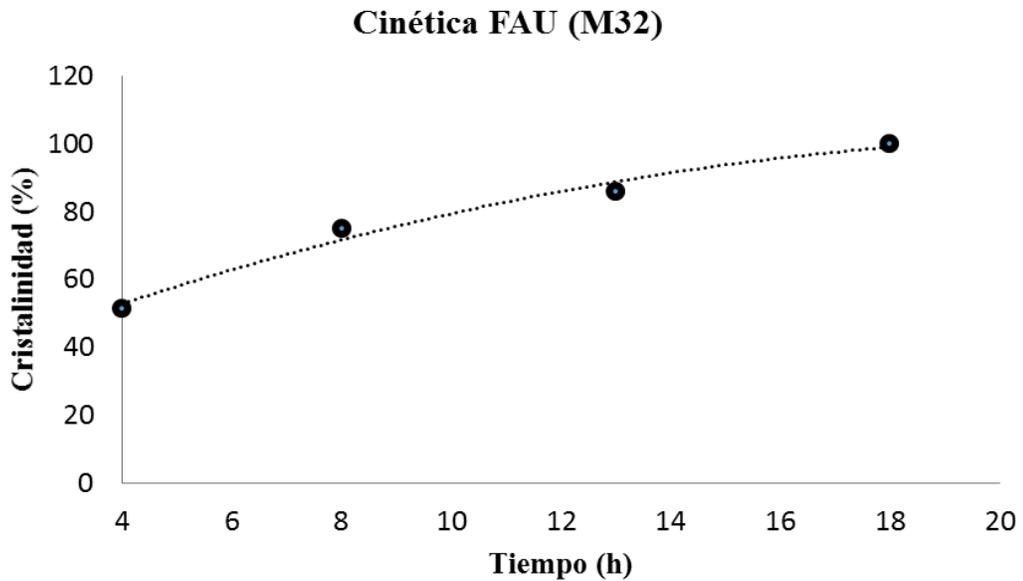


Figura N° 34 Descripción gráfica de la cristalización de la zeolita M32 a través del tiempo.

Tabla N° 23. Porcentaje (%) de cristalinidad y parámetro de celda (a_0) de las muestras M43, M44, M45 y M32

Resultado Obtenido	M43	M44	M45	M32
Tiempo de cristalización (h)	4	8	13	18
% Cristalinidad del sólido	51	81	83	100
$a_0 \pm 0,1$ (Å)	24,98			

De los resultados obtenidos se desglosan las siguientes observaciones:

- Los sólidos M43, M44, M45 y M32 resultaron ser zeolitas tipo FAU, con un parámetro de celda de 24,98Å.
- Para 4h de cristalización, se observan líneas de DRX características de la zeolita FAU pero a intensidades muy pequeñas, por lo que refleja un porcentaje de cristalización bajo (51%) en comparación a las muestras M44, M45 y M32
- En la Figura N°34, se muestra la curva de cristalización en donde se puede observar un máximo de cristalinidad para 18h. A medida que aumenta el tiempo de cristalización, aumenta a su vez el porcentaje de cristalinidad, por ende a mayor tiempo, mejor es la transformación a zeolita FAU.

Para finalizar, se presenta en la Figura N° 35 se presentan los patrones de DRX para los sólidos, bajo las condiciones de composición de mezcla de reacción de M36, variando el tiempo de cristalización de 2 a 24 horas, y en la Tabla N° 24, el resultado en cuanto al porcentaje (%) de cristalinidad.

Tabla N° 24. Porcentaje (%) de cristalinidad de las muestras M36, M37, M38 y M30

Resultado Obtenido	M36	M37	M38	M30
Tiempo de cristalización (h)	2	4	8	24
% Cristalinidad del sólido	54*	40*	89**	88**

*Porcentaje de cristalinidad referido a la fase Zeolita tipo A

**Porcentaje de cristalinidad referido a la fase HSOD

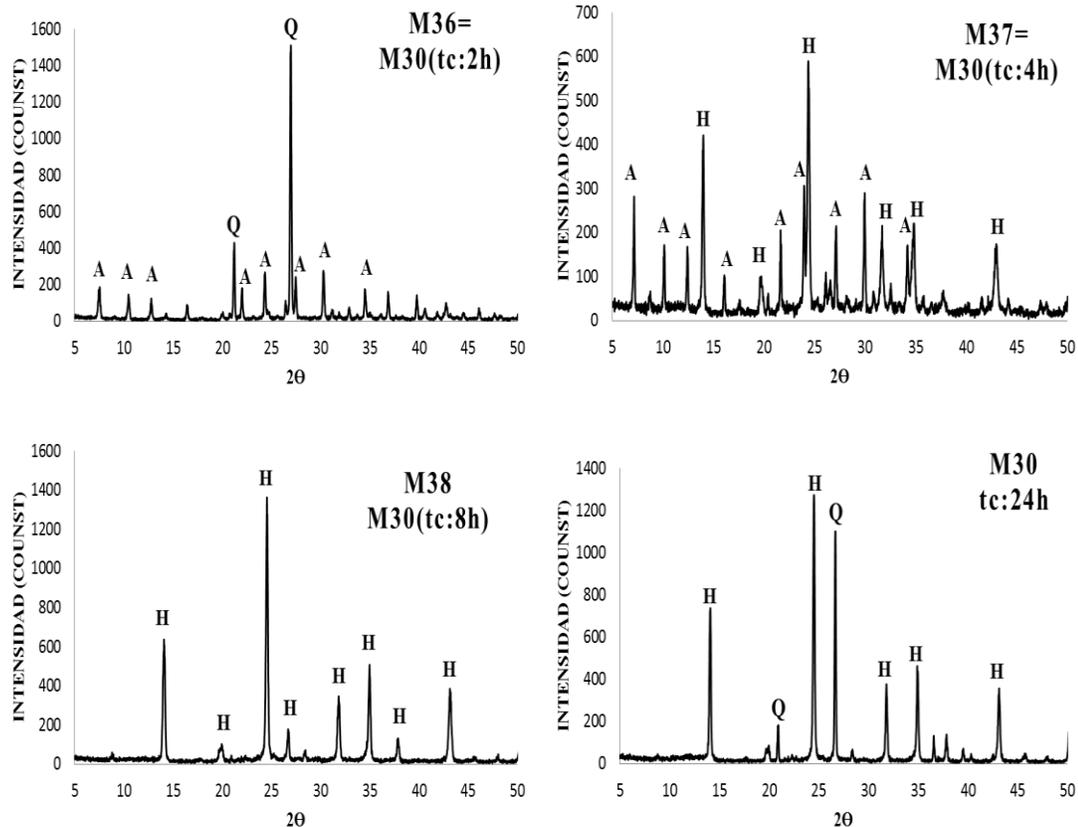


Figura N° 35 Patrones de DRX de los sólidos obtenidos en la síntesis (iguales condiciones que la muestra M30)

A partir de estos resultados se obtuvieron las siguientes observaciones:

- Se obtuvo condiciones de zeolita A a las 2 horas de cristalización con un porcentaje de 54% de cristalinidad.
- A partir de 4h de cristalización, aparecen líneas de DRX características de la HSOD produciéndose una mezcla entre la zeolita A y la HSOD con una cristalinidad del 40% referida a la fase, mientras que a 8 h de cristalización se observa una única fase cristalina pura (HSOD) de elevada intensidad, desapareciendo las difracciones correspondientes a la zeolita A. Este comportamiento indica que a mayor temperatura de cristalización se fomenta la formación de HSOD como la fase más estable

- Cabe destacar que, a un tiempo de 24h (M30), se observa en el DRX difracciones características de HSOD, pero con líneas correspondientes al cuarzo, por lo que su cristalinidad es menor (88%), que en el caso de la muestra M38.

IV.8 CAPACIDAD DE ADSORCION DE AGUA DE LAS MEJORES ZEOLITAS OBTENIDAS

Se les determinó la capacidad de adsorción tanto al material de partida (caolín), como a las muestras en donde se logró obtener la mejor fase cristalina pura de zeolita A, HSOD y FAU. En la Tabla N° 25 se presentan los sólidos seleccionados con el valor correspondiente a la capacidad de adsorción de agua con su respectivo porcentaje de cristalinidad.

Tabla N° 25. Capacidad de adsorción de agua de las mejores zeolitas obtenidas.

Muestra	Capacidad de adsorción de Agua Original (cao)(%)	Capacidad de adsorción de Agua hidratada (cah)(%)	%Cristalinidad	Resultado
Caolín FANAPROMI Cal. 400 °C x 4h	0,6	0,7	-	-
Caolín FANAPROMI Original	1	0,6	-	-
Caolín Km 88 Cal. 850 °C x 4h	0,2	0,2	-	-
M15	6	4	100	HSOD
M29	5	3	93	HSOD
M33	6	4	89	HSOD
M40	11	10	100	A
M41	10	9	99	A
M42	10	11	85	A
M27	10	10	81	A
M36	6	5	54	A
M43	9	5	51	FAU
M44	16	15	81	FAU
M45	15	15	83	FAU
M32	15	14	100	FAU

Los valores de la capacidad de adsorción de los caolines de partida son muy bajos. Al realizar el tratamiento alcalino aumenta considerablemente la capacidad de adsorción del sólido final constituido por la fase zeolítica identificada, con valores promedios de 5% para HSOD, 10% para zeolita A y 15% para FAU.

Los valores de capacidad de adsorción de cada tipo de zeolita obtenido en este Trabajo Especial de Grado, presentan diferencias con respecto a los reportados a partir de geles aluminosilicatos sintetizados en trabajos anteriores (Contreras y Rondón, 2014), con menores valores de capacidad de adsorción en relación a los reportados 20% en el caso de la zeolita A y 25% en el caso de la FAU. Esta diferencia se puede atribuir a la presencia de impurezas en el caolín, como por ejemplo, el cuarzo u otro material que no haya sido detectado mediante las técnicas de caracterización aplicadas.

Cabe destacar, que el hecho de que las capacidades de adsorción originales muestren mayores porcentajes de adsorción a las hidratadas, puede ser posiblemente a que adsorbieron CO_2 y H_2O del ambiente durante el largo periodo de tiempo que estuvieron almacenadas.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas por los resultados obtenidos.

IV.1 CONCLUSIONES

En base a los resultados y a los objetivos de este trabajo, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Las técnicas aplicadas para la caracterización del caolín suministrado por la empresa FANAPROMI C.A, permitieron la identificación del mismo, demostrando que es una arcilla pirofilitica proveniente probablemente de la región de Bobare Edo. Lara.
- Los difractogramas DRX correspondientes a todos los tratamiento térmicos aplicados al caolín de FANAPROMI C.A, revelan ligeras diferencias en sus intensidades, esto demuestra que no se logró la transformación completa de caolín en un material amorfo, debido a la gran cantidad del mineral pirofilita que contiene dicho caolín, el cual es muy estable en el rango de temperaturas trabajado.
- La concentración de NaOH en la mezcla de síntesis influye considerablemente sobre el tratamiento del caolín calcinado, ya que con el aumento de la cantidad de NaOH, se promueve la transformación del caolín de FANAPROMI C.A a una zeolita más estable logrando la obtención de la fase cristalina pura HSOD.
- La adición de una fuente de silicio y aluminio adicional a las síntesis realizadas con el caolín de FANAPROMI C.A, no produce cambios significativos en la fase final obtenida en la síntesis, observándose solo líneas DRX de baja intensidad características de zeolita tipo A con la adición de aluminio y de FAU con la adición de silicio.
- Para todas las condiciones aplicadas de temperatura y tiempo de calcinación al caolín de FANAPROMI C.A y utilizando solo soda caustica se obtuvo la fase cristalina HSOD. No obstante, el uso del caolín original bajo las mismas

condiciones conduce también a la obtención de HSOD, lo cual refleja que el tratamiento térmico aplicado al caolín de FANPROMI C.A, no es necesario para la obtención de esta fase cristalina. La zeolita HSOD, pudo ser obtenida a 14 horas de cristalización, presentando alta cristalinidad (89%), con el caolín calcinado a 400°C por 4 horas o con el caolín original.

- La caracterización del caolín proveniente del km 88, demostró que contiene un alto contenido de caolinita con pequeñas proporciones del mineral cuarzo. Cabe destacar que el tratamiento térmico aplicado fue satisfactorio logrando la transformación completa del caolín en metacaolín.
- Empleando las mejores condiciones utilizadas con el caolín de FANAMPROMI C.A, fue posible obtener zeolita tipo A a partir del caolín del km 88 con una capacidad de adsorción de agua del 10%.
- Usando condiciones reportadas en trabajos anteriores, fue posible obtener zeolita A, a 2 y 4 horas de cristalización y zeolita Faujasita tipo X, pudo ser obtenida a 18 horas de cristalización, haciendo uso del periodo de envejecimiento a temperatura ambiente, con una capacidad de adsorción de agua del 14%.
- A partir de los resultados obtenidos mediante la capacidad de adsorción, se puede observar como impurezas o la presencia de otros minerales en el caolín, afectan este parámetro, demostrando que las zeolitas a partir de este material de partida presentan un menor potencial en la capacidad de adsorción, comparado con el método de síntesis a partir de geles aluminosilicatos.
- El caolín procedente del km 88 del estado Bolívar, constituyó la materia prima más conveniente para la síntesis de materiales de alto valor agregado como la zeolita tipo A, FAU e HSOD, siempre y cuando sea transformado a metacaolín por calcinación.

IV.2 RECOMENDACIONES

- Completar la caracterización de los sólidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Químico.
- Estudiar otras condiciones de tratamiento térmico del caolín del Km 88 a menores temperaturas de calcinación.
- Explorar otras condiciones de síntesis con el caolín del Km 88.
- Implementar un método para remover impurezas presentes en el caolín del Km 88 y así para incrementar su potencial de adsorción de agua.

BIBLIOGRAFÍA

Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., Fiore, S. (2013). “A and X-type zeolites synthesised from kaolinite at low temperature”. *Applied Clay Science* Vol. 80-81. 162–168

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

Contreras K., Rondon, N. (2014). “Estudio de parámetros de diseño en la síntesis de zeolitas para la deshidratación de corrientes gaseosas, preparadas a partir de materia prima nacional”. Trabajo de grado de pregrado no publicado. Universidad Central de Venezuela.

De Sousa R., Flores, L. (2015). “Síntesis de zeolita de baja relación Si/Al, a partir de materia prima nacional”. Trabajo de grado de pregrado no publicado. Universidad Central de Venezuela.

García, C. (1997). “Algunos análisis fisicoquímicos para la identificación de los minerales componentes de una arcilla”. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Extraído el 24 de Enero de 2015 desde: <http://www.bdigital.unal.edu.co/8410/1/430740030.1997.pdf>

García Colina, F. (1999). “Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X”. Trabajo de grado de doctorado no publicado. Universidad de Barcelona. Barcelona. Extraído el 27 de Agosto de 2014 desde http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/35418/19/02.FGC_2de10.pdf.

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

Gómez, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de las zeolitas básicas*. Trabajo de grado de doctorado no publicado. Universidad Complutense de Madrid. Extraído el 12 de Enero de 2015, de <http://biblioteca.ucm.es/tesis/qui/ucm-t25174.pdf>

- Klein, C., Hurlbut, C. (2001). "Manual de Mineralogía" (Basado en la obra de J.D. Dana). Editorial Reverté. Barcelona. 679 p.
- Kazemimoghadam M., Mohammadi, T. (2011). "Preparation of nano pore hydroxysodalite zeolite membranes using of kaolin clay and chemical sources. Desalination Vol. 278. 438–442.
- Li, G., Zeng, J., Luo, J., Liu, M., Jiang, T., Qiu, G. (2014). "Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon. Applied Clay Science 99. 282–288
- Liu, X., Yan, Z., Wang, H., Luo, Y. (2003). "In-situ Synthesis of NaY Zeolite with Coal-Based Kaolin". Journal of Natural Gas Chemistry Vol. 12 N° 1. 63-70.
- López, V., Ascanio, G., Guerrero V. (2003). "Rocas industriales de Venezuela". Fundacite Aragua.
- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., li, D. (2013). "Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin". Advanced Powder Technology. 1-5.
- Martínez, F. (2012). "Caracterización física, química, mineralógica y morfológica de caolín nacional, para su aplicación en sistemas cementantes empleados en pozos petroleros. Trabajo de grado de pregrado no publicado. Universidad Central de Venezuela.
- MIBAM. (2008). "Caolín Venezolano, el mejor del mundo". Paréntesis, análisis y reflexiones sectoriales. Caracas. Extraído el 27 de Agosto de 2014 desde file:///C:/Users/Usuario/Downloads/rp2%20(1).pdf
- San Cristóbal, A. G., Castelló, R., Martín, M., Vizcayno, C. (2010). "Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins a comparative study". Applied Clay Science Vol. 49, 239-246.

Torres, J., De Gutierrez, R., Castello, R., & Vizcayno, C. (2011). “Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín”. *Revista Latinoamericana de Metalúrgica y Materiales* Vol. 31 N° 1. 35-43.

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

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

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

Velazquez, D., Bravo, F., Goldwasser, M. (2011). “Síntesis y caracterización de zeolitas del tipo NaA obtenidas a partir de caolín”. *Revista TecnoCiencia* Vol. 1 N° 1. 33-38.

Villavicencio, C., Molina, A., Fernández, L. (2009).” Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes”. *Revista de la facultad de ingeniería de la UCV* Vol. 24 N° 3. 95-107.

Wibowo, W., Fajar A., Ayu S. (2010). “O-Methylation of Phenol with metanol in liquid phase over KNaX zeolite synthesized from kaolin”. *Middle-East Journal of Scientific Research* Vol. 5 N° 6. 435-440.

Yáñez, A. (2012). “Estudio de la Síntesis de zeolitas de baja relación Silicio/Aluminio”. Trabajo de grado de pregrado no publicado. Universidad Central de Venezuela. Extraído el 4 de febrero de 2014 desde <http://saber.ucv.ve/jspui/handle/123456789/4600>

ANEXOS

[Anexo 1] Cálculos Tipos

1. RELACIÓN MOLAR DE LA MEZCLA DE SÍNTESIS.

1.1. Síntesis con solo soda:

Utilizando 5gr de caolín y añadiendo 5 ml de soda caustica y 95 ml de agua.

1.1.1 Moles de sílice:

$$n_{SiO_2} = \frac{m_{cao} \times \frac{\%p_{SiO_2}}{100}}{PM_{SiO_2}} \quad (1)$$

Donde:

n_{SiO_2} : moles de SiO₂ (soda caustica) (mol).

m_{cao} : masa de caolín (gr).

PM_{SiO_2} : peso molecular del SiO₂ (gr/mol). [60 gr/mol]

$\%p_{SiO_2}$: porcentaje en peso del SiO₂ en el caolín (adim.).

$$n_{SiO_2} = \frac{5 \text{ gr} \times \frac{62,5}{100}}{60 \text{ gr/mol}} = 0,052 \text{ mol}$$

1.1.2 Moles de Alúmina:

$$n_{Al_2O_3} = \frac{m_{cao} \times \frac{\%p_{Al_2O_3}}{100}}{PM_{Al_2O_3}} \quad (2)$$

Donde:

$n_{Al_2O_3}$: moles de Al₂O₃ (soda caustica) (mol).

m_{cao} : masa de caolín (gr).

$PM_{Al_2O_3}$: peso molecular del Al₂O₃ (gr/mol). [102 gr/mol]

$\%p_{Al_2O_3}$: porcentaje en peso del Al₂O₃ en el caolín (adim.).

$$n_{Al_2O_3} = \frac{5 \text{ gr} \times \frac{25,02}{100}}{102 \text{ gr/mol}} = 0,012 \text{ mol}$$

1.1.3 Moles de soda:

$$n_{NaOH} = \frac{\rho_{NaOH} \times V_{NaOH} \times \frac{\%p}{100}}{PM_{NaOH}} \quad (3)$$

Donde:

n_{NaOH} : moles de NaOH (soda caustica) (mol).

ρ_{NaOH} : densidad del NaOH (gr/ml).

V_{NaOH} : volumen de NaOH utilizado (ml).

PM_{NaOH} : peso molecular del NaOH (gr/mol). [40 gr/mol]

%p: porcentaje en peso del NaOH en la solución de soda caustica (adim.).

- Calculo para la soda:

$$n_{NaOH} = \frac{1,4 \text{ gr/ml} \times 5 \text{ ml} \times \frac{50}{100}}{40 \text{ gr/mol}} = 0,09 \text{ mol}$$

- Calculo para el agua en la solución de la soda:

$$n_{H_2O} = \frac{1,4 \text{ gr/ml} \times 5 \text{ ml} \times \frac{50}{100}}{18 \text{ gr/mol}} = 0,19 \text{ mol}$$

1.1.4 Moles de óxido de sodio (Na_2O):

De la relación estequiometrica $Na_2O + H_2O \leftrightarrow 2NaOH$ se tiene que:

$$n_{Na_2O} = n'_{H_2O} = \frac{n_{NaOH}}{2} \quad (4)$$

Donde:

n_{Na_2O} : moles de Óxido de sodio (mol).

n'_{H_2O} : moles de agua de la reacción (mol).

$$n_{Na_2O} = n'_{H_2O} = \frac{0,09 \text{ mol}}{2} = 0,045 \text{ mol}$$

1.1.5 Moles totales de agua:

$$n_{H_2O} = n_{H_2O} + n'_{H_2O} + n''_{H_2O} \quad (5)$$

$$n''_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O} \times V_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \quad (6)$$

Donde:

n_{H_2O} : moles totales de agua (mol).

n_{H_2O} : moles de agua en la soda caustica (mol).

n''_{H_2O} : moles de agua (mol).

ρ_{H_2O} : densidad del agua (gr/ml).

V_{H_2O} : volumen de agua utilizado (ml).

PM_{H_2O} : peso molecular del agua (gr/mol). [18 gr/mol]

$$n'_{H_2O} = \frac{1 \text{ gr/ml} \times 95 \text{ ml}}{18 \text{ gr/mol}} = 5,28 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = 0,19 \text{ mol} + 5,28 \text{ mol} + 0,045 = 5,52 \text{ mol}$$

1.1.6 Relaciones Molares:

$$\frac{\text{Comp. 1}}{\text{Comp. 2}} = \frac{n_{\text{Comp.1}}}{n_{\text{Comp.2}}} \quad (7)$$

Donde:

Comp.1/Comp.2: relación molar entre el comp.1 y comp.2 (adim.).

$n_{\text{Comp.1}}$: moles del componente 1 (mol).

$n_{\text{Comp.2}}$: moles del componente 2 (mol).

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{0,052 \text{ mol}}{0,012 \text{ mol}} = 4; \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = \frac{0,045 \text{ mol}}{0,052 \text{ mol}} = 0,8; \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = \frac{5,52 \text{ mol}}{0,045 \text{ mol}} = 126$$

1.2. Síntesis con adición de aluminato de sodio

Para disminuir la relación SiO_2/Al_2O_3 a 2 se agregó una solución de aluminato de sodio, con la que se obtienen los moles faltantes para modificar la relación.

- Moles de Al_2O_3 faltantes:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2 \rightarrow mol_{Al_2O_3} = \frac{mol_{SiO_2}}{2} = \frac{0,052 \text{ mol}}{2} = 0,026 \text{ mol}$$

Con lo cual los moles faltantes serian $moles_{Al_2O_3} = 0,026 \text{ mol} - 0,012 \text{ mol} = 0,014 \text{ mol}$.

- Masa de alúmina faltante:

$$m_{Al_2O_3} = moles_{Al_2O_3} \times PM_{Al_2O_3} \quad (8)$$

Donde:

$m_{Al_2O_3}$: masa de alúmina necesaria (gr).

$$m_{Al_2O_3} = 0,014 \text{ mol} \times 102 \text{ gr/mol} = 1,428 \text{ gr}$$

Sabiendo que 1 mol de alúmina = 2 mol de aluminio, se tiene:

$$mol_{Al} = 2 \times 0,014 \text{ mol} = 0,028 \text{ mol}$$

$$masa_{Al} = 0,028 \text{ mol} \times 27 \text{ gr/mol} = 0,621 \text{ gr}$$

Y que la alúmina trihidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) posee 28,9% en peso de aluminio, se consigue

$$m_{Al_2O_3 \cdot 3H_2O} = \frac{0,621 \text{ gr}}{28,9/100} = 2,149 \text{ gr}$$

1.2.1 Preparación de solución de aluminato de sodio

$$Solución_{Na_2Al_2O_4} = Al_2O_3 \cdot 3H_2O + \text{soda cáustica}_{solución}$$

Dónde:

$Solución_{Na_2Al_2O_4}$: Cantidad de solución de aluminato de sodio que se utilizará en las síntesis (gr)

$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$: Cantidad de alúmina necesaria para la preparación de la solución de aluminato de sodio (gr)

$soda \text{ cáustica}_{solución}$: Cantidad de soda cáustica necesaria para la preparación de la solución de aluminato de sodio (gr)

$$\text{Solución}_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4} = 10 \text{ gr} + 18 \text{ gr} = 28 \text{ gr}$$

- Moles de agua adicional de la alúmina:

$$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,149 \text{ gr} \times \frac{71}{100}}{18 \text{ gr/mol}} = 0,0845 \text{ mol}$$

1.3. Síntesis con adición de silicato

Para aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 8 se suministraron 10 gr de aluminato de sodio, encontrándose con los siguientes % en peso de: 14,9 % de Na_2O y 33,9% de SiO_2 .

- Moles de SiO_2 adicionales:

$$\text{mol}_{\text{SiO}_2} = \frac{10 \text{ gr} \times \frac{33,9}{100}}{60 \text{ gr/mol}} = 0,057 \text{ mol}$$

$$\text{mol}_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr} \times \frac{14,9}{100}}{62 \text{ gr/mol}} = 0,024 \text{ mol}$$

$$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10 \text{ gr} \times \left(1 - \frac{14,9}{100} - \frac{33,9}{100}\right)}{18 \text{ gr/mol}} = 0,284 \text{ mol}$$

2. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AGUA

2.1 Capacidad de absorción de agua de la muestra original para la muestra M15

$$C_{AO} = \frac{1,0041 \text{ gr} - 0,9477 \text{ gr}}{0,9477 \text{ gr}} * 100\% = 6\%$$

2.2 Capacidad de adsorción de la muestra hidratada para la muestra M15

$$C_{AH} = \frac{0,9849 \text{ gr} - 0,9477 \text{ gr}}{0,9477 \text{ gr}} * 100\% = 4\%$$