



**UNIVERSIDAD DE CUENCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO PARA  
LA OBTENCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS”**

AUTORAS: Bustillos Yaguana, Ana Elizabeth

Suin Arévalo, Mayra Alejandra

DIRECTOR: Mejía Galarza, William Andrés, Ing.

2014



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### RESUMEN

Las zeolitas son aluminosilicatos de la clase de los tectosilicatos. Dadas sus propiedades físicas y químicas, tales como absorción, alta capacidad de intercambio iónico y estructura microporosa, las zeolitas presentan un gran número de aplicaciones industriales pudiendo ser empleadas como fertilizantes agrícolas, en la fabricación de sensores de urea, catalizadores, remoción de metales pesados, tratamientos de aguas, entre otros. En la presente investigación se diseñó y construyó un equipo capaz de sintetizar zeolitas de varias clases mediante el uso de microondas como sistema de calentamiento, partiendo de fuentes de silicio, aluminio y potasio introducidas en forma de hidróxidos.

Para el diseño y construcción del equipo se realizaron varias pruebas que permitieron ir modificando su diseño inicial hasta llegar a un equipo adecuado que permita la síntesis esperada. Para caracterizar los productos sintetizados se utilizó la Difracción de Rayos X (DRX) como técnica analítica. Los resultados obtenidos en este estudio indican que se pueden sintetizar algunas clases de zeolita empleando el equipo construido, reduciendo considerablemente el tiempo de síntesis en relación al tratamiento hidrotermal.

**PALABRAS CLAVES:** Síntesis, zeolitas, microondas, reactor, teflón.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### ABSTRACT

Zeolites are aluminosilicates, a class of tectosilicates. Due to its physical and chemical properties such as absorption, high ion exchange capacity and microporous structure; zeolites present a large number of industrial applications like agricultural fertilizers, in the manufacture of urea sensors, catalysts, heavy metals removal, water treatment, among others. In the present research an equipment capable of synthesizing zeolites of several kinds by using microwaves as a heating system and starting from sources of silicon, aluminum and potassium as hydroxides, was designed and built.

For the design and construction of the equipment several tests were carried out which made possible to modify the initial design until obtain an equipment that is able to accomplish the expected synthesis. To characterize the synthesized products X-Ray Diffraction (XRD) was used as analytical technique. The results acquired in this study shows that some types of zeolites can be synthesized by using the equipment constructed, reducing significantly the time of synthesis in comparison to a hydrothermal treatment.

**KEYWORDS:** Synthesis, zeolites, microwaves, reactor, Teflon.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>MARCO TEÓRICO.</b>	<b>16</b>
1.1	<b>Zeolitas naturales</b>	<b>17</b>
1.1.1	Definición.	17
1.1.2	Génesis.	18
1.1.3	Características.	18
1.1.4	Estructura.	19
1.1.5	Principales clases.	21
1.1.6	Propiedades de las Zeolitas.	22
1.1.7	Usos industriales.	23
1.1.8	Zeolitas en el Ecuador.	23
1.2	<b>Zeolitas sintéticas</b>	<b>25</b>
1.2.1	Definición.	25
1.2.2	Antecedentes históricos.	25
1.2.3	Estructura.	27
1.2.4	Síntesis de zeolita.	33
1.2.5	Mecanismos de Cristalización.	36
1.2.6	Nomenclatura.	39
1.2.7	Clases.	40
1.2.7.1	Poco sílice o aluminio.	40
1.2.7.2	Zeolitas "sílice Intermedio".	42
1.2.7.3	Zeolitas de alto sílice.	44
1.2.8	Aplicaciones.	45
1.3	<b>Mecanismos De Síntesis De Zeolita</b>	<b>49</b>
1.3.1	Ames.	49
1.3.2	Hawkins et al	50
1.3.3	Goto.	50
1.3.4	Chi and Sand's.	51
1.3.5	Satokawa and Itabashi.	51
1.3.6	Williams.	52



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

1.3.7 Zhao et al.	52
1.3.8 Vaughan.	53
1.3.9 Tanal-a.	53
<b>2 METODOLOGÍA</b>	<b>54</b>
<b>2.1 Caracterización de la Zeolita Natural</b>	<b>55</b>
2.1.1 Muestreo del mineral en la mina.	55
2.1.2 Análisis del mineral mediante Difracción de Rayos X	59
<b>2.2 Diseño y construcción del equipo</b>	<b>61</b>
2.2.1 Requerimientos para el sistema de calentamiento	61
2.2.1.1 Acoplamiento del sistema de calentamiento	62
Todas las modificaciones de la parte electrónica, así como el funcionamiento del equipo se realizó con la colaboración del Ingeniero Electrónico Sebastián Argudo.	
2.2.2 Diseño del reactor	68
2.2.3 Incorporación del reactor al sistema de calentamiento	70
2.2.4 Funcionamiento del equipo	70
<b>2.3 Síntesis de Zeolita</b>	<b>80</b>
2.3.1 Reactivos	80
2.3.2 Método basado en máximos	82
2.3.2.1 Gelificación	83
2.3.2.2 Cristalización	84
2.3.2.3 Resultados y Análisis	85
2.3.2.4 Experimentación Hidrotermal	88
2.3.3 Método basado en Chi y Sand's	91
2.3.3.1 Método basado en Chi y Sand's: hidróxido de aluminio	91
2.3.3.2 Método basado en Chi y Sand's: sulfato de aluminio	100
2.3.4 Resumen Análisis y Resultados	112
<b>2.4 Comportamiento térmico del equipo</b>	<b>116</b>
<b>3 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>120</b>
<b>3.1 CONCLUSIONES</b>	<b>121</b>
<b>3.2 RECOMENDACIONES</b>	<b>123</b>



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Yo, BUSTILLOS YAGUANA ANA ELIZABETH, autora de la tesis "DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS", reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de INGENIERA QUÍMICA. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autora.

Cuenca, 31 de Enero de 2014

---

Ana Elizabeth Bustillos Yaguana  
1103778518

---

*Cuenca Patrimonio Cultural de la Humanidad. Resolución de la UNESCO del 1 de diciembre de 1999*

Av. 12 de Abril, Ciudadela Universitaria, Teléfono: 405 1000, Ext.: 1311, 1312, 1316

e-mail [cdjbv@ucuenca.edu.ec](mailto:cdjbv@ucuenca.edu.ec) casilla No. 1103

Cuenca - Ecuador



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Yo, SUIN ARÉVALO MAYRA ALEJANDRA, autora de la tesis "DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS", reconozco y acepto el derecho de la Universidad de Cuenca, en base al Art. 5 literal c) de su Reglamento de Propiedad Intelectual, de publicar este trabajo por cualquier medio conocido o por conocer, al ser este requisito para la obtención de mi título de INGENIERA QUÍMICA. El uso que la Universidad de Cuenca hiciere de este trabajo, no implicará afección alguna de mis derechos morales o patrimoniales como autora.

Cuenca, 31 de Enero de 2014

Mayra Alejandra Suin Arévalo  
0105602643

---

*Cuenca Patrimonio Cultural de la Humanidad. Resolución de la UNESCO del 1 de diciembre de 1999*

Av. 12 de Abril, Ciudadela Universitaria, Teléfono: 405 1000, Ext.: 1311, 1312, 1316

e-mail [cdjbv@ucuenca.edu.ec](mailto:cdjbv@ucuenca.edu.ec) casilla No. 1103

Cuenca - Ecuador



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Yo, BUSTILLOS YAGUANA ANA ELIZABETH, autora de la tesis "DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 31 de Enero de 2014

---

Ana Elizabeth Bustillos Yaguana  
1103778518

---

*Cuenca Patrimonio Cultural de la Humanidad. Resolución de la UNESCO del 1 de diciembre de 1999*

Av. 12 de Abril, Ciudadela Universitaria, Teléfono: 405 1000, Ext.: 1311, 1312, 1316

e-mail [cdjbv@ucuenca.edu.ec](mailto:cdjbv@ucuenca.edu.ec) casilla No. 1103

Cuenca - Ecuador





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Yo, SUIN ARÉVALO MAYRA ALEJANDRA, autora de la tesis "DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN REACTOR QUÍMICO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITAS SINTÉTICAS", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 31 de Enero de 2014

Mayra Alejandra Suin Arévalo  
0105602643

---

*Cuenca Patrimonio Cultural de la Humanidad. Resolución de la UNESCO del 1 de diciembre de 1999*

Av. 12 de Abril, Ciudadela Universitaria, Teléfono: 405 1000, Ext.: 1311, 1312, 1316

e-mail [cdjbv@ucuenca.edu.ec](mailto:cdjbv@ucuenca.edu.ec) casilla No. 1103

Cuenca - Ecuador



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### APROBACIÓN DEL DIRECTOR

Ingeniero

William Mejía Galarza

DIRECTOR DE TESIS

CERTIFICA:

Que el presente trabajo, denominado: “Diseño y construcción de un reactor químico para la obtención de Zeolitas Sintéticas” realizado por las estudiantes: BUSTILLOS YAGUANA ANA ELÍZABETH Y SUIN ARÉVALO MAYRA ALEJANDRA; cumple con los requisitos establecidos en las normas generales para la Obtención del título de Ingenieras Químicas en la Universidad de Cuenca, tanto en el aspecto de forma como de contenido, por lo cual me permito autorizar su presentación para los fines pertinentes.

Ing. William Mejía



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### DEDICATORIA

Dedicamos con todo nuestro cariño y amor a Dios, nuestros padres, hermanos y amigos porque creyeron en nosotras y estuvieron ahí para motivarnos cuando parecía que el camino terminaba.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### AGRADECIMIENTO

A Dios por haber sido mi guía durante la realización de la investigación y brindarme el privilegio de alcanzar una meta más en mi vida.

Expreso mi especial agradecimiento a mis padres, David y Clara, a mis hermanos, Cristina y David, por su apoyo, esfuerzo, dedicación, palabras de aliento, por todo lo que han hecho por mí, no solo en el transcurso de mi carrera, sino durante toda la vida.

De manera especial, expreso mi gratitud a mí tía Lolita por su apoyo y cariño durante mis años de estudio.

Un agradecimiento muy especial es para Mayra Alejandra, amiga y compañera de tesis, por este tiempo compartido, por cada sonrisa luego de cada dificultad superada, por su apoyo, confianza y amistad. De igual forma, a mis amigos les doy las gracias por sencillamente haber estado siempre junto a mí con una sonrisa y palabra amorosa.

**Ana Elizabeth**

En primer lugar, agradezco a mi amado Dios por ese amor incondicional que recibo día a día y por la sabiduría para realizar este trabajo. Gracias papito Dios porque sin ti jamás hubiera logrado nada.

Le agradezco a mi papi, Amador, por ser un ejemplo para mi vida, me ha demostrado que con perseverancia y esfuerzo podemos alcanzar todo lo que nos proponemos. Gracias papi por enseñarme que nunca es tarde para cambiar, gracias por los excelentes consejos, gracias por enseñarme a soñar y luchar para que esos sueños se hagan realidad.

Gracias a mi mami, Carmen, por ese amor tan grande que me demuestra día a día. Gracias mami por jamás dejarme sola, por apoyarme en todas mis locuras, gracias por ser una excelente mujer en todos los aspectos y gracias por ser la mejor amiga que podría tener.

A mis ñaños, Walter y Karina, son y serán una gran bendición en mi vida porque de ambos he aprendido y seguiré aprendiendo tantas cosas. Gracias ñaños por apoyarme y quererme siempre. Les amo con todo mi corazón.

Finalmente, agradezco a mis familiares y amigos, que de una u otra forma me brindaron su ayuda, de manera especial a Anita, por el apoyo durante la realización de esta tesis.

**Mayra Alejandra**



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### Conjunto

A la Universidad Politécnica Nacional, al Doctor Oswaldo Aldas, director del Departamento de Física, por su interés, apoyo y colaboración durante nuestra investigación.

A Industrias Cementos Guapán, especialmente a los Ingenieros Patricio Ruiz y Fernando Lloret, por su ayuda en el análisis de las muestras.

A la empresa DMC, en especial a los Ingenieros Luis Yépez y Manuel Moncayo, por su ayuda desinteresada en la realización de nuestro trabajo de investigación.

A la empresa La Colina Cía. Ltda., de manera especial al Ingeniero Amador Suin, por la ayuda brindada a lo largo del desarrollo de la investigación.

Al Doctor Manuel Vega, docente de la Universidad de Cuenca, por su contribución a un mejor desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero William Mejía, nuestro director de tesis, por su colaboración en la realización de este proyecto.

Y a todas las personas que de una u otra manera nos dieron parte de su tiempo colaborando con nosotras en el desarrollo de la investigación.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### INTRODUCCIÓN

El uso de las zeolitas ha ido creciendo continuamente a lo largo de los años encontrándose nuevas aplicaciones cada día. Son ampliamente usadas en catálisis de la industria química, ablandamiento y purificación de aguas, intercambiador iónico, alimentación de ganado, fertilizantes, filtración de amonio, adsorbentes para aceites y derrames, separación de gases, extracción de metales pesados, extracción de lodos y aguas residuales municipales, entre otros. Todas estas características le son posibles dado a su estructura que le permite actuar como un tamiz molecular, separando y almacenando moléculas

Existen alrededor de 40 tipos de zeolitas naturales, entre las de mayor importancia están la Clinoptilolita, Heulandita, Faujasita, Philipsita y Molibdenita, al encontrarse en la naturaleza éstas se encuentra coexistiendo con otros minerales siendo poco probable encontrarlas puras.

Actualmente el avance industrial requiere de zeolitas puras que posean propiedades físico – químicas específicas que les permitan ser usadas en procesos determinados. Es por ello que con la síntesis de estos tamices moleculares sólidos estables térmica e hidrotérmicamente, controlando las dimensiones de poro y la composición de paredes, se podría disponer de materiales con posibilidades únicas, amplia gama de propiedades y grandes cavidades internas que permiten una excelente eficiencia en sus numerosas aplicaciones.

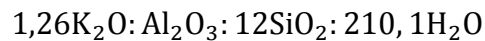
A escala industrial las zeolitas sintéticas se producen mediante una tecnología creciente que emplea varios métodos de síntesis los cuales dependen de las características necesarias que el producto final tendrá que cumplir. Su producción y aplicación industrial se inició en los años '50, y en la actualidad hay más de cien tipos conocidos de zeolitas sintéticas.



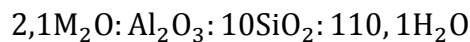
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

El presente trabajo se divide en dos estudios, siendo la primera parte de la investigación el diseño y construcción de un equipo que permita la síntesis de zeolita mediante microondas, equipo que no ha sido construido con anterioridad en nuestro país.

La segunda parte corresponde a la parte experimental para obtener zeolita sintética. Para realizar este estudio se eligieron dos métodos bibliográficos que se adaptaron a la metodología de este trabajo. El estudio de la síntesis por el Método 1 (Método basado en máximos), comenzó con una composición molar de:



El estudio del Método 2 (Método basado en Chi y Sand's), se preparó con una composición molar de:



La síntesis se efectuó partiendo de fuentes de silicio, aluminio y potasio introducidos en forma de hidróxidos. La cristalización se realizó a temperatura constante de 150°C, presión autógena y tiempos variables (20 minutos a 4 horas)

Los productos sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) en dos laboratorios de diferentes instituciones:

- Laboratorio de control de calidad de la Industria Cementos Guapán.
- Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela Politécnica Nacional.

Los difractogramas resultantes de los diferentes ensayos muestran la presencia de algunos tipos de zeolitas: Zeolita–L, Zeolita K–M, Philipsita, Faujasita, Sodalita, Zeolita–F y Zeolita P1.



**UNIVERSIDAD DE CUENCA**

## **CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO**





## 1.1 Zeolitas naturales

### 1.1.1 Definición.



**Figura 1.** Zeolita natural.

**Fuente:** (Universidad de Buenos Aires).

La palabra zeolita o ceolita, viene de los términos griegos zein, “hervir” y lithos, “piedra”, dado que las rocas de zeolita, cuando se calientan a altas temperaturas, se hinchan y desprenden burbujas. Se trata de un gran conjunto de minerales, que comprenden silicatos alumínicos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. La primera zeolita descubierta fue la Stilbita, hecho acaecido en el año de 1756 por el mineralogista sueco Barón Alex Frederick Cronstedt (Clarke, 1980).

Hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies naturales de zeolitas; por ello son consideradas como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### 1.1.2 Génesis.

Las zeolitas naturales son formadas a partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros, tal como en las ocurrencias hidrotermales, o por la alteración de vidrios volcánicos. Las condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial de agua son factores determinantes en la formación de las diferentes especies de zeolitas. (Jiexiang, 1993).

Se pueden encontrar yacimientos de zeolitas en una variedad de regiones del mundo, donde ha ocurrido una actividad volcánica prehistórica cerca del agua, o donde el agua ha estado presente por milenios desde las erupciones.

### 1.1.3 Características.

Las Zeolitas son sólidos cristalinos con estructuras compuestas de silicio, aluminio y oxígeno. Son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalino-terrosos, predominando los metales sodio y calcio.

Las zeolitas naturales presentan, como características relevantes, una estructura microporosa, cavidades de dimensiones moleculares de 8 a 10 angstrom y canales internos, donde los cationes, agua y/o moléculas pequeñas pueden alojarse, lo que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico (CIC) debido a que se produce un desequilibrio en las cargas.

Los iones grandes y las moléculas de agua contenidas en las zeolitas poseen una libertad de movimiento tal que permite que se produzca dicha capacidad de intercambio catiónico, el mismo que es una función de la relación Si y Al. Las zeolitas poseen densidades específicas en el rango de 1,9 a 2,8 y durezas entre 3 y 6 en la escala de Mohs.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Muchas de las zeolitas, que se encuentran de forma natural como minerales, son altamente explotadas en muchas partes del mundo, dado su gran uso en la industria y en la medicina. Se conocen como tamices moleculares. (Baerlocher, McCuske, & Olson, 2007).

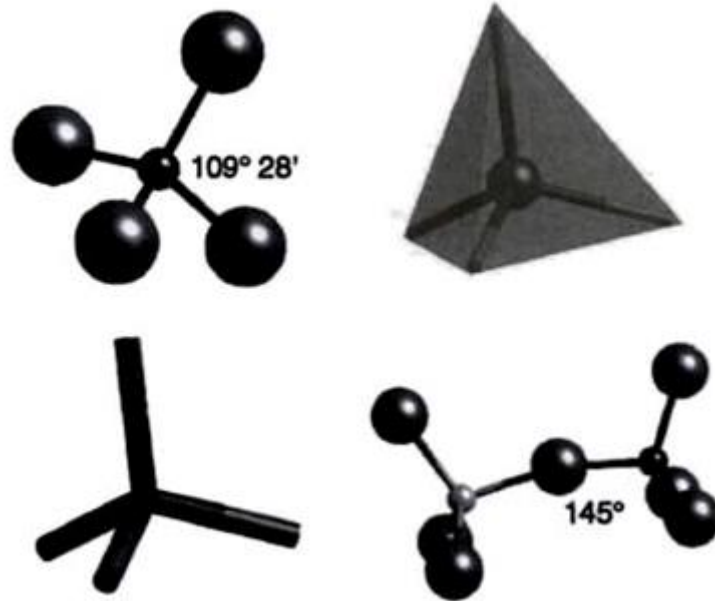
### 1.1.4 Estructura.

Las composiciones de las zeolitas se parecen a los feldespatos; pero, difieren de éstos porque sus estructuras son mucho más abiertas y presentan grandes espacios moleculares de interconexión, llamados también canales o cavidades, en las cuales se encuentran cationes de compensación ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ , etc.), moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno a los cationes de la estructura, u otros adsorbatos y sales.

Esta estructura explica la capacidad que presentan las zeolitas de desprender agua continuamente, a medida que se les calienta, dejando intacta la estructura del mineral. Además, la zeolita deshidratada puede rehidratarse fácilmente, simplemente sumergiéndola en agua. (Hidalgo, 2011).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por 4 átomos coordinados, con estructuras en 3D abiertas, compuestas de tetraedros del tipo  $\text{TO}_4$ , donde T puede ser Si, Al, B, Ge, P, Co. Los átomos más comunes son  $[\text{SiO}_4]$  y  $[\text{AlO}_4]$  y están unidos el uno al otro por los vértices mediante átomos de oxígeno formando cavidades intracristalinas regulares y canales de dimensiones moleculares.

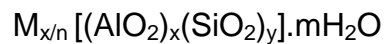
Todas las estructuras de zeolitas pueden formarse uniendo varias unidades de construcción básica, tetraedro, en un patrón periódico. (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003).



**Figura 2.** Varias representaciones de la unidad básica de construcción de las zeolitas, el tetraedro.

**Fuente:** (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003).

Las zeolitas presentan una fórmula química por celda unitaria, que es:

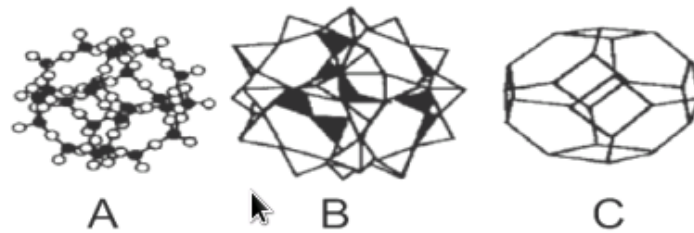


Donde:

M → es un catión de valencia “n” (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) y/o (Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>).

m → es el número de moléculas de agua.

La suma de “x” e “y” indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.



**Figura 3.** Estructura típica de las zeolitas: A: Atómica, B: Tetraédrica y C: Cristalina.

**Fuente:** (Gutiérrez, 2008).

### 1.1.5 Principales clases.

En la naturaleza hay una gran cantidad de zeolitas. En la Tabla 1 se indican algunas de las más importantes.

**Tabla 1.** Principales zeolitas naturales

<b>Zeolitas</b>	<b>Fórmula Química</b>
Laumontita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

**Fuente:** (Curi, Granda, Lima, & Sousa, 2006).



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### 1.1.6 Propiedades de las Zeolitas.

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico.

#### **Porosidad**

La estructura microporosa de las zeolitas hace que éstas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing et al. 1985). Si son mayores de 50nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50nm se trata de mesoporos y si son menores de 2nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. (Martínez García, 2002).

#### **Adsorción**

La adsorción es un proceso en el cual los átomos, iones o moléculas de la superficie de un sólido atraen y retienen las moléculas de otros compuestos mediante fuerzas de atracción de Van Der Waals. El potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que ésta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye, se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (Martínez García, 2002).

### **Intercambio iónico**

Es una operación de separación; consiste en la transferencia de materia fluido-sólido. Involucra la transferencia de uno o más iones de la fase fluida a la fase sólida, mediante un intercambio de iones con la misma carga, los cuales se encuentran unidos a grupos funcionales superficiales mediante fuerzas electrostáticas. El equilibrio sólido-fluido y la velocidad de transferencia de materia determinan la eficacia del proceso. Los sólidos son, en su mayor parte, de tipo polimérico, siendo los más comunes aquellos que se basan en resinas sintéticas. (Gilarranz Redondo, 2002).

#### **1.1.7 Usos industriales.**

Las zeolitas naturales son usadas en la fabricación de sensores de urea y en la elaboración de desodorantes, fertilizantes agrícolas, etc., porque son un excelente intercambiador iónico y tienen una gran afinidad por unirse a los iones amonio.

Las zeolitas naturales se emplean en la remoción de metales pesados en efluentes minero-metalúrgicos, en el tratamiento de drenaje ácido de mina y de roca, en la adsorción de vapores de mercurio en hornos quemadores de amalgamas y también en el tratamiento de suelos contaminados por radiación.

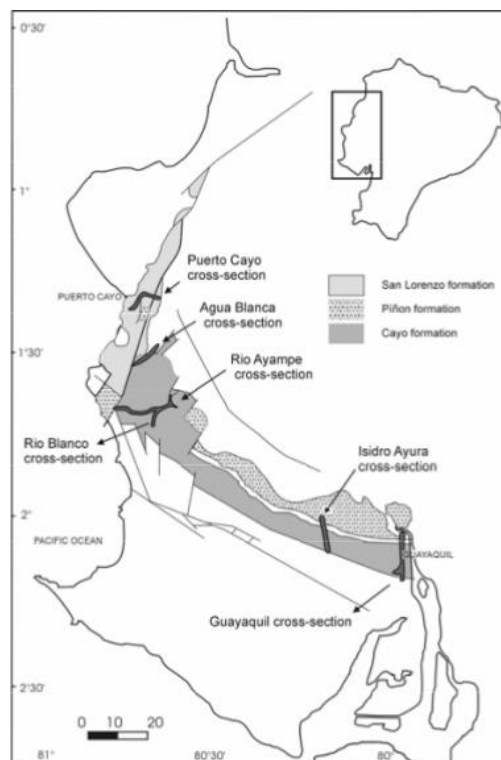
#### **1.1.8 Zeolitas en el Ecuador.**

En el Ecuador no se tenía conocimiento de la existencia de yacimientos potenciales de zeolitas, ni de sus propiedades ni de sus aplicaciones en la industria, hasta mediados de los años 90, cuando expertos cubanos recorrieron la costa ecuatoriana y encontraron materiales zeolíticos en El Cayo, cerca de Guayaquil. En la Figura 4 se indican algunos yacimientos en el Ecuador.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

A finales de los 90, uno de los expertos cubanos propuso a los directivos de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) un proyecto de investigación sobre las aplicaciones de las zeolitas naturales. Ellos aceptaron y comenzaron a desarrollar un proyecto denominado “Sustratos Ecológicos a base de Zeolitas Naturales”. Se enfocaron principalmente en aplicaciones agrícolas y pecuarias, con resultados satisfactorios, dando así paso a futuras investigaciones en este campo.



**Figura 4.** Ubicación de la zona en la que se realizó el estudio.  
**Fuente:** (Morante Carballo, 2004).

Como conclusión determinaron que en casi todas las rocas se dan los minerales principales de zeolita: Clinoptilolita y Heulandita.

La formación Cayo, una extensa área de más de 1000 km<sup>2</sup> y altos contenidos de zeolita, es un depósito importante de zeolitas. En el área oriental, cerca de Guayaquil, pueden distinguirse dos zonas: una zona alta (sur), de clinoptilolita-heulandita (mordenita), y una zona baja (norte), de albita-laumontita-cuarzo. En





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

la zona baja el contenido de zeolita es mínimo, mientras que en la zona alta el contenido de zeolita varía de acuerdo a cambios litológicos.

Cerca del límite costero se encuentra una zona rica en zeolita clinoptilolita-heulandita-mordenita. No se encuentran minerales de alto grado, como laumontita y albita, y el contenido de cuarzo es bajo. El contenido de zeolita es alto en esta área. Las zeolitas de la formación El Cayo pueden ser utilizadas a nivel local para agricultura, acuicultura, industria del cemento y para el tratamiento de aguas residuales municipales y de minas. (Morante Carballo, 2004).

### 1.2 Zeolitas sintéticas

#### 1.2.1 Definición.

Son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas, de composición apropiada, en un rango de temperaturas definido. La naturaleza de las zeolitas viene determinada principalmente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de reacción, es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas (Giuseppe, 2000).

#### 1.2.2 Antecedentes históricos.

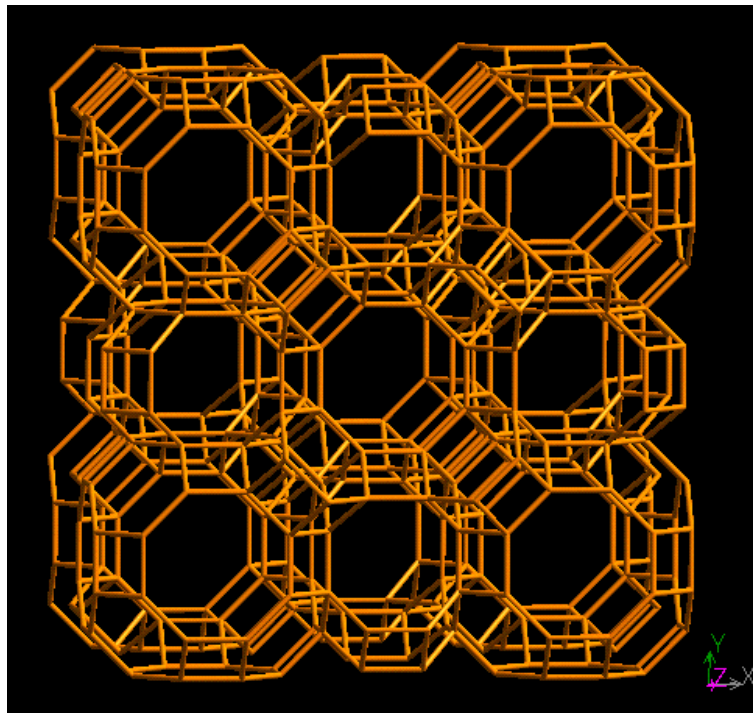
Las zeolitas sintéticas son aluminosilicatos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos y son denominadas “tamices moleculares”. Fueron introducidas por Unión Carbide en 1954 como absorbentes industriales, siendo utilizadas en procesos de separación y purificación. Desde entonces, se han empleado en numerosas aplicaciones basadas en la adsorción, catálisis e intercambio iónico, principalmente en el refinado de petróleo e industrias petroquímicas y como ablandador de aguas en la formulación de detergentes (Durán Segovia, 1996).

Richard Barrer y Robert Milton, a finales de la década de 1940, fueron los pioneros en investigar la síntesis de zeolita. Barrer, investigador en el Imperial



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

College de Londres, basó sus primeras investigaciones en la conversión de fases minerales conocidas, bajo la acción de disoluciones neutras de sales fuertes ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ) a elevada temperatura ( $170 - 270^\circ\text{C}$ ). De sus investigaciones, y gracias a los posteriores trabajos de Kerr, surge la primera zeolita sintética, con una estructura tipo KFI, según la International Zeolite Association (IZA), posteriormente bautizada como ZK-5 (Figura 5),



**Figura 5.** Zeolita KFI.

**Fuente:** ((IZA-SC), Database of Zeolite Structures, 1978).

Milton, en los laboratorios de Nueva York de la Corporación Union Carbide, fue el primero en emplear geles de aluminosilicatos, materias primas mucho más reactivas, que permitieron llevar a cabo la síntesis en condiciones más suaves, descubriendo las zeolitas A y X (Peral Yuste, 2009).

Desde entonces, se has sintetizado más de 150 variedades de nuevas zeolitas, entre ellas la Beta y ZSM-5, con un alto contenido de silicio y de gran importancia en la actualidad. Sin embargo, solamente unas pocas son



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

fabricadas industrialmente con suficiente calidad y pureza, como por ejemplo las zeolitas A, X, Y y Mordenita (Durán Segovia, 1996).

La evolución en la síntesis de zeolitas se presenta en la Tabla 2.

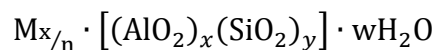
**Tabla 2.** Evolución de las zeolitas sintéticas.

ÉPOCA	MATERIALES
1950-1960	Zeolitas ricas en Al: A, X, Y, Mordenita
1960-1970	Zeolitas ricas en Si: ZSM-5
Finales de 70	Tamices moleculares con Si: Silicalita
1980 en adelante	Zeolitas enriquecidas en Si: LZ-210 Aluminofosfatos (ALPO) Silicoaluminofosfatos (SAPO) Zeolitas modificadas con titanio

**Fuente:** (Durán Segovia, 1996).

### 1.2.3 Estructura.

Las zeolitas son complejos cristalinos inorgánicos. Poseen unidades de construcción primaria y secundaria. Se caracterizan por ser microporosos, hidratados y altamente cristalinos. La celda unitaria se representa por la ecuación (University Zlatarov, 2009):



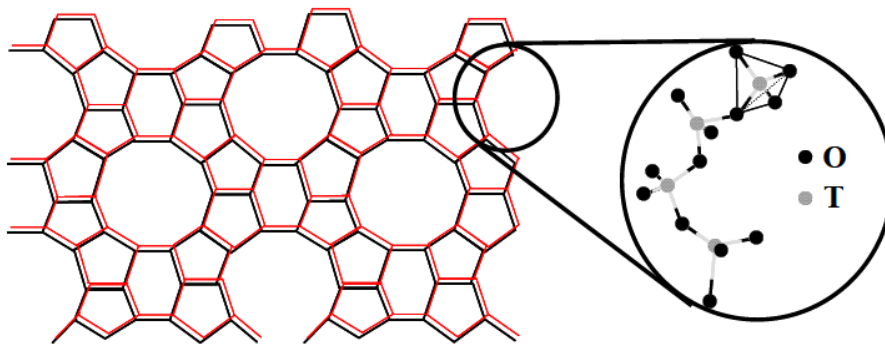
Donde:

- **n:** valencia
- **w:** moléculas de agua por celda
- **x, y:** total de aluminio y silicio por celda



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

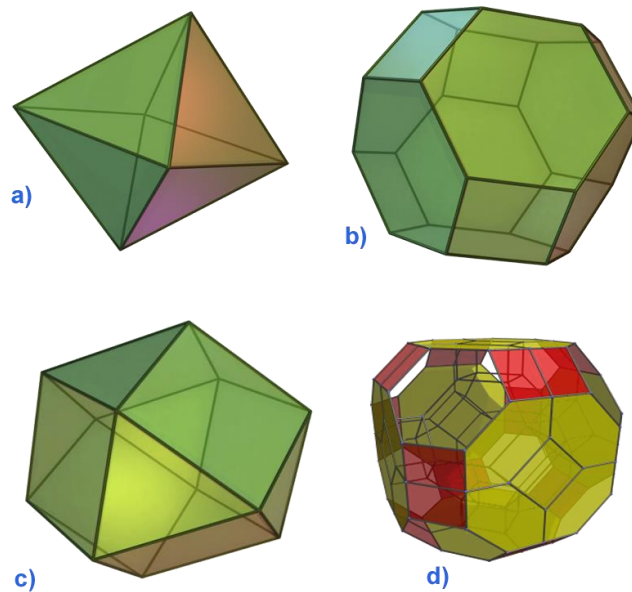
La estructura de las zeolitas sintéticas (forma cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas o iones, de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio), consiste en un esqueleto, armazón o red porosa basada en una extensa red tridimensional, que se extiende indefinidamente, de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y  $(\text{AlO}_4)^-$ , unidos entre sí por la esquina del tetraedro. A los átomos centrales que forman cada uno de estos tetraedros se les denomina “átomos T” ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ), y dichos tetraedros se unen entre sí mediante los átomos de oxígeno, formando uniones  $T - \text{O} - T$ . Dichos tetraedros son las unidades fundamentales de la estructura, como se ilustra en la Figura 6.



**Figura 6.** Esquema de la estructura de una zeolita donde se muestran los tetraedros con sus átomos T.

**Fuente:** (Peral Yuste, 2009).

La variada disposición o configuración espacial de los tetraedros permite la presencia de cavidades, ventanas y túneles, en donde se pueden alojar iones como el sodio ( $\text{Na}^+$ ), el potasio ( $\text{K}^+$ ) o el calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), además de un variable número de moléculas de agua, con gran libertad de movimiento, que posibilitan el intercambio iónico y la deshidratación reversible en el cristal, cuyo diámetro de poro está entre 0,3-0,8nm, lo cual le confiere una elevada área superficial y capacidad de selectividad molecular de tamaño y forma, razón por la que se les conoce como tamices moleculares (Granada, Pérez Cordoves, & Díaz García, 2006), tal como se muestra en la Figura 7.

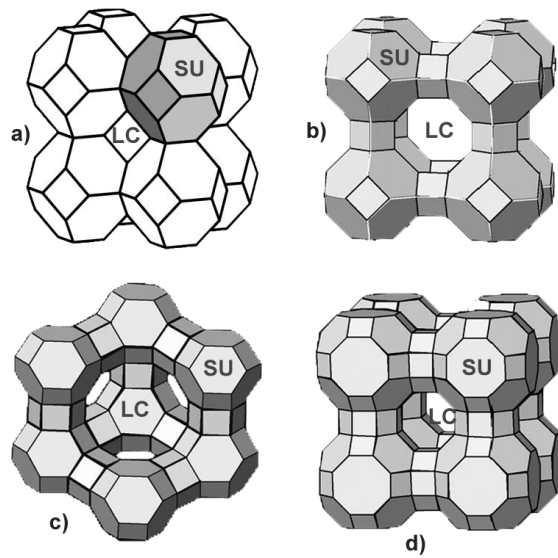


**Figura 7.** Red tridimensional de cavidades con enlaces: a) Octaedro, b) octaedro truncado, c) cubo-octaedro y d) cubo-octaedro truncado.

**Fuente:** (Smart & Moore, 2005).

La estructura particular que tienen las zeolitas las dotan de extraordinarias propiedades que le permiten actuar como catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes (Villavicencio, Molina, & Fernández, 2009).

En definitiva, todas las zeolitas tienen una estructura tridimensional en forma de jaula (Figura 8), que contiene canales con un diámetro específico. Existen más de cien tipos de zeolita sintética, teniendo cada uno un radio, tamaño de poro y capacidad de intercambio iónico diferente (Durán Segovia, 1996).

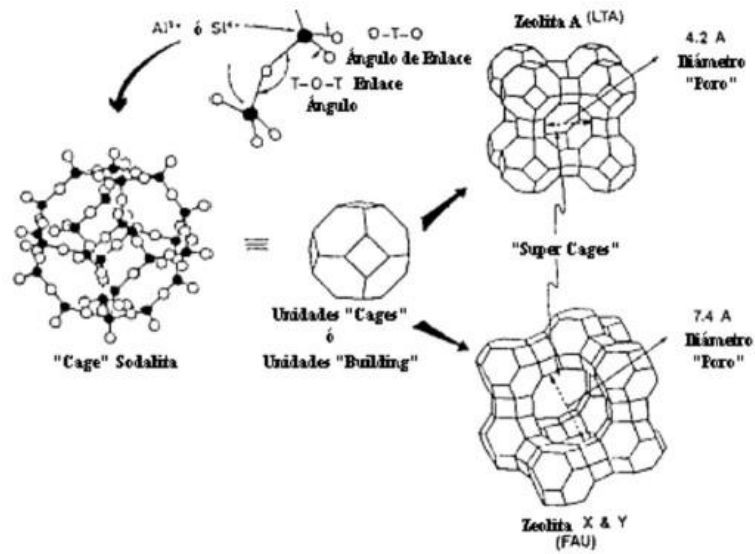


**Figura 8.** Estructura de una Zeolita sintética.

**Fuente:** (Langmi & McGrady, 2006).

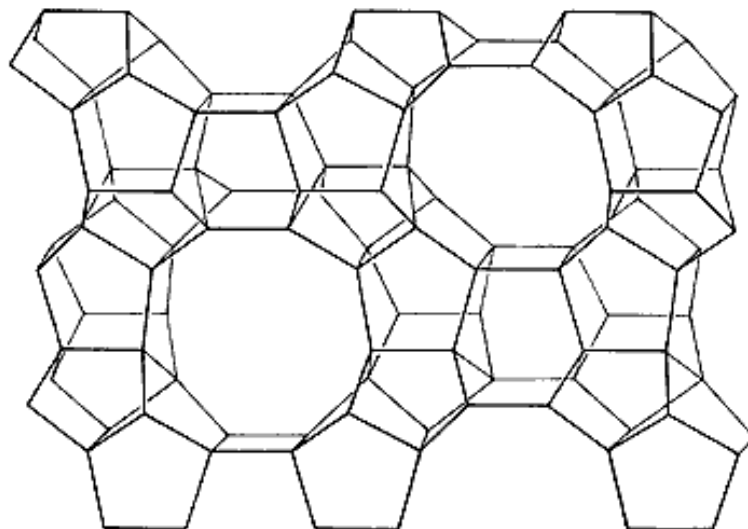
La estructura de las zeolitas sintéticas depende de la forma como los tetraedros de los aluminosilicatos cristalinos están unidos entre sí por las esquinas. Razón por la cual se presentan una diversidad de estructuras, tales como:

- Estructuras de esqueleto de las zeolitas Linde A y Faujasita (X o Y), obtenidas por arreglos espaciales de los tetraedros  $TO_4$ , como se ilustra en la Figura 9.



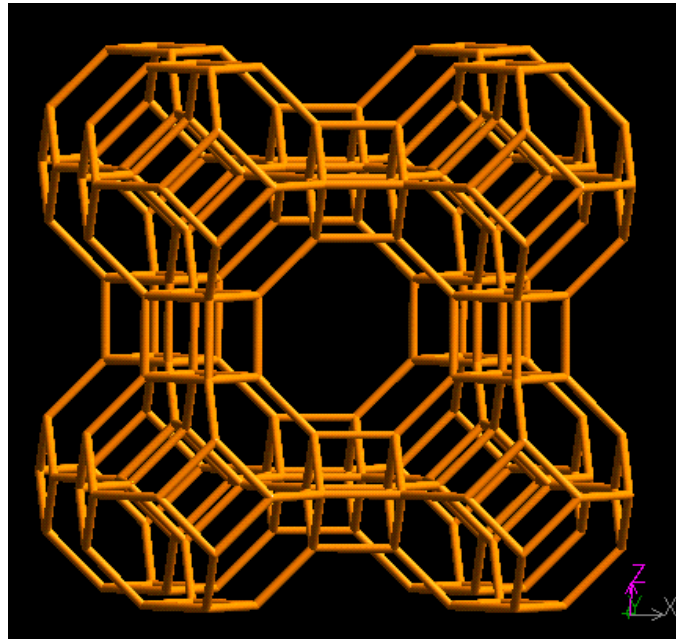
**Figura 9.** Estructuras de las zeolitas linde A y Faujasita (X o Y).  
**Fuente:** (Barbaise, Bessiere, & Walcarius, 1997).

- Estructura de una zeolita ZSM-5 (Figura 10).



**Figura 10.** Zeolita ZSM-5.  
**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).

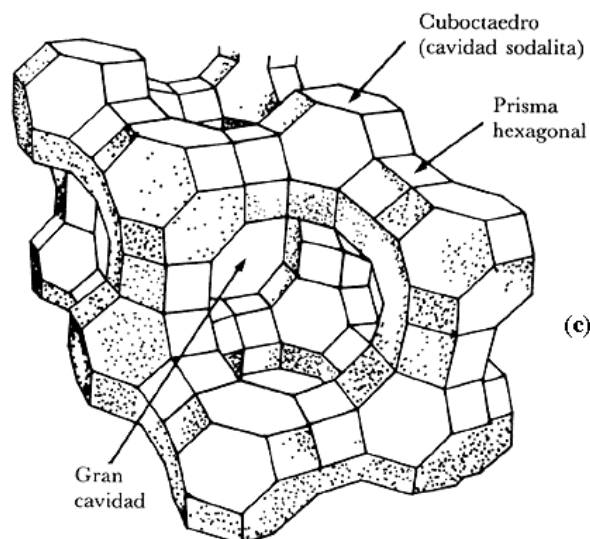
- Esquema de la estructura porosa de zeolitas LTA (Figura 11):



**Figura 11.** Estructura de la Zeolita LTA.

**Fuente:** ((IZA-SC), Database of Zeolites Structures, 2007).

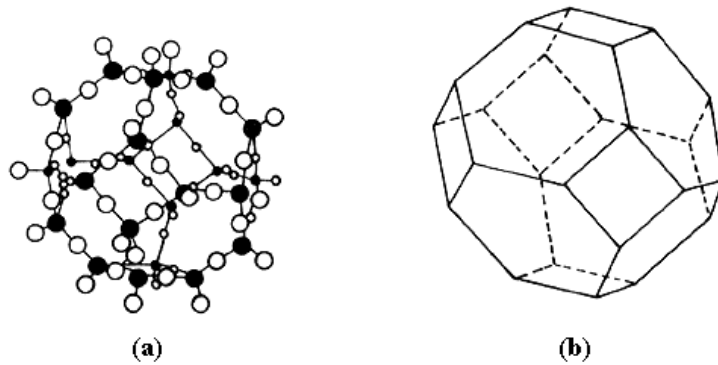
- Estructura de la zeolita Faujasita (Figura 12). En la Figura 13 se muestra la forma simplificada del cubo-octaedro (b) y en (a) la representación de los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio ( ).



**Figura 12.** Estructura de una Faujasita.

**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).





**Figura 13.** Representación simplificada del cuboctaedro de la zeolita Faujasita  
**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).

#### 1.2.4 Síntesis de zeolita.

El objetivo de la síntesis es destruir la estructura de los materiales iniciales, separar los tetraedros de silicio y los octaedros de aluminio y volverlos a cristalizar u ordenarlos de forma diferente; es decir, la cristalización sólo es un nuevo arreglo (Bosch & Schifter, 1997).

El método empleado tradicionalmente para obtener zeolitas sintéticas en el laboratorio es la síntesis hidrotérmica. Este procedimiento es un proceso multifásico de reacción–cristalización, que normalmente incluye al menos una fase líquida y dos fases sólidas, una amorfa y otra cristalina (Durán Segovia, 1996).

La síntesis de zeolita se inicia a partir de soluciones acuosas, soluciones típicas transparentes y fluidas que, al mezclarse en el orden y cantidades correctas, producen la formación de un gel turbio y viscoso; con sólidos en suspensión o como sólidos ligeramente humedecidos. Sin embargo, el gel también puede encontrarse en forma de disolución transparente.

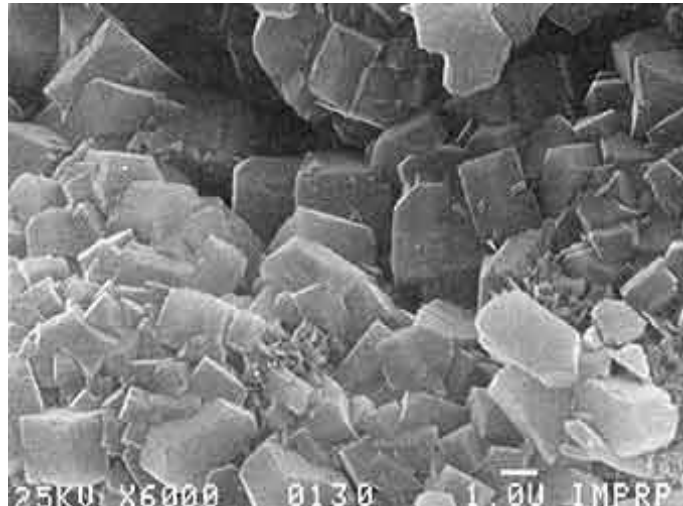
Las soluciones acuosas están constituidas por reactivos amorfos, fuentes de silicio y aluminio, generalmente presentes en forma de óxidos, los mismos que



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

se mezclan con un agente catiónico, alcalino o alcalinotérreos, normalmente en un medio básico acuoso.

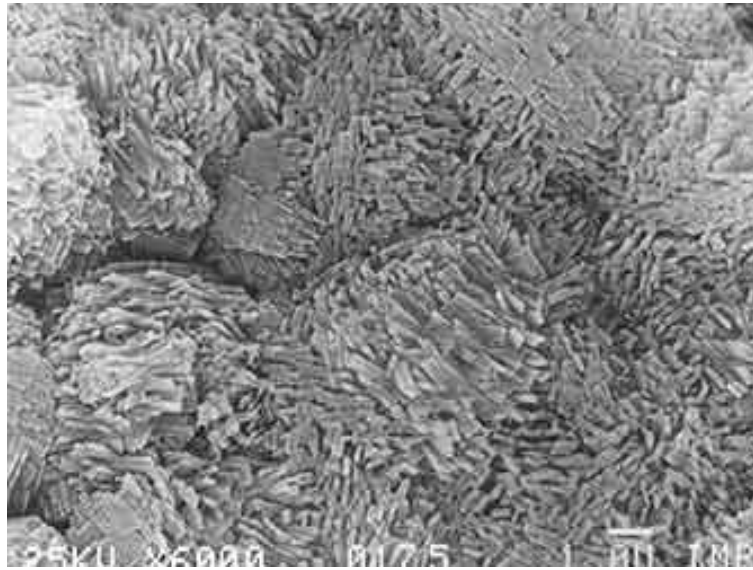
Para tener un mayor rendimiento en la cristalización de la zeolita conviene mezclar el gel con un poco de zeolita cristalina. De esta manera, el gel pasa de inmediato a la fase de crecimiento de los cristales, descartando la formación de núcleos de zeolita. Este proceso se conoce como “sembrado”. El tipo de semilla determina el tamaño de cristal y el estado de agregación. Un ejemplo es la obtención de zeolita ZSM-5 sin y con sembrado, como se observa en las figuras 14 y 15 (Bosch & Schifter, 1997).



**Figura 14.** Zeolita ZSM-5.  
**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 15.** Zeolita ZSM-5 obtenida mediante la técnica del sembrado.  
**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).

El gel de síntesis, libre de impurezas, se somete a temperaturas mayores a 100°C en un equipo adecuado para el proceso. Durante un cierto tiempo, después de alcanzar la temperatura de reacción, la mezcla de reactivos permanece en estado amorfo. Seguidamente se presenta el periodo de inducción, en el cual se empieza a detectar el producto zeolítico cristalino. Poco a poco, el material amorfo se va convirtiendo en la misma masa de cristales zeolíticos.

El tiempo desde la preparación del gel hasta su cristalización puede durar minutos o, incluso, días. En este periodo se produce una reorganización química y estructural que afecta tanto a la fase sólida como a la fluida (Durán Segovia, 1996).

Finalizado el proceso de síntesis, se pueden efectuar operaciones complementarias como, por ejemplo: filtración o centrifugación del contenido del reactor, lavado, secado, calcinación, tratamientos térmicos, intercambio iónico, etc.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

En conclusión, en el proceso de síntesis de zeolita influyen multitud de variables. Las más importantes son (Delgado Valverde, 2010):

- Composición del gel de partida.
- Naturaleza del gel de síntesis.
- Temperatura de cristalización.
- Presión.
- Tiempo de síntesis.
- Agitación.

Sin embargo, no es necesario que los tetraedros sean de silicio o de aluminio. Se pueden sintetizar zeolitas a partir de tetraedros cuyo centro sea otro átomo. Para que esto sea posible, es necesario disponer de átomos equivalentes al Si o al Al, con lo cual se consigue que ocupen su lugar sin alterar demasiado la estructura (Bosch & Schifter, 1997).

### 1.2.5 Mecanismos de Cristalización.

La cristalización es el período en el que tiene lugar la formación y crecimiento de los cristales. Existen una gran variedad de temperaturas de cristalización, siendo posible una variación de la temperatura entre la ambiente y 200° C. Una mayor temperatura aumenta la velocidad de cristalización, pero puede provocar la aparición de fases no deseadas. El calentamiento puede realizarse hidrotermalmente o mediante microondas (Delgado Valverde, 2010).

Cuando el gel cristaliza, existen grandes cadenas flexibles de tetraedros que se organizan alrededor de cationes y moléculas de agua. La ruptura de enlaces Si – O y Al – O, de los óxidos precursores, es catalizada por un hidróxido de un metal alcalino, con lo que se obtiene un producto zeolítico cristalino con enlaces de forma Si – O – Si y Si – O – Al (Peral Yuste, 2009).



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

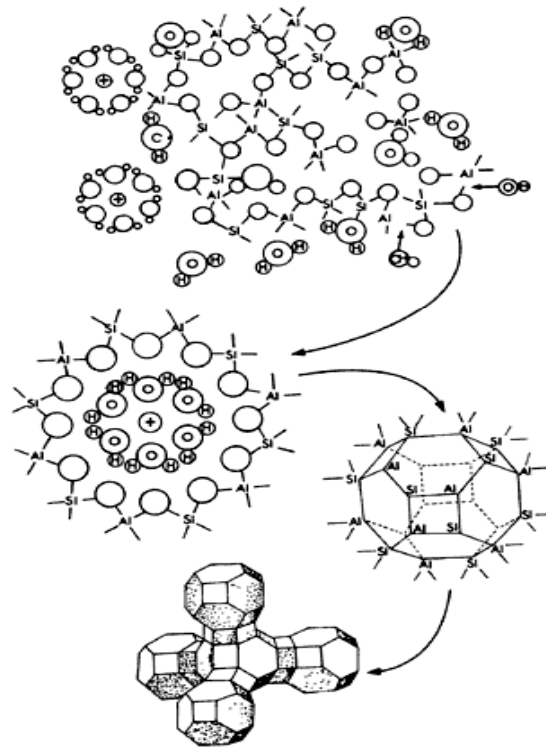
Los tiempos de cristalización varían mucho, según el tipo de síntesis. De forma general la etapa de cristalización se puede dividir en tres fases diferenciadas, que son:

- Obtención de un medio de síntesis sobresaturado.
- Nucleación.
- Crecimiento de los cristales.

La formación de núcleos, pequeños cristales que, a su vez, sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita, se suele producir en las etapas de preparación del gel y envejecimiento; el crecimiento de cristales principalmente, se efectúa en la cristalización dentro del reactor (Delgado Valverde, 2010).

La elección exacta de las condiciones de reacción es un punto importante para que los resultados obtenidos sean reproducibles, es decir, haya una optimización del producto. No sólo debe controlarse la temperatura o tiempo de reacción, sino que, además, es necesario una buena elección de materias primas de partida (óxidos, hidróxidos, etc.) (Robson, 2001).

La formación de la estructura ordenada de un cristal, se debe a la despolimerización del gel, debido a los iones hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) presentes en la mezcla reactiva. Generando de igual manera grandes cambios en las zeolitas sintéticas obtenidas. El mecanismo de cristalización está representado en la Figura 16 (Bosch & Schifter, 1997):



**Figura 16.** Mecanismo de cristalización de una zeolita.  
**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).

La relación Si/Al, presente en la estructura cristalina de la zeolita, representa una variable determinante en el tiempo de cristalización y el tipo de estructura formada. (Weitkamp & Puppe, 1999).

La presión a la cual se efectúa la cristalización, generalmente es presión autógena, es decir, fijada por la temperatura y fases formadas dentro de un reactor autoclave; sin embargo, es posible lograr la cristalización de algunas zeolitas a presión atmosférica, mecanismo que es empleado en la formación de zeolitas naturales (Delgado Valverde, 2010).

En el Cuadro 3 se reúne las condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas importantes. Estos resultados son válidos siempre y cuando se trabaje con sales solubles y rangos de temperatura de cristalización entre 85 y 100°C, lo cual no siempre es el caso (Bosch & Schifter, 1997).



**Tabla 3.** Condiciones típicas para sintetizar algunas zeolitas.

Tipo de zeolita	Composición de la mezcla reactiva (Moles)				Temperatura	Tiempo	Razón de molaridad
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	°C	Horas	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	2	1	2	35	100	2-4	2
X	3.6	1	3	144	100	7	2.5-3.0
Y	8	1	20	320	100	7	3-6
Mordenita	6.3	1	27	61	150	168	9-12

**Fuente:** (Bosch & Schifter, 1997).

### 1.2.6 Nomenclatura.

El Atlas de Tipos de estructura de la zeolita, publicado por la Comisión de Estructuras de la International Zeolite Association (IZA), asigna un código de tres letras para nombrar una topología de estructura conocida, independientemente de la composición. Los códigos se derivan normalmente del nombre de la zeolita o "tipo de material" como, por ejemplo, LTA para Zeolita Linde A, FAU para describir al grupo de la Faujasita, en el que se encuentran por ejemplo, Zeolitas X e Y; MOR para el grupo de la Mordenita, IMF para las ZSM – 5, entre otros ((IZA-SC), Database of Zeolite Structures, 2008).

Además, se conoce que las zeolitas sintéticas también adquieren una simbología sencilla, de acuerdo al patrón de difracción de rayos X o a la composición química, en algunos casos.

Históricamente, los primeros materiales sintéticos se simbolizaron usando el alfabeto arábigo (zeolita A, B, X, Y, L). Más adelante, se empleó el alfabeto griego (zeolita α, β, Ω). En otros casos, muchas zeolitas sintéticas recibieron el nombre de su homóloga natural: Mordenita sintética, Chabazita sintética, Erionita sintética y Ofretita sintética. (Flanigen, 1991).



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### 1.2.7 Clases.

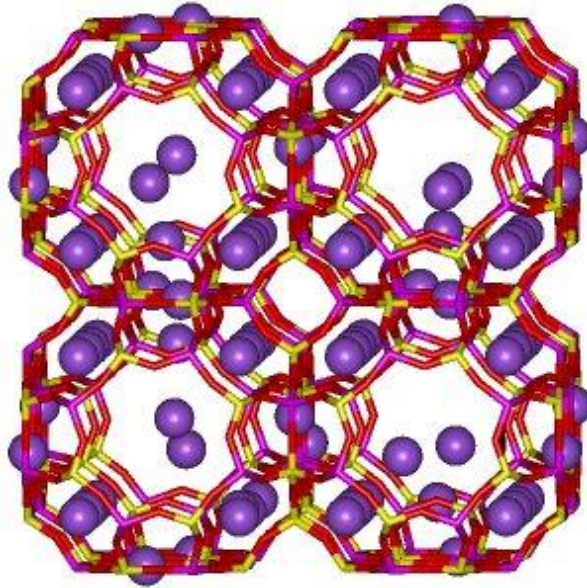
Las zeolitas bien conocidas e industrialmente importantes se han descubierto en 1950-1970 y se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo a la relación Al/Si en su estructura:

#### 1.2.7.1 *Poco sílice o aluminio.*

##### **Zeolitas A y X (relación Si/Al $\approx$ 1).**

Las zeolitas A (Figura 17) y X (adsorbentes comerciales más comunes) fueron descubiertas por RM Milton en los Laboratorios de la Corporación Unión Carbide, y presentan características óptimas, como: composición, volumen de poros y estructura de canal. Ambas zeolitas son casi "saturadas" en su composición de aluminio, en su estructura tetraédrica de aluminosilicato, pues tienen una relación molar de Si/Al  $\approx$  1. Como consecuencia, contiene el número máximo de sitios de intercambio de cationes, equilibrando la estructura de aluminio. Estas características de composición combinada permiten que su superficie sea altamente heterogénea, en comparación con otros materiales porosos. Su superficie es altamente selectiva para el agua.





**Figura 17.** Sodium Zeolite A, used as a water softener in detergent powder.

**Fuente:** (Bell, 2001).

En la década de 1950, Laboratorios de la Corporación Unión Carbide reconoció que las posiciones de aluminio tetraédricos en las estructuras de zeolita proporcionan un estado de inestabilidad cuando es atacada por vapor de ácido y vapor de agua, lo que ocasiona que las zeolitas sintéticas A y X sean menos estables que sus análogos naturales, que tienen características de estabilidad superior, lo que se refleja en una mayor relación molar Si/Al de 3-5.

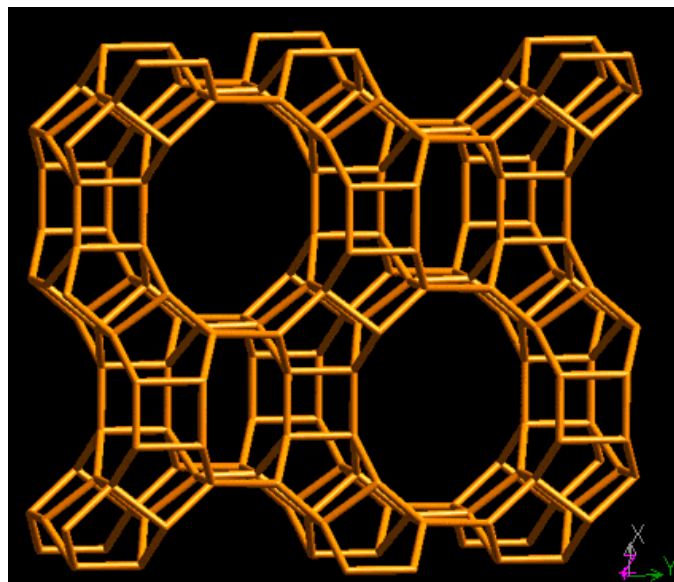


### 1.2.7.2 Zeolitas "sílice Intermedio".

#### Zeolita Y, Mordenita, Zeolita L, zeolitas naturales (relación Si/Al = 2/5).

Las zeolitas tipo Y son de gran importancia comercial como tamices moleculares, con una relación Si/Al de 1,5 a 3,0 y una estructura típica. El primer descubrimiento exitoso en esta clase de compuestos fue realizado por DW Breck. Además, el mismo investigador realizó una mejora en la estabilidad de la zeolita X, más aluminosa. Las diferencias en la composición y estructuras tenían un efecto inesperado y sorprendente en las propiedades de los catalizadores basados en zeolitas Y.

La zeolita Mordenita (Figura 18), también es de gran importancia comercial e industrial; fue introducido en la década de 1960 y tiene una relación Si/Al  $\approx$  5. Se emplea como catalizador de conversión de hidrocarburos adsorbente, gracias a su mayor estabilidad térmica, hidrotermal, y frente a ácidos; de igual forma, por sus específicas características estructurales y de composición (NATO, 1983).



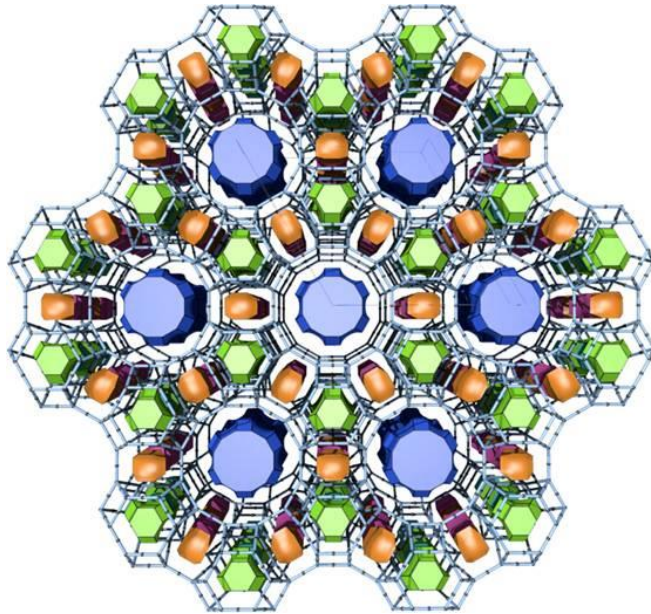
**Figura 18.** Zeolita Mordenita (MOR).

**Fuente:** ((IZA-SC), Database of Zeolite Structures, 1978).

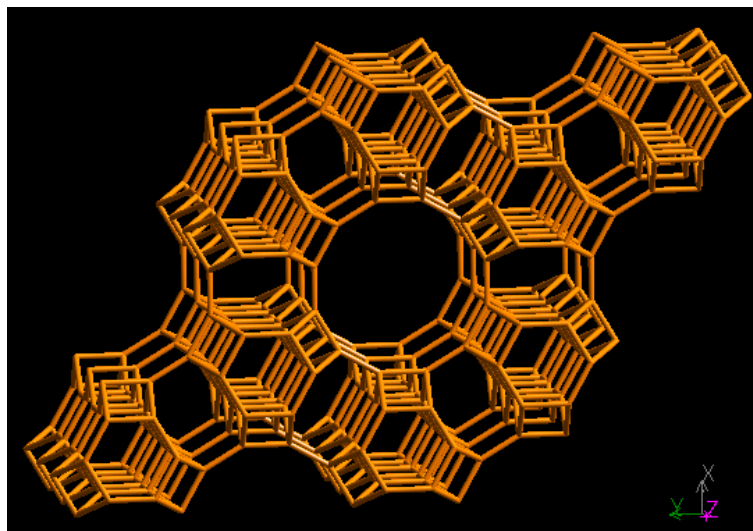


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Las Zeolitas Tipo L (Figuras 19 y 20), descubiertas en la década de los 50 por DW Breck y NA Acara, tienen una relación  $\text{Si}/\text{Al} = 3,0$  y única estructura topológica. Se emplean como catalizadores comerciales en reacciones selectivas de conversión de hidrocarburos.



**Figura 19.** Zeolite L (LTL).  
**Fuente:** (ASDN, 2007).



**Figura 20.** Zeolita L.  
**Fuente:** ((IZA-SC), Database of Zeolites Structures, 1978).

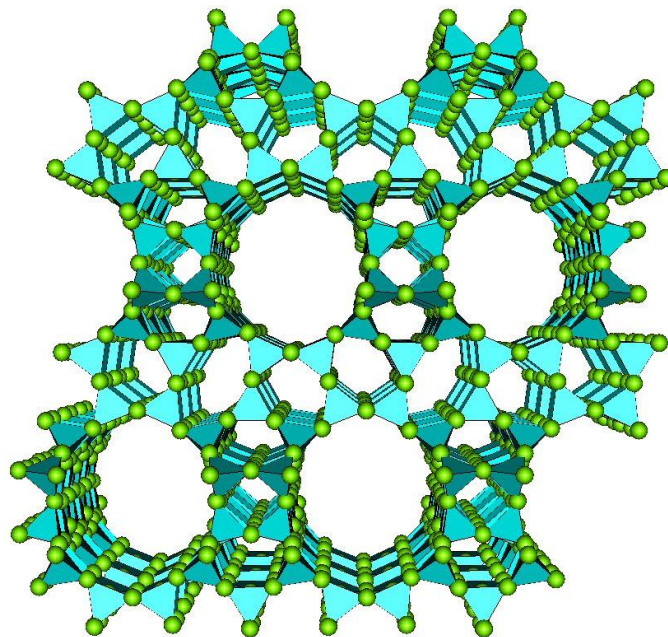


### 1.2.7.3 Zeolitas de alto sílice.

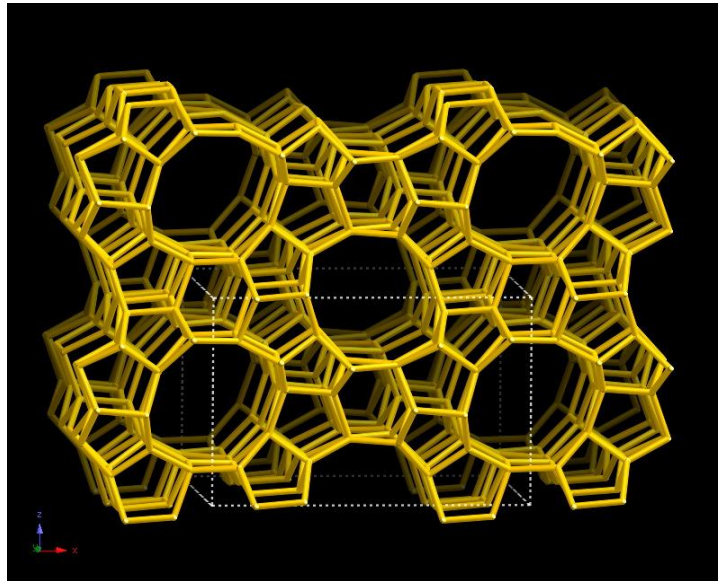
#### Zeolita beta, ZSM - 5 (relación Si/Al $\geq$ 10).

A finales de 1960 y principios de 1970 se realizaron los descubrimientos más recientes sobre tamices moleculares más síliceos, mediante procesos de síntesis en los Laboratorios de Investigación y Desarrollo de Mobil.

En primer lugar está la zeolita beta (figura 21), descubierta por RL Wadlinger, GT Kerr y EJ Rosinski, y más tarde ZSM-5 (figura 22), descubierta por RJ Argauer y Landolt GR. Estas son zeolitas con una relación Si/Al de 10-100 o más alto, con superficies de diferentes características. Las superficies de las zeolitas altas en sílice son más homogéneas e interactúan débilmente con el agua y otras moléculas polares, debido a que se adsorben fuertemente las moléculas orgánicas menos polares.



**Figura 21.** Zeolita Beta A.  
**Fuente:** (Price, 2001).



**Figura 22.** Zeolita ZSM-5 (MFI). T.

**Fuente:** ((IZA-SC), Database of Zeolite Structure, 1978).

Además, las composiciones de zeolita de elevado contenido de sílice todavía contienen una pequeña concentración de aluminio en su estructura y están acompañados por sitios de intercambio catiónico estequiométricos. Por lo tanto, sus propiedades de intercambio de cationes permiten la introducción de grupos OH-ácidos a través de las reacciones de intercambio de iones de zeolita bien conocidos, esenciales para el desarrollo de propiedades de catálisis de ácido de hidrocarburos (Guisnet & Gilson, 2002).

### 1.2.8 Aplicaciones.

En principio, las zeolitas sintéticas fueron introducidas como adsorbentes industriales, siendo utilizadas en procesos de separación y purificación. Desde entonces se han desarrollado numerosas aplicaciones basadas en la adsorción, catálisis e intercambio iónico.

Por su naturaleza y estructura, pueden ser modificadas con diferentes fines; por ello encontramos una gran variedad de aplicaciones, entre las que tenemos (Delgado Valverde, 2010):



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

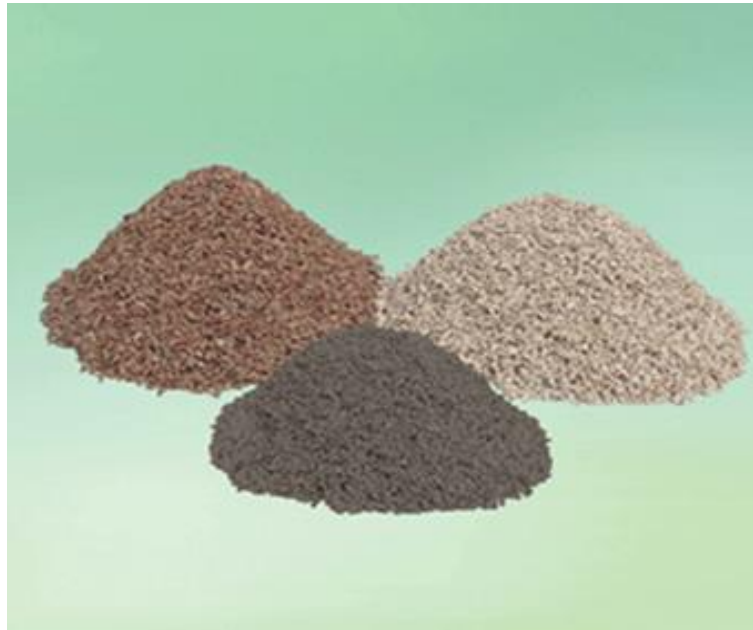
- Control de la contaminación de agua y aire.
- Fabricación de detergentes.
- Tratamiento y manejo de desechos radioactivos.
- Purificación por deshidratación y/o separación de gases.
- Control de minerales en agricultura.
- Refinación de petróleo.
- Industria petroquímica etc.

Más recientemente, las aplicaciones de las zeolitas como tamices moleculares han tenido un creciente interés para el reconocimiento, discriminación y organización de átomos, moléculas e iones, especialmente en dispositivos fotoquímicos y fotoelectro-químicos. El surgimiento de los electrodos modificados con zeolita está incluido en este campo.

La ciencia dedicada a las zeolitas sintéticas va mejorando cada vez, obteniendo productos que, además de beneficiar en el mejoramiento de las condiciones de vida, presenta propiedades beneficiosas para el ser humano, como es el caso de la Zeolita Infrarroja (Figuras 23 y 24), que tiene propiedades de purificación (Aqua Mil Factory, 2008).



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 23.** Zeolita Infrarroja.  
**Fuente:** (Aqua Mil Factory, 2008).



**Figura 24.** Zeolita Infrarroja.  
**Fuente:** (Aqua Mil Factory, 2008).

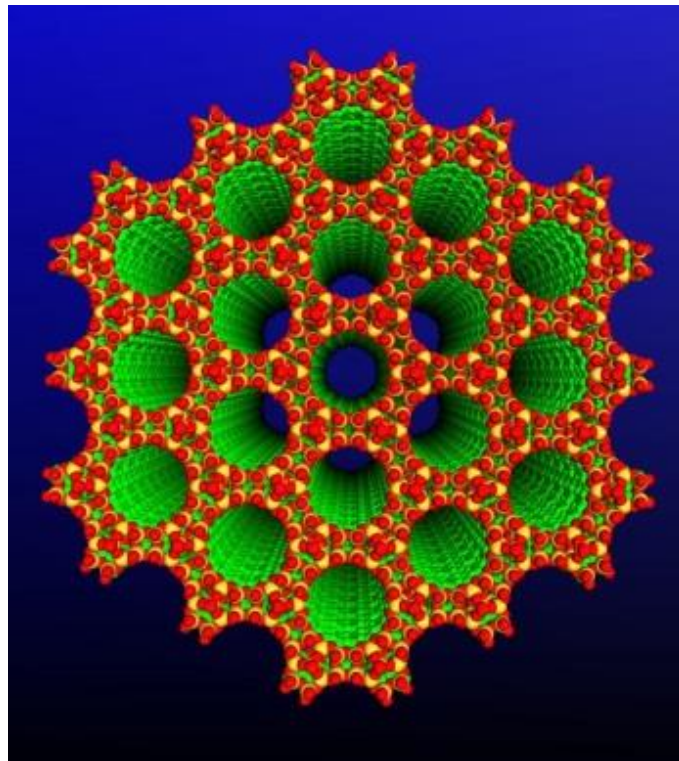
Cada año se descubren nuevos tipos de zeolitas sintéticas para fines específicos. Es el caso de los investigadores del Instituto de Tecnología



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Química y la Universidad Politécnica de Valencia y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), quienes han conseguido sintetizar dos nuevo tipos de zeolita:

- Un mineral que absorbe gases y puede ser útil para separar  $\text{CO}_2$  de nitrógeno y gas natural, que permitirá elaborar combustibles más limpios, como se presenta en la Figura 25 (Instituto de Tecnología Química U. P., 2011).

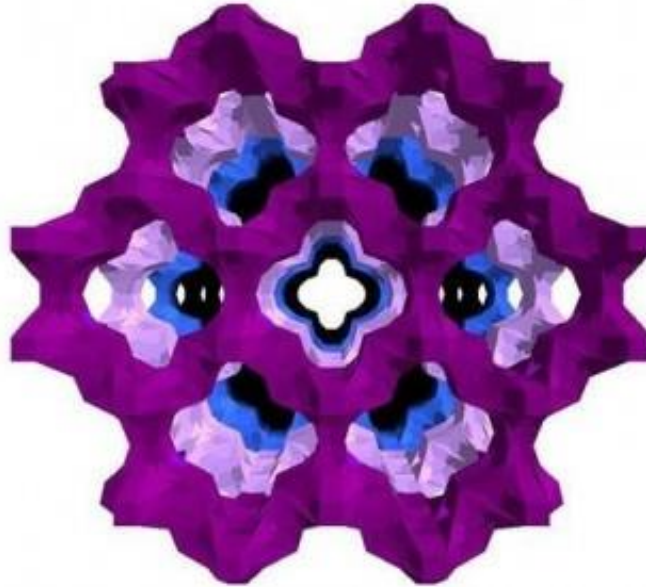


**Figura 25.** Zeolita sintética para absorber gases.

**Fuente:** (Instituto de Tecnología Química U. P., 2011).

- Una zeolita sintética con distintos tamaños de poros y unas propiedades químicas extraordinarias, la ITQ-43 (Figura 26) (Instituto de Tecnología Química c. m., 2011).





**Figura 26.** Zeolita sintética ITQ-43.

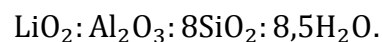
**Fuente:** (Jorda, 2011).

### 1.3 Mecanismos De Síntesis De Zeolita

Existe un gran número de investigaciones realizadas para obtener zeolita sintética; a continuación citamos, en resumen, el estudio realizado por algunos autores (Satokawa & Itabashi, 1997):

#### 1.3.1 Ames.

Este investigador, sintetizó Clinoptilolita en sistemas de litio-alúmina-agua de sílice. Empleó temperaturas entre 250°C y 300°C; partió de una mezcla en gel compuesta de la siguiente manera:



La reacción se llevó a cabo durante tiempos comprendidos entre 2 a 5 días, bajo presión autógena. En este estudio se afirma que la Clinoptilolita no puede ser sintetizada a partir de sistemas que incluyan Na y K.



### 1.3.2 Hawkins et al

Logró sintetizar Clinoptilolita a partir de vidrio riolítico; se trata de una piscina de Mg-Fe, que es rica en Na y K.

La riolita es una roca ígnea volcánica de color gris a rojizo, con una textura de granos finos o, a veces, también vidrio, con una composición química muy parecida a la del granito. La roca fue tratada con una solución alcalina de carbonato 2M.

$$\frac{K}{Na} = 0 \text{ a } 5$$

Se sometió a temperaturas entre 130°C y 150°C, bajo una presión de 1Kbar durante 7-12 días. Para estas experimentaciones se empleó Clinoptilolita natural, como cristales de siembra, y la presión dentro del reactor fue de 1Kbar.

El resultado fue la obtención de Clinoptilolita a 145°C en un rango de:

$$3: 2 \frac{K}{Na} \text{ a } 2: 3 \frac{K}{Na}$$

### 1.3.3 Goto.

Este científico sintetizó Clinoptilolita coexistente con Mordenita bajo condiciones hidrotermales, a 200°C de temperatura, y empleando geles coprecipitados preparados con reactivos químicos.

Como material de partida utilizó:

- $(Na, K)_2 (Al_2 Si_7 O_{18})$  en una solución ligeramente básica, pH=7,9
- $Na_{2-x} Al_{2-x} Si_{7+x} O_{18}$  fue alterada.

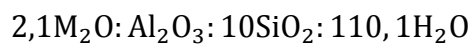


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Concluyó que, tanto las presiones de K y Na en el material de partida así como la solución ligeramente básica, son de suma importancia en la cristalización de Clinoptilolita.

### 1.3.4 Chi and Sand's.

Sintetizó Clinoptilolita en una sola fase partiendo de un baño molar de composición:



Donde M es Na o K a temperaturas entre 120°C y 195°C con la adición de 1-10%P/P de cristales de siembra. La cinética (Na, K) fue investigada y se encontró que la cristalización de la Clinoptilolita–K es de 2 a 4 veces más lenta que la de Clinoptilolita–Na, a la misma temperatura y presión.

La síntesis de Clinoptilolita fue difícil debido a sus limitadas condiciones de cristalización.

### 1.3.5 Satokawa and Itabashi.

Se reportó una cristalización en fase única. Experimentó la síntesis de Clinoptilolita, con y sin el uso de cristales de siembra. La síntesis se llevó a cabo hidrotermalmente, partiendo de un gel de aluminosilicato con relaciones:

$$\frac{Si}{Al} = 5,5 \quad \frac{Na + K}{Si} = 0,3$$

$$\frac{K}{Na + K} = 0,5$$

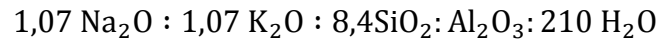
Se emplearon condiciones de mezcla homogénea y autoclaves rotatorios a 35rpm, durante 144h a 150°C. En esta síntesis existen ambos iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### 1.3.6 Williams.

Realizó una síntesis hidrotermal a temperaturas entre 150°C y 175°C, bajo presión autógena. La composición de la mezcla molar empleada fue la siguiente:



La síntesis se alcanzó a 150°C, luego de 336 horas de tratamiento hidrotermal, sin usar cristales de siembra. Fue imposible obtener Clinoptilolita partiendo de la misma mezcla propuesta por Chi y Sand's.

### 1.3.7 Zhao et al.

Se sintetizó Clinoptilolita–(Na, K) en sistemas sin semilla de siembra. Se investigó el efecto del tipo de catión y la relación Si/Al de la mezcla de reactivos. La síntesis se llevó a cabo en presencia de cationes alcalinos de ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) o ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), para varias relaciones Si/Al de la mezcla reactante.

Puede sintetizarse Clinoptilolita partiendo de geles que tengan relaciones Si/Al de 3-5, adicionando aproximadamente un 10 %P/P de cristales de siembra después de 7-8 días de tratamiento hidrotermal; contiene sistemas de (Na, K) y (K, Li).

Dependiendo de la relación Si/Al en el gel, se obtiene:

- Heulandita, cuando la relación Si/Al es aproximadamente entre 2,5 y 3.
- Mordenita, cuando la relación Si/Al es mayor a 6.
- Clinoptilolita coexistiendo con Mordenita y Philipsita, cuando la relación Si/Al está entre 5 y 6.

Además, se concluyó que la estabilidad térmica de Clinoptilolita sintética es baja cuando la relación Si/Al es baja, además de que el tipo de catión no tiene un efecto significativo en dicha estabilidad.



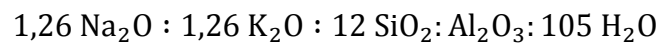
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### 1.3.8 Vaughan.

Para Clinoptilolita natural se propone que la forma potásica es térmicamente más estable. La naturaleza del catión usado en la síntesis afecta el tipo de fase cristalizada, tal como la presencia de sodio, potasio o la mezcla de los dos, mientras que la presencia de Litio aumenta la tendencia a formarse Heulandita, la cual es la fase con relación más baja  $Si/Al$ .

### 1.3.9 Tanal-a.

Este investigador sintetizó Clinoptilolita-(Na, K), a partir de un gel de aluminosilicatos con una composición:



Con adición de un 5%P/P de cristales de siembra a 140°C durante 14 días bajo condiciones de mezcla homogéneas. Se indicó que un gel aluminosilicato amorfo cristaliza completamente como Clinoptilolita, después de un tratamiento hidrotermal durante 8 días.

## **CAPÍTULO 2: EXPERIMENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**



## 2.1 Caracterización de la Zeolita Natural

### 2.1.1 Muestreo del mineral en la mina.

Es conocido que en el país existen varias minas de zeolita; para el presente trabajo se seleccionó la mina localizada en el Caserío Guale de la Parroquia Puerto López, del Cantón Puerto López, Provincia de Manabí, a una hora de la Parroquia Olón, y puede observarse en la Figura 27.



**Figura 27.** Mina de zeolita, Guale, Manabí.

**Fuente:** Las autoras.

Las coordenadas de la mina son las siguientes:

- LATITUD: 1°39'52,9" S
- LONGITUD: 80°45'13,35" O

Su ubicación geográfica se indica en la Figura 28.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 28.** Ubicación geográfica de la mina.

**Fuente:** Google Maps

La mina de Guale, por su accesibilidad y facilidades ofrecidas por sus propietarios, se consideró la más conveniente para recolectar una muestra representativa de zeolita. La técnica de muestreo empleado fue aleatorio simple, la cual permitió la selección de una porción de material que represente o proporcione información sobre el sistema en estudio. La toma de la muestra se la realizó in situ con herramientas fáciles de manejar, como pala y pico.

Todo el frente de la mina se dividió en 12 secciones, 4 hileras verticales con una separación de 100m entre ellas, cruzadas por 3 horizontales. Se tomó 3 muestras de aproximadamente 400 g en cada hilera, en total 12 muestras. El proceso del muestreo se indica en las Figuras 29 y 30.





**Figura 29.** Toma de la muestra.  
**Fuente:** Las Autoras.



**Figura 30.** Toma de la muestra.  
**Fuente:** Las Autoras.

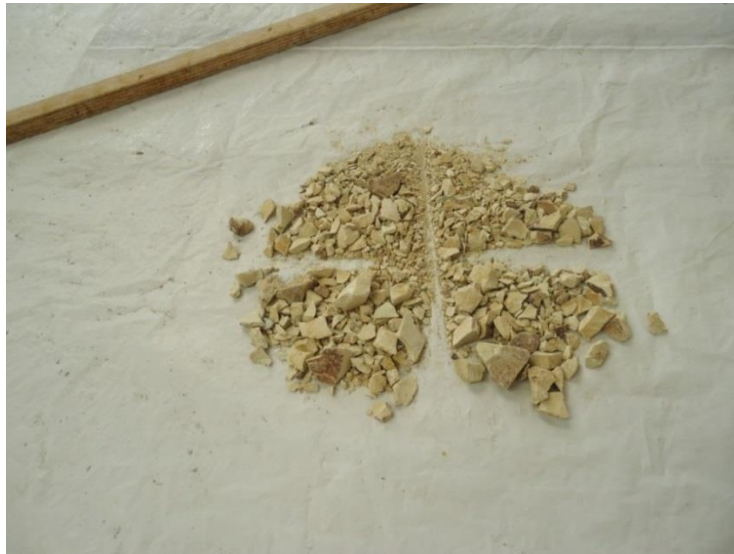
En el laboratorio se molió las muestras en un molino de bolas para obtener un tamaño uniforme. Se realizó un muestreo por cuarteo: se colocó sobre una superficie limpia el material de forma homogénea, se formó un cuadrado/rectángulo y se dibujó en el material una cruz pasando por el centro del montón para que cada cuadrante tenga la misma cantidad de mineral. Se retiró con mucho cuidado los cuadrantes opuestos empleando una escobilla para recoger el material fino, como se observa en la Figura 31.



**Figura 31.** Muestreo por cuarteo.

**Fuente:** Las autoras.

Con los cuadrantes de mineral que quedaron se formó nuevamente un cuadrado, separándolo de igual forma en cuatro cuadrantes. Este procedimiento se realizó hasta obtener aproximadamente 100 gramos de muestra, como se ilustra en la Figura 32.



**Figura 32.** Muestreo por cuarteo.

**Fuente:** Las Autoras.

### 2.1.2 Análisis del mineral mediante Difracción de Rayos X

De conformidad con los requerimientos científicos, se consiguió que la muestra, para su análisis, cumpla las siguientes condiciones:

- No contener humedad.
- Secarse a 120°C.
- Tener un tamaño de grano de 0,053mm; para ello, se molió en un mortero, se tamizó en un tamiz malla 100, serie ASTM y se consiguió unos 50 gramos de muestra fina, procedimiento que se presenta en las Figuras 33 y 34.



**Figura 33.** Moliendo en el Mortero.  
**Fuente:** Las Autoras.



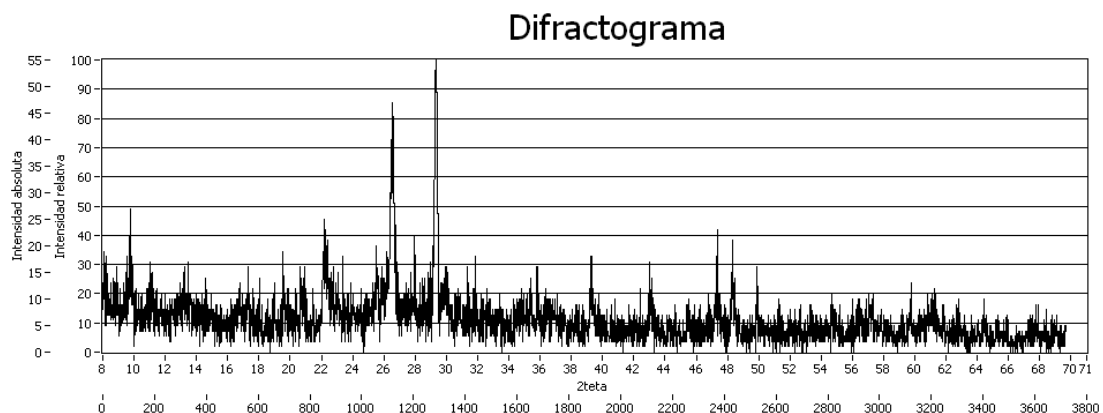
**Figura 34.** Tamizado.  
**Fuente:** Las Autoras.

Se secó la muestra fina en una estufa a 120°C durante 24 horas y se la colocó en un recipiente hermético adecuado.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Los análisis se realizaron en la ciudad de Quito, en el Laboratorio de Difracción de rayos X del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional, obteniéndose la presencia de una zeolita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en un 39%,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  un 10%,  $\text{SiO}_2$  un 8% y de material amorfo un 51%. Los resultados obtenidos establecieron que se trataba de una Heulandita, como se muestra en el difractograma de la Figura 35 y cuyo difractograma patrón se presenta en la Figura 1, Apéndice C.



**Figura 35.** Difractograma Zeolita Natural.

**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.

## 2.2 Diseño y construcción del equipo

### 2.2.1 Requerimientos para el sistema de calentamiento

Los aspectos a tomarse en cuenta para el diseño del equipo, según pautas científicas, son:

- La energía dentro del reactor debe ser generada por microondas, y
- La temperatura a alcanzar, el tiempo de reacción y los posibles efectos que estos parámetros pudieran causar en el microondas.

Por ello, lo más conveniente fue el empleo de un horno microondas existente en el mercado y a precio accesible, siendo su uso únicamente como fuente de calor, cuyas dimensiones son 47cm de largo, 28cm de alto y 31cm de ancho.



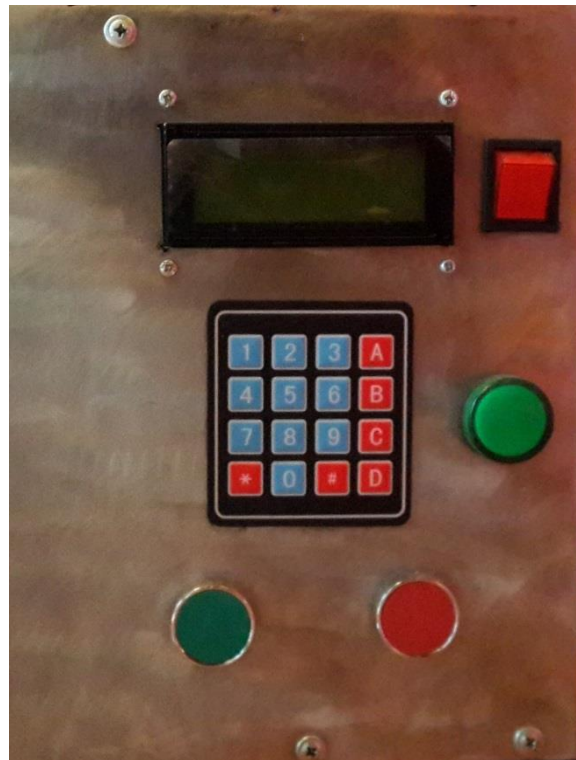
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Y para que el equipo alcance su objetivo fue necesario reemplazar y añadir algunos componentes en el microondas base.

### **2.2.1.1 Acoplamiento del sistema de calentamiento**

El horno microondas empleado es de marca NIC JAPAN, modelo E7017NP-B, frecuencia 2,45GHz. Los cambios realizados se detallan a continuación:

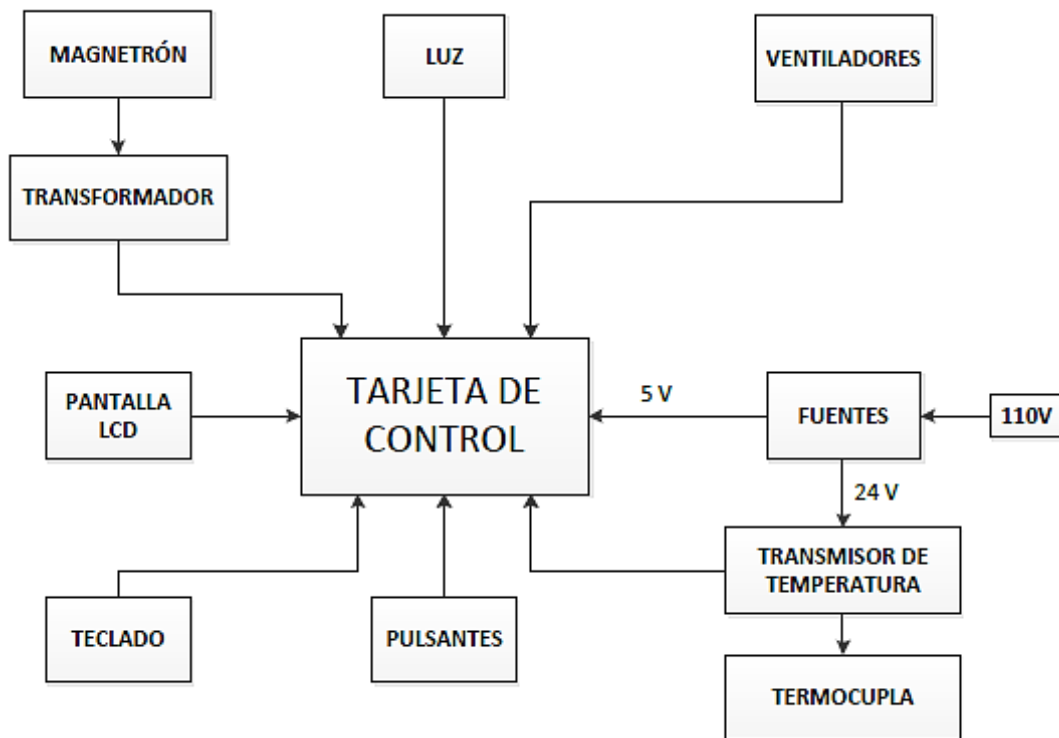
- Se construyó un soporte metálico, en acero inoxidable, para colocar todas las nuevas adaptaciones electrónicas.
- Se acopló un nuevo magnetrón de mayor potencia para alcanzar la temperatura requerida para la síntesis. El magnetrón original tenía una potencia de 700W y se reemplazó con uno de 1000W.
- Se colocó un ventilador extra para evitar el sobrecalentamiento.
- Se agregaron dos fuentes de 12V cada una.
- Se cambiaron el transformador de corriente, el capacitor y el diodo originales, por nuevos elementos propicios para un correcto funcionamiento del equipo.
- Se acopló un tablero electrónico con varios componentes, como se observa en la Figura 36, cuyas funciones se detallan a continuación:



**Figura 36.** Tablero electrónico.  
**Fuente:** Las autoras.

- La pantalla electrónica, que sirve para observar la temperatura dentro del reactor y el tiempo transcurrido durante la reacción.
- Los pulsantes, que facilitan el control manual del encendido y apagado del sistema.
- El teclado, que permite introducir los valores de temperatura y tiempo requeridos.
- El foco indicador, que nos muestra el funcionamiento del magnetrón; éste se ilumina mientras el magnetrón está encendido.
- El switch de encendido general, que se usa para encender todo el equipo.
- Un pulsante de emergencia, que permite apagar todo el sistema instantáneamente.

- Se empleó una termocupa tipo J, cubierta de cerámica. Para evitar que las ondas entren en contacto directo con el metal fue necesario recubrir la parte que estaría dentro del microondas con una resina epoxi especial que refracta las microondas.
- Se implementó una tarjeta de control para operar el sistema. El diagrama del sistema de control se indica en la Figura 37.

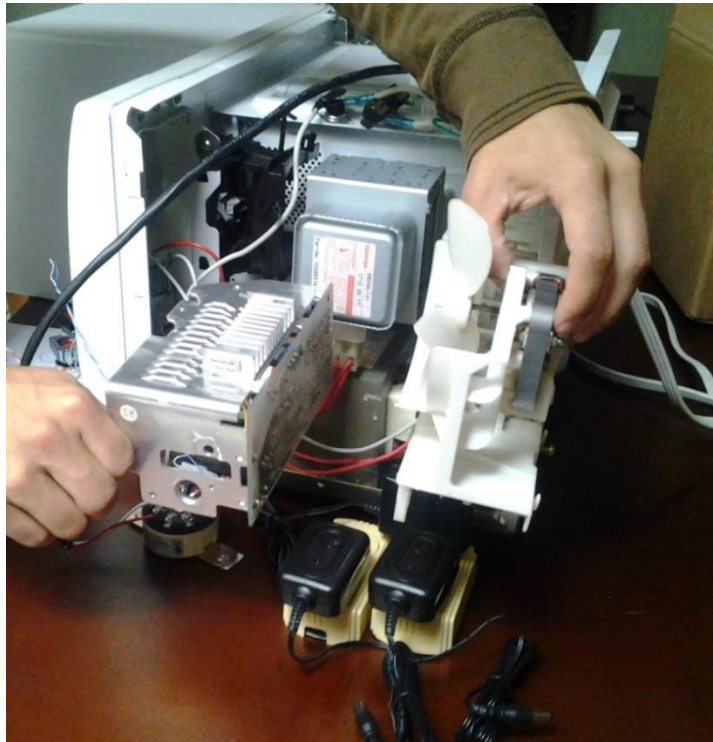


**Figura 37.** Diagrama del sistema de control.

**Fuente:** Las autoras.

Las adaptaciones realizadas al microondas se puede observar en la Figura 38.





**Figura 38.** Adaptaciones del sistema electrónico.

**Fuente:** Las autoras.

Este microondas adaptado constituyó el principal sistema de calentamiento para la experimentación. La estructura externa de dicho sistema se ilustra en la Figura 39.



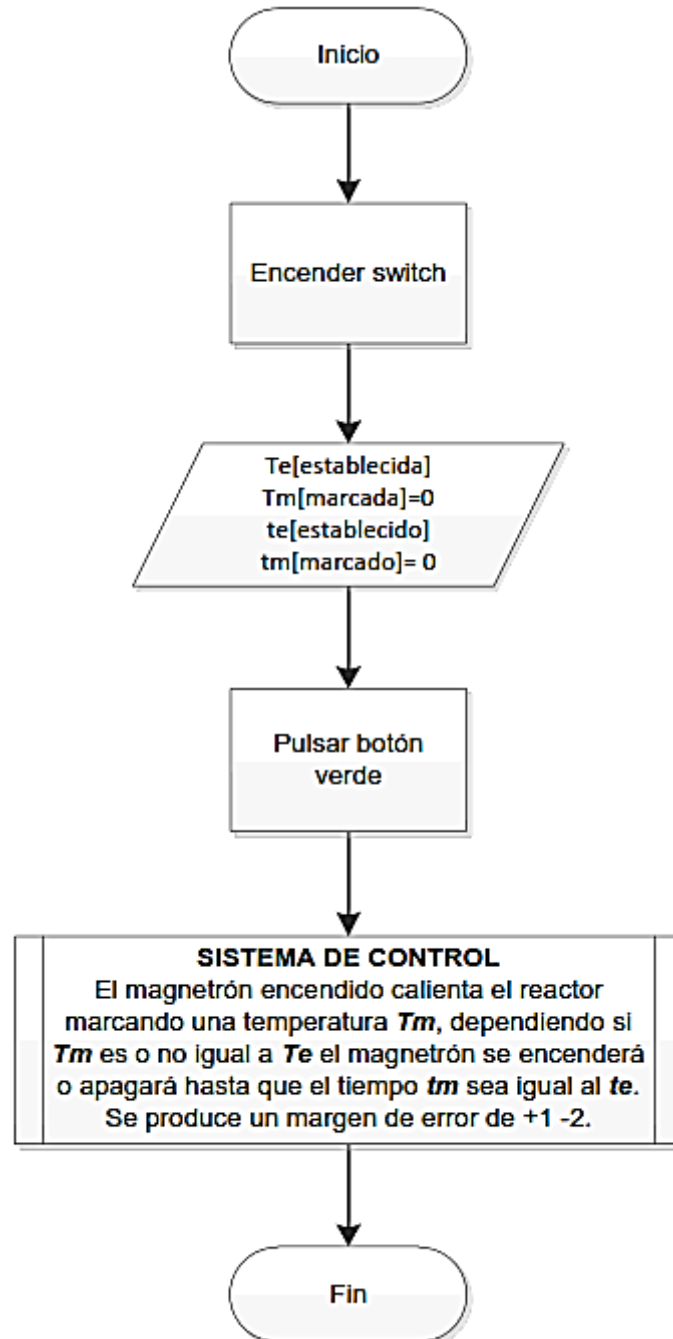
**Figura 39.** Estructura externa del sistema de calentamiento.

**Fuente:** La autoras.

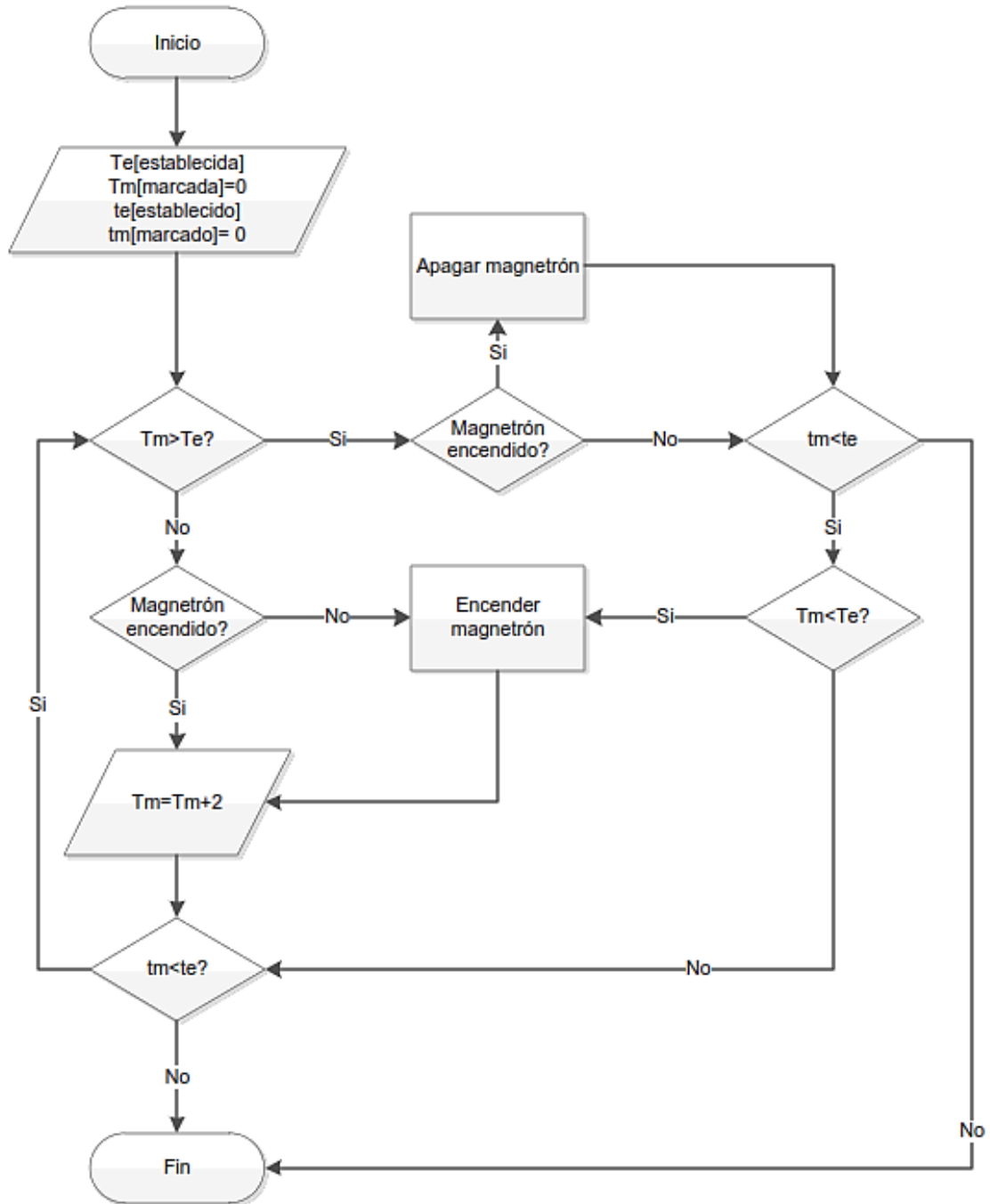


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

El funcionamiento del sistema de calentamiento se resume en los diagramas representados en las Figuras 40 y 41.



**Figura 40.** Diagrama del funcionamiento del equipo.  
**Fuente:** La autoras.



**Figura 41.** Diagrama del funcionamiento del sistema de control.  
**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Todas las modificaciones de la parte electrónica, así como el funcionamiento del equipo se realizó con la colaboración del Ingeniero Electrónico Sebastián Argudo.

### 2.2.2 Diseño del reactor

Para la síntesis de zeolita es necesario diseñar un reactor que se ajuste a las siguientes condiciones:

- Temperatura constante a 150°C, temperatura promedio, basada en los estudios por los autores mencionados en el Apartado 1.3, Capítulo I.
- Presión autógena.
- Uso de microondas para su calentamiento.
- No se adicionará cristales semilla.
- Se realizará con y sin enfriamiento lento.

Por ello, tomando en cuenta que la experimentación es a escala de laboratorio y que el reactor debe adaptarse al tamaño de la estructura externa del sistema de calentamiento, el volumen se determinó mediante la frecuencia de microondas existentes en el mercado, como se ilustra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Relación del volumen de reacción en función de la frecuencia de microondas.

FRECUENCIA DE MICROONDAS GHz	RELACIÓN LONGITUD INTERNA/DIÁMETRO INTERNO	VOLUMEN PERMITIDO DE REACCION cm <sup>3</sup>
2,45	0,5-1	20-30
5	1-1,5	350-400
8-10	1,5-2,5	750-900

**Fuente:** (Meredith, 1998).

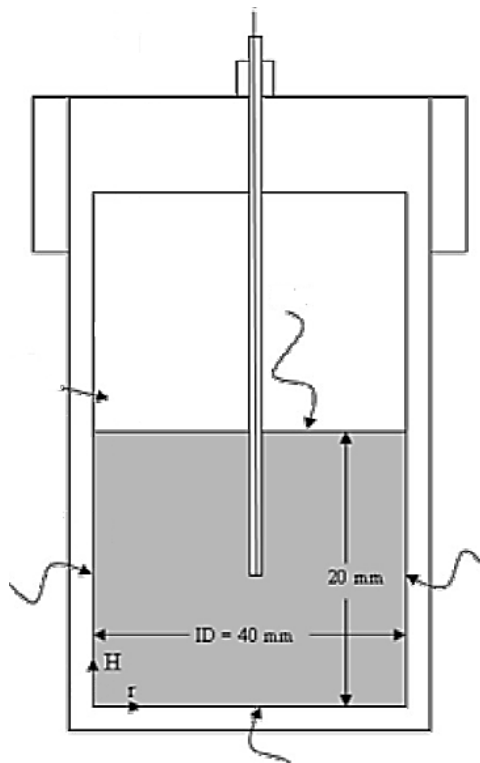
La frecuencia del microondas es de 2,45GHz, cuya relación de longitud interna a diámetro interno correspondiente es de 0,5. El volumen de reacción



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

conveniente es de aproximadamente  $25\text{cm}^3$ , que corresponde al volumen medio del rango. Por tanto, dada una longitud arbitraria de  $20\text{mm}$ , el diámetro interno respectivo es de  $40\text{mm}$ .

De acuerdo al volumen calculado, el diagrama del reactor se indica en la Figura 42.



**Figura 42.** Diagrama con las dimensiones del equipo.

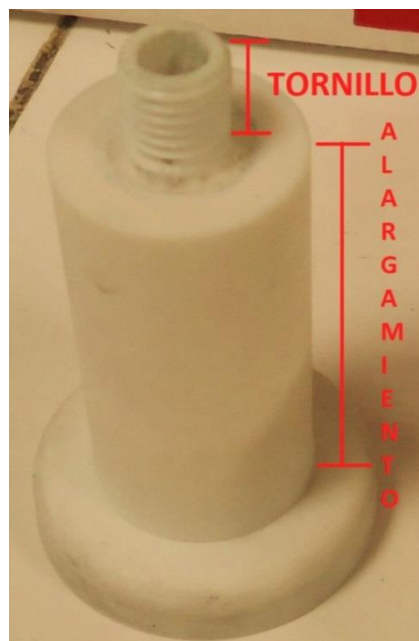
**Fuente:** Las autoras.

Para la construcción del reactor se estableció que el material más adecuado para esta síntesis es el Politetrafluoroetileno (PTFE), teflón, por ser un material que permanece inerte al contacto con los reactivos, resiste temperaturas de hasta  $270^{\circ}\text{C}$  y transmite la radiación por microondas.

### 2.2.3 Incorporación del reactor al sistema de calentamiento

Dado que la termocupla se ubicó en la parte superior del equipo y las microondas inciden con mayor frecuencia en su parte interna central se realizó un alargamiento de la tapa del reactor para que el mismo permanezca tanto en contacto directo con la termocupla como expuesto a la zona de mayor incidencia a las microondas.

La parte final del alargamiento fue roscada permitiendo su fijación en la parte superior del equipo. En la Figura 43 se puede observar el alargamiento de la parte superior del reactor.



**Figura 43.** Alargamiento de la parte superior del reactor.  
**Fuente:** La autoras.

### 2.2.4 Funcionamiento del equipo

En primer lugar se construyó el reactor en Poliamida 6 (PA), un material resistente y mucho más barato que el teflón, para determinar las posibles fallas que podrían presentarse en el reactor diseñado, como se ilustra en las Figuras 44 y 45.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 44.** Parte superior del reactor en poliamida.  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 45.** Parte inferior del reactor en poliamida.  
**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Con el reactor en poliamida se realizó la calibración del equipo siguiendo los pasos mencionados a continuación:

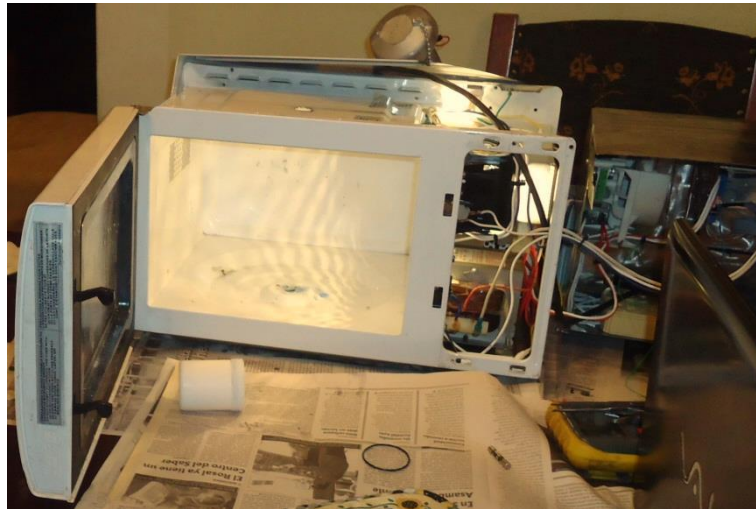
- Se comprobó el correcto funcionamiento de la termocupla, para lo cual se colocaron 20cm<sup>3</sup> de agua caliente en el reactor, se midió su temperatura simultáneamente con un termómetro digital y con la termocupla, coincidiendo los valores medidos en ambos casos.
- El magnetrón y la termocupla se programaron para que, en función de la temperatura digitada en el tablero electrónico, el magnetrón se encienda o se apague manteniendo constante dicha temperatura. Esto se llevó a cabo empleando un software específico para este fin.
- Con el sistema de control de temperatura ya calibrado se hicieron pruebas de funcionamiento del equipo. Se realizaron 7 pruebas (Tabla B1, Apéndice B), cuyas observaciones se describen en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Observaciones de las pruebas de funcionamiento del equipo.

PRUEBA	OBSERVACIONES
1 - 6	No se presentaron reacciones desfavorables en el equipo.
7	A los 2 minutos el reactor no resistió la presión interna y la parte inferior del mismo se desprendió bruscamente originándole un orificio por el cual se filtró el agua, abriéndose incluso la puerta del microondas. Dentro del equipo se observó la presencia de numerosos cristales blancos que se desprendieron del reactor, como se muestra en las Figuras 46 y 47.

**Fuente:** Las autoras.





**Figura 46.** Equipo y reactor luego de la separación brusca.  
**Fuente:** La autoras.



**Figura 47.** Cristales en la puerta del equipo.  
**Fuente:** Las autoras.

Como resultado de las pruebas se determinó que, en el reactor:

- El espesor de la pared no es el adecuado.
- La rosca no resiste la presión generada dentro.

Para la construcción del reactor en teflón se optó por una modificación en su diseño: se aumentó el número de líneas en la rosca del reactor y el espesor del reactor, tal como se observa en la Figura 48.



**Figura 48.** Reactor en teflón, modificado.

**Fuente:** Las autoras.

Se repitieron las Pruebas 4, 5, 6 y 7 (Tabla B1, Apéndice B) y en la Prueba 7 el reactor se separó bruscamente nuevamente, lo que indicó que la rosca no soporta la presión interna generada.

Para mantener presionadas las dos partes del reactor se optó por emplear algunos tipos de soportes:

- Tiras ajustadoras de plástico para cables, como se muestra en la Figura 49.
- Soporte construido en madera con formas rectangulares para ajuste rápido, como se ilustra en la Figura 50.
- Soporte en poliamida que funcione en forma de tornillo para su fácil ajuste, como se presenta en la Figura 51.



**Figura 49.** Ajuste mediante tiras de plástico.  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 50.** Soporte de madera.  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 51.** Soporte en poliamida.

**Fuente:** Las autoras.

Las dos primeras opciones se descartaron inmediatamente dado a que las tiras no soportaron la presión y la madera comenzó a quemarse.

Con el soporte de poliamida se logró mantener unidas las dos partes del reactor, pero, al alcanzar temperaturas de  $100^{\circ}\text{C}$ , ciertas partes del mismo se fundieron, tal como se observa en la Figura 52.



**Figura 52.** Soporte en poliamida con bombas de material fundido.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Fuente:** Las autoras.

En vista de este hecho se cubrió el soporte con una resina resistente a las altas temperaturas, conocida como gasket, por su marca GASKET MAKER GREY 999, como se muestra en la Figura 53.



**Figura 53.** Soporte recubierto con gasket.

**Fuente:** Las autoras.

Esta opción funcionó por un tiempo de aproximadamente 10 minutos hasta que el alargamiento del reactor se incendió, desprendiéndose un fuerte olor del equipo. Al abrir el reactor todo su interior estaba de color negro, debido a que hubo una filtración de aire por la parte superior del alargamiento provocando una combustión en la misma, como se observa en la Figura 54.



**Figura 54.** Reactor ennegrecido por quemaduras.  
**Fuente:** Las autoras.

Además, en la base aparecieron bombas de poliamida fundida, como se muestra en la Figura 55.



**Figura 55.** Soporte con bomba de material fundido.  
**Fuente:** Las autoras.

Finalmente, se consideró que la mejor solución era eliminar todo tipo de soporte, por ello se optó por mejorar la fijación de las dos partes del reactor mediante una rosca externa y para evitar el desgaste por fricción que ejerce el contacto de las mismas, se truncó diagonalmente un pequeño segmento de la



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

parte superior interna del reactor. El reactor, con las modificaciones finales, se presenta en las Figuras 56 y 57.



**Figura 56.** Reactor con nueva rosca.  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 57.** Reactor armado con nueva rosca.  
**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Se realizaron varias experimentaciones, que van desde la Prueba 8 hasta la Prueba 25, detalladas en la Tabla B1, Apéndice B, para probar el correcto funcionamiento del reactor.

En el transcurso de las pruebas no se observó ningún inconveniente, por lo que, al finalizar todas las experimentaciones, se concluyó que el equipo cumple con los requerimientos para llevar a cabo la reacción de síntesis.

### **2.3 Síntesis de Zeolita**

Los investigadores Ames, Hawkins et al, Goto, Chi and Sand's, Satokawa and Itabashi, Williams, Zhao et al, Vaughan, Tanal et al., efectuaron diversos estudios de síntesis de zeolita, los mismos que se detallaron en el Apartado 1.3, Capítulo I y cuyos resultados se resumen en la Tabla B2, Apéndice B.

Todas esas experimentaciones fueron realizadas hidrotermalmente. En el presente trabajo de investigación, el sistema de calentamiento está sujeto a la acción de microondas.

#### **2.3.1 Reactivos**

Para este trabajo de investigación, la síntesis de zeolitas se llevó a cabo empleando como materias primas los reactivos que se detallan en la Tabla 6.





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 6.** Reactivos empleados en la síntesis.

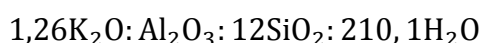
REACTIVOS	PROVEEDOR	DEFINICIÓN	COMPOSICIÓN
Hidróxido de aluminio	Universidad de Cuenca	Es la forma más estable de aluminio en condiciones normales. En la naturaleza se encuentra como mineral de Gibbsita.	$\text{Al(OH)}_3$ : 100%
Sulfato de aluminio	Universidad de Cuenca	Es una sal sólida y de color blanco. Comúnmente es usada como coagulante en la purificación de agua potable.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ : 100%
Hidróxido de potasio	Universidad de Cuenca	También conocido como potasa cáustica, es un compuesto químico inorgánico, base fuerte de uso común.	KOH: 99.99%
Ludox HS-40	Sigma Aldrich	Son dispersiones acuosas de partículas de sílice muy pequeñas en tamaño, nanómetros. Las partículas de sílice coloidal son aproximadamente esféricas, no porosas y dispersas en agua.	$\text{SiO}_2$ : 30% $\text{H}_2\text{O}$ : 70%
Agua destilada	Universidad de Cuenca	Sustancia que se basa en la unidad de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ , a la cual se le han eliminado las impurezas e iones mediante destilación, que consiste en separar los componentes líquidos de una mezcla.	100%

**Fuente:** Las autoras.



### 2.3.2 Método basado en máximos

Para este método se consideraron los valores máximos de las relaciones molares de los estudios efectuados por los investigadores mencionados en el Apartado 1.3., Capítulo I. Se obtuvo como resultado la siguiente composición molar:



Se calcularon las cantidades de reactivo correspondiente a cada composición molar (los cálculos se detallan en Cálculos A1, Apéndice A); como fuente de aluminio se optó por hidróxido de aluminio. Con estos datos se realizaron dos ensayos, los cuales se presentan en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Ensayos realizados por el Método basado en máximos.

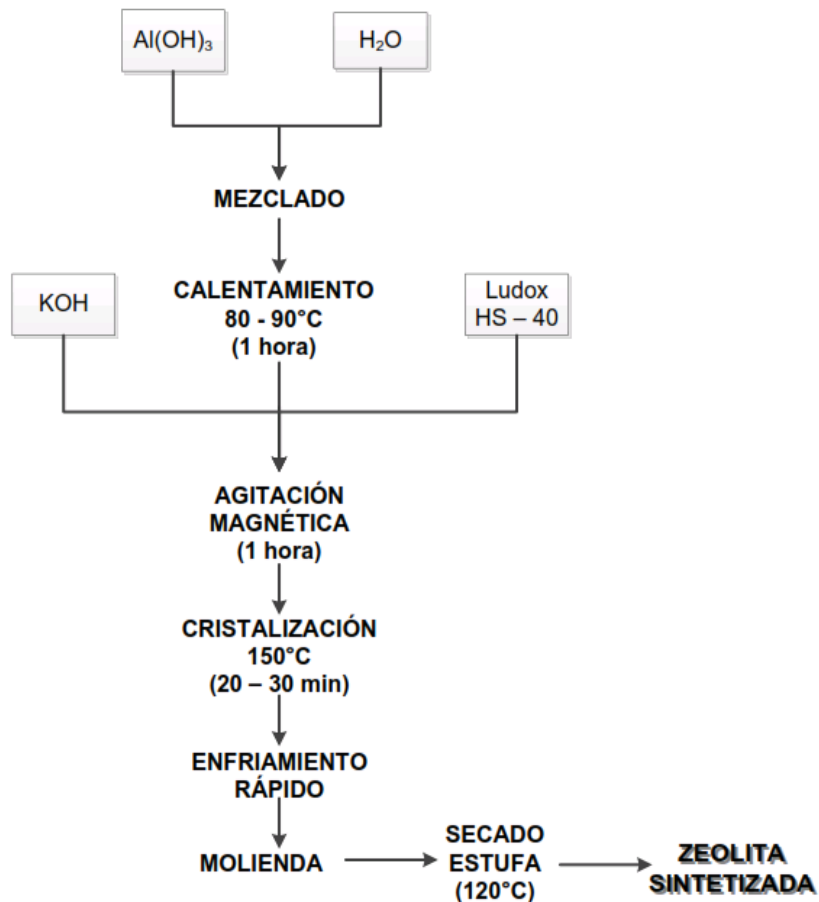
ENSAYO No.	CÓDIGO MUESTRA	KOH (g)	Al(OH) <sub>3</sub> (g)	LUDOX (cc)	AGUA (cc)	TEMPERATURA (°C)
1	A	4,01	2,23	34,34	0	150
2	B	4,01	2,23	34,34	0	150

**Fuente:** Las autoras.

El proceso de síntesis se resume en el diagrama expuesto en la Figura 58.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 58.** Diagrama de síntesis.  
**Fuente:** Las autoras.

### 2.3.2.1 Gelificación

En un vaso de precipitación se colocó el agua destilada y el hidróxido de aluminio. Se agitó constantemente en caliente a  $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$  durante una hora, el agua se evaporó y quedó una solución blanquecina. Se añadió el Ludox HS-40 y el hidróxido de potasio y se agitó esta solución durante una hora empleando un agitador magnético, como se ilustra en la Figura 59.



**Figura 59.** Preparación de gel con hidróxido de aluminio.  
**Fuente:** Autoras.

### 2.3.2.2 *Cristalización*

Las condiciones experimentales de cristalización y gelificación se resumen en la Tabla 8. Teóricamente, la cristalización del gel precisa sistemas cerrados y temperaturas que varían entre 25 y 200°C. La presión de reacción es autógena y el tiempo de cristalización puede variar de pocas horas a días, en función de la temperatura (a mayor temperatura, menor tiempo).

**Tabla 8.** Relaciones molares y condiciones experimentales.

CÓDIGO MUESTRA	K2O/ SiO2	SiO2/ Al2O3	H2O/ K2O	GELIFICACIÓN	CRISTALIZACIÓN
A	0.11	12	166,74	120min – 85°C	20min – 150°C
B	0.11	12	166,74	120min – 85°C	30min – 150°C

**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Los tiempos empleados para la cristalización del gel oscilaron entre 20 y 30 minutos, a temperatura constante de 150°C.

### **2.3.2.3 Resultados y Análisis**

Una vez finalizado el tiempo de reacción de cada muestra se abrió de manera inmediata el reactor, lo que produjo un enfriamiento rápido en los productos de la reacción. Se observó en los dos ensayos que los cristales se encontraban adheridos a la termocupla, como se indica en las Figuras 60 y 61.



**Figura 60.** Muestra A, resultado de la síntesis.

**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 61.** Muestra B, resultado de la síntesis.  
**Fuente:** Las autoras.

La evaluación de la calidad de la síntesis se efectuó mediante análisis de Difracción de Rayos X, la cual está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda en Angstroms. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas (Cullity & Graham, 2011).

Este análisis permite la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Para ello es necesario que la muestra cumpla con las siguientes características:

- Tamaño grano de 0,0053mm
- Sin humedad (secado a 120°C durante 24 horas)

La identificación de la composición de los productos sintetizados se determinó en el laboratorio de la UNIVERSIDAD POLITÉCNICA NACIONAL (EPN), en un

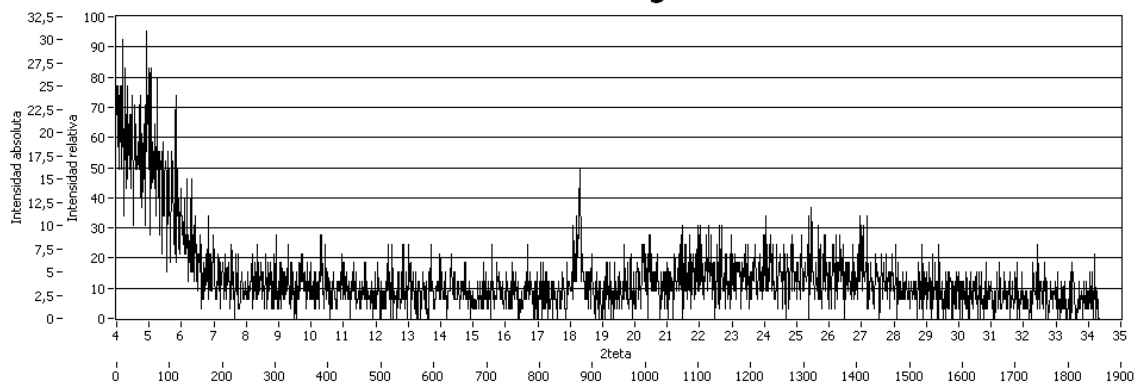


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Difractómetro Norelco, marca Philips Electronics Instruments; empleando el Método de Hanawalt.

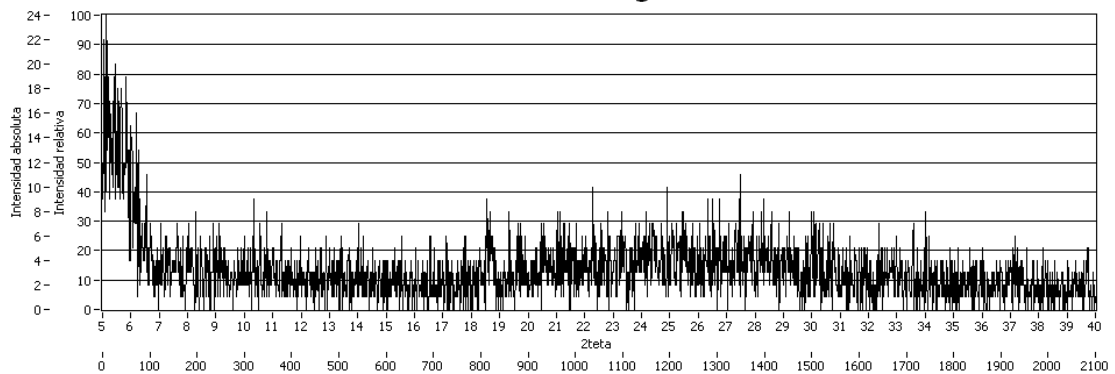
Como resultado del análisis de las Muestras A y B se obtuvieron los difractogramas que se ilustran en las Figuras 62 y 63.

### Difractograma



**Figura 62.** Difractograma de la Muestra A  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.

### Difractograma



**Figura 63.** Difractograma de la Muestra B.  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.

En el difractograma de la Muestra A, el pico más alto presenta un ángulo  $2\theta$  de 5 grados, mientras que, en el difractograma de la Muestra B, el ángulo  $2\theta$  del pico más alto es de 5,1 grados.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Estos picos no son muy apreciables debido a la gran presencia de ruido durante el análisis, lo cual podría deberse a la antigüedad del equipo o a una baja cristalización de la muestra.

Sin embargo, el compuesto que más se ajusta a ambos casos es una zeolita de tipo Faujasita-K (FAU-K) cuyo patrón de la base de datos de la Escuela Politécnica Nacional se muestra en la Figura C2, Apéndice C.

### **2.3.2.4 Experimentación Hidrotermal**

Con propósito netamente comparativo se realizó un ensayo con los valores máximos de las relaciones molares, pero de forma hidrotermal. Se empleó una estufa y un reactor en acero inoxidable. El reactor se ilustra en la Figura 64.



**Figura 64.** Reactor en acero inoxidable.

**Fuente:** Las autoras.

Los detalles del ensayo se muestran en la Tabla 9.





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 9.** Ensayo hidrotermal.

ENSAYO No.	CÓDIGO MUESTRA	KOH (g)	Al(OH) <sub>3</sub> (g)	LUDOX (cc)	TEMPERATURA (°C)
1	C	2	1,12	17,17	150

**Fuente:** Las autoras.

La preparación de la muestra se realizó de igual forma que la descrita en el Apartado 2.3.2.1, Capítulo II. El tiempo de gelificación y cristalización se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Tiempos de gelificación y cristalización para la Muestra C.

CÓDIGO MUESTRA	K <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ K <sub>2</sub> O	GELIFICACIÓN	CRISTALIZACIÓN
C	0,11	12	166,74	60min – 85°C	30min – 150°C

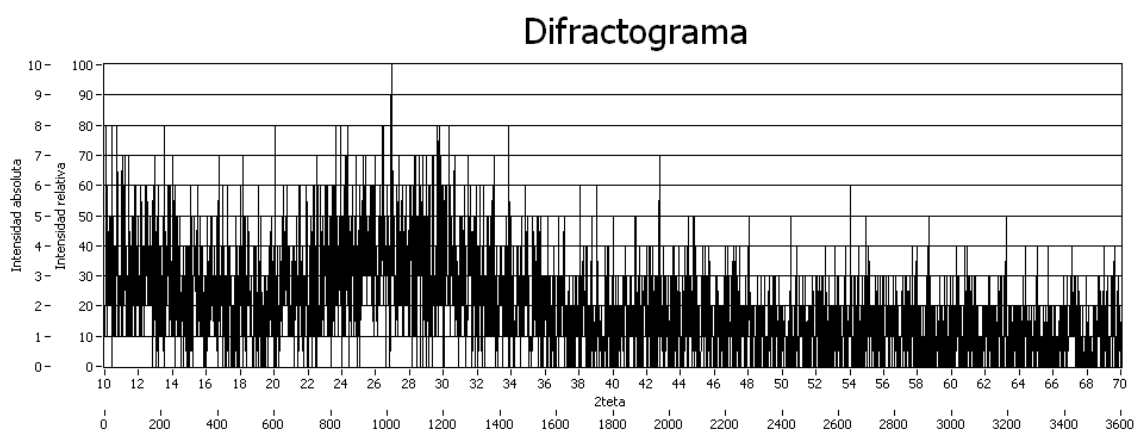
**Fuente:** Autoras.

Al concluir este ensayo se procedió a abrir inmediatamente el reactor, provocando un enfriamiento rápido. Se colocó la muestra en un mortero, como se indica en la Figura 65.



**Figura 65.** Producto del ensayo hidrotermal.  
**Fuente:** Las autoras.

La muestra fue analizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Politécnica Nacional, cuyo resultado se muestra en la Figura 66.



**Figura 66.** Difractograma de la Muestra C.  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.

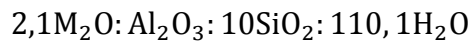


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

En este análisis hay mayor presencia de ruido debido a la falta de cristalización, lo cual no permite apreciar picos en el difractograma de la Muestra C, los picos que apenas se pueden ver no corresponden a ningún tipo de zeolita.

### 2.3.3 Método basado en Chi y Sand's

La siguiente parte de la investigación está basada únicamente en los estudios de Chi y Sand's. Su estudio se encuentra detallado en el Apartado 1.3.4, Capítulo I, el mismo que parte de la siguiente composición molar:



Se realizaron 6 ensayos por este método, utilizando los mismos reactivos como fuentes de potasio y silicio; únicamente se varió la fuente de aluminio. En dos de los ensayos se empleó hidróxido de aluminio y en los cuatro ensayos restantes se utilizó sulfato de aluminio.

#### 2.3.3.1 Método basado en Chi y Sand's: hidróxido de aluminio

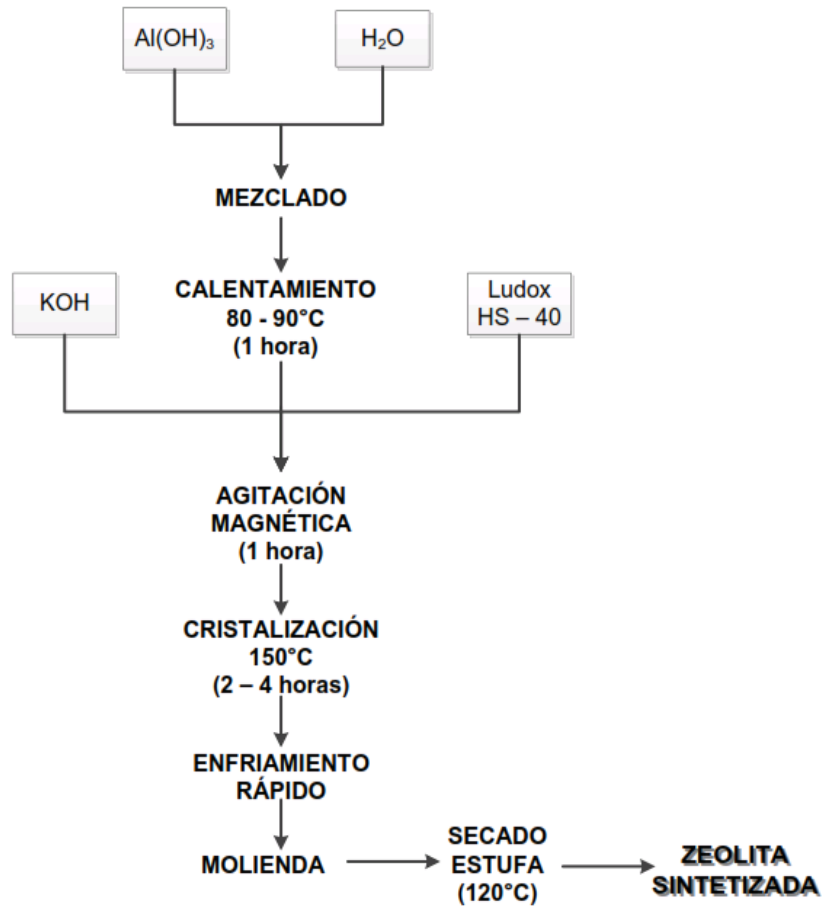
Se calcularon las cantidades de reactivo correspondiente a cada composición molar (los cálculos se detallan en A1, Apéndice A). Con estos datos se realizaron dos ensayos, los cuales se presentan en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Ensayos con hidróxido de aluminio.

ENSAYO No.	CÓDIGO MUESTRA	AGUA (cc)	KOH (g)	Al(OH) <sub>3</sub> (g)	LUDOX (cc)	TEMPERATURA (°C)
1	Z	8,3	3,4	2,2	28,6	150
2	Z8	8,3	3,4	2,2	28,6	150

**Fuente:** La autoras.

El proceso de síntesis se resume en el diagrama de la Figura 67.



**Figura 67.** Diagrama de síntesis de zeolita por el Método de Chi y Sand's  
**Fuente:** Autoras.

### **2.3.3.1.1 Gelificación y Cristalización**

Estos procesos son los mismos que los detallados en el Apartado 2.3.2.1, Capítulo II, y Apartado 2.3.2.2, Capítulo II, respectivamente.

Las condiciones experimentales de cristalización y gelificación se resumen en la Tabla 12.



Tabla 12. Relaciones molares y condiciones experimentales.

CÓDIGO MUESTRA	K <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ K <sub>2</sub> O	GELIFICACIÓN	CRISTALIZACIÓN
Z	0,21	10	52,43	120min – 85°C	2h – 150°C
Z8	0,21	10	52,43	120min – 85°C	4h – 150°C

Fuente: Las autoras.

### 2.3.3.1.2 Resultados y Análisis

Los productos de la reacción sufrieron un enfriamiento rápido dado que, una vez finalizado el tiempo de reacción de cada muestra, el reactor se abrió inmediatamente y se observó que, alrededor de la termocupla, los cristales se encontraban adheridos a la misma, como se muestra en las Figuras 68 y 69.



Figura 68. Muestra Z, resultado de la síntesis.

Fuente: Autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 69.** Muestra Z8, resultado de la síntesis.  
**Fuente:** Autoras.

Los productos de la síntesis se evaluaron mediante análisis de Difracción de Rayos X. Las muestras, para su análisis, se enviaron sin humedad y con un tamaño de grano de 0,0053mm.

La identificación de la composición de los productos sintetizados se determinó en dos laboratorios:

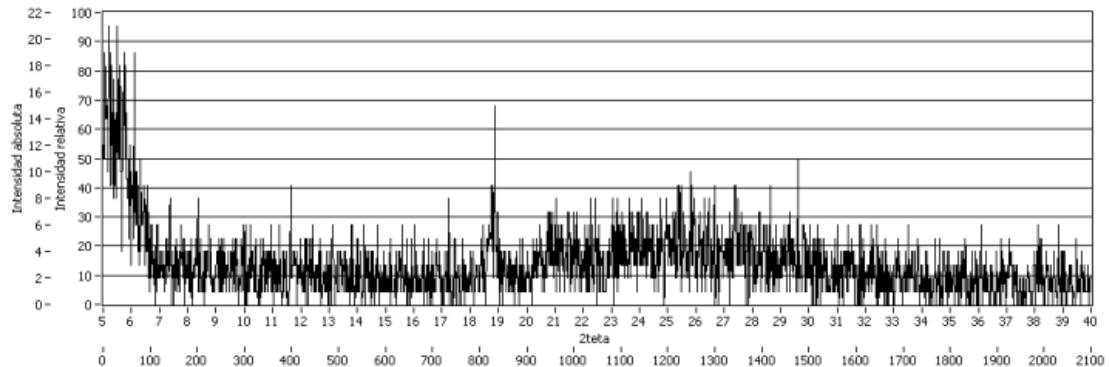
- EL Laboratorio de control de calidad de la Industria Cementos Guapán, en un difractómetro marca Bruker, modelo D2-Phaser, empleando el método de análisis EVA.
- El Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela Politécnica Nacional, en un Difractómetro Norelco, marca Philips Electronics Instruments; empleando el Método de Hanawalt.

Los difractogramas obtenidos de los análisis de las Muestras Z y Z8 de ambos laboratorios se presentan en las Figuras 70, 71, 72 y 73.

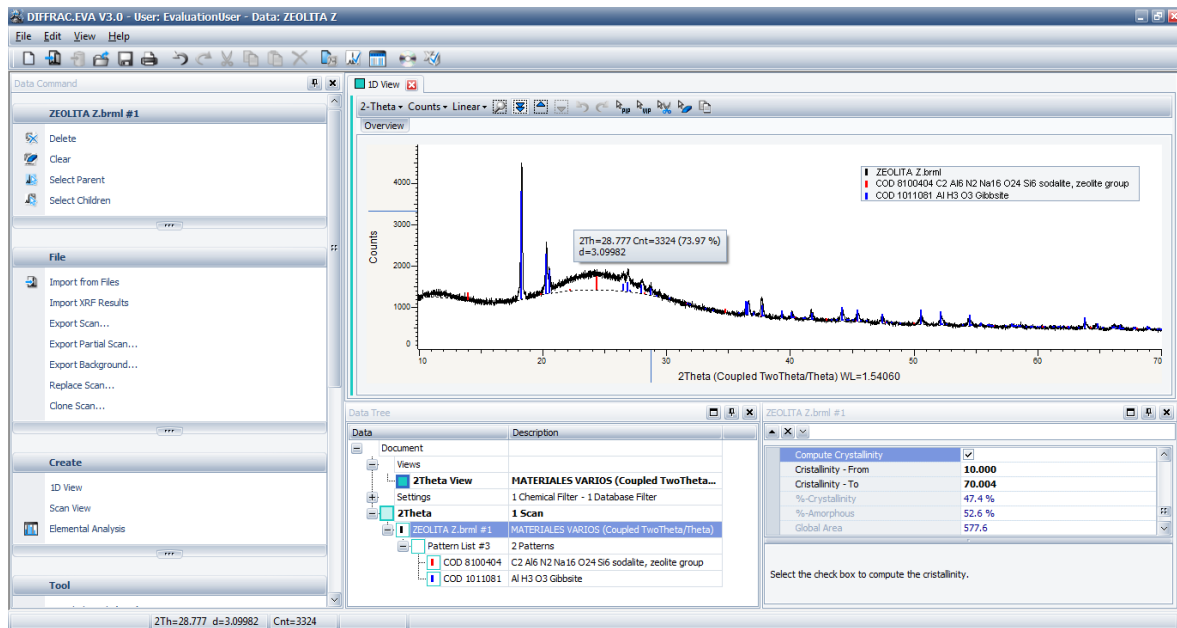


# UNIVERSIDAD DE CUENCA

## Difractograma



**Figura 70.** Difractograma de la Muestra Z.  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



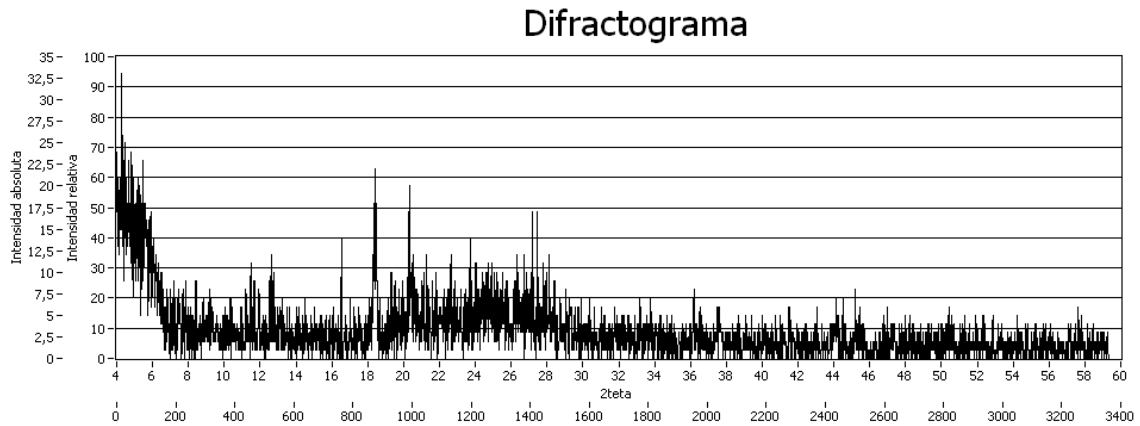
**Figura 71.** Difractograma de la Muestra Z.  
**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.

Según los resultados para la Muestra Z, en el difractograma realizado por la EPN no se presenta mucho ruido y el pico más alto tiene un ángulo  $2\theta$  de 4,5 grados y se asemeja a una zeolita de tipo Faujasita-K (FAU-K). El patrón de la base de datos de la Escuela Politécnica Nacional se muestra en la Figura C2, Apéndice C.

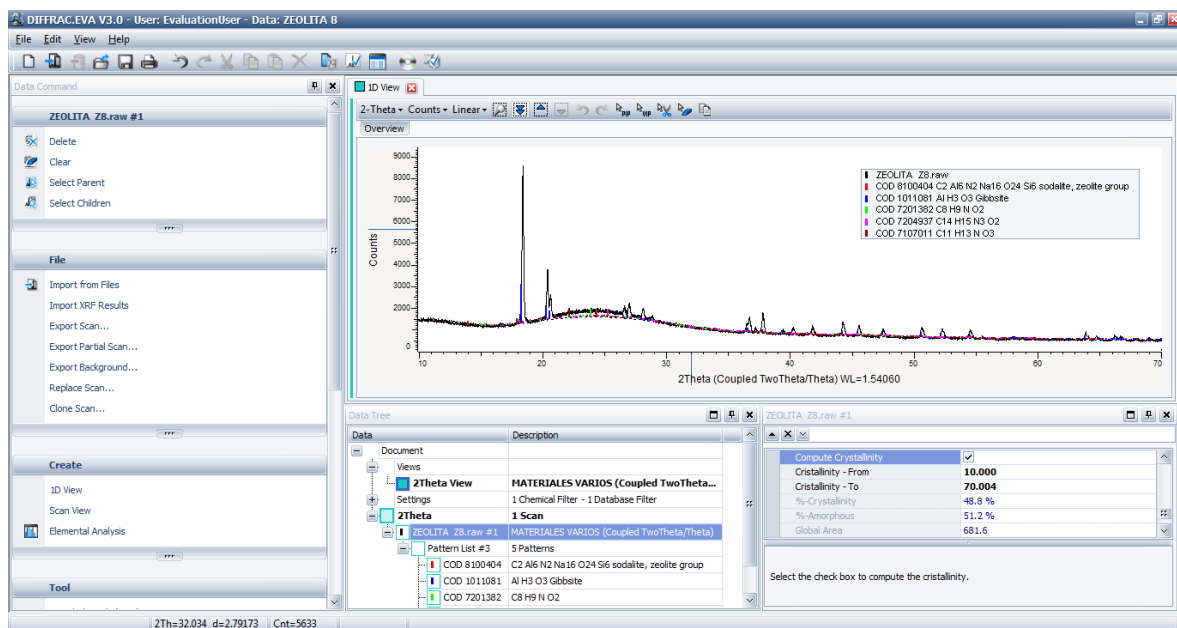


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

En cambio, de Industrias Guapán, el difractograma resultante indica que se trata de una Zeolita Sodalita cuyo ángulo  $2\theta$  es de 28,777 grados.



**Figura 72.** Difractograma de la Muestra Z8.  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de EPN.



**Figura 73.** Difractograma de la Muestra Z8.  
**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.

En el difractograma realizado por la EPN para la Muestra Z8 no hay mayor presencia de ruido, pero se puede evidenciar dos compuestos que coexisten en la muestra; además, se observa un ángulo  $2\theta$  de 20,1 grados que se asemeja a





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

una zeolita de tipo Philipsita-K (PHI-K) conocida comúnmente como Zeolita-H, cuyo patrón de la base de datos de la Escuela Politécnica Nacional se muestra en la Figura C3, Apéndice C. Y también se presenta un ángulo  $2\theta$  de 16,5 grados que se aproxima a una Zeolita-P1, cuyo patrón se indica en la Figura C4, Apéndice C.

Por otro lado, el difractograma resultante para la Muestra Z8 proporcionado por Industrias Guapán revela también la presencia de una Zeolita Sodalita cuyo ángulo  $2\theta$  es de 32,034 grados.

### **2.3.3.1.3 Experimentación Hidrotermal**

Se realizó un ensayo de forma hidrotermal empleando las composiciones de la investigación efectuada por Chi y Sand's, el mismo que se detalla en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Ensayo hidrotermal.

<b>ENSAYO No.</b>	<b>CÓDIGO MUESTRA</b>	<b>AGUA (cc)</b>	<b>KOH (g)</b>	<b>Al(OH)<sub>3</sub> (g)</b>	<b>LUDOX (cc)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>
1	Z9	4,15	1,7	1,1	14,3	150

**Fuente:** Las autoras.

La muestra se preparó de igual manera que la descrita en el Apartado 2.3.2.1, Capítulo II. Los tiempos de gelificación y cristalización se muestran en la Tabla 14.



**Tabla 14.** Tiempos de gelificación y cristalización para la Muestra Z9.

CÓDIGO MUESTRA	K2O/ SiO2	SiO2/ Al2O3	H2O/ K2O	GELIFICACIÓN	CRISTALIZACIÓN
Z9	0,21	10	52,43	60min – 85°C	6h – 150°C

**Fuente:** Las autoras.

Luego de concluir este ensayo, se dejó enfriar completamente el reactor y se abrió el mismo. El producto de la reacción se muestra en la Figura 74.



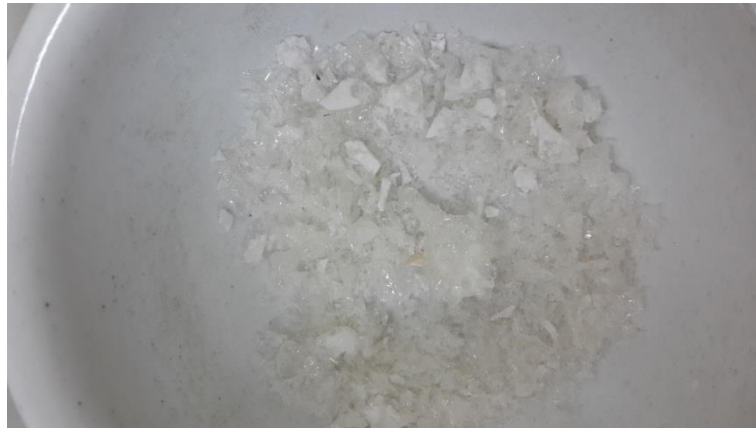
**Figura 74.** Producto del ensayo hidrotermal.

**Fuente:** Autoras.

La muestra se colocó en un mortero, como se indica en la Figura 75.

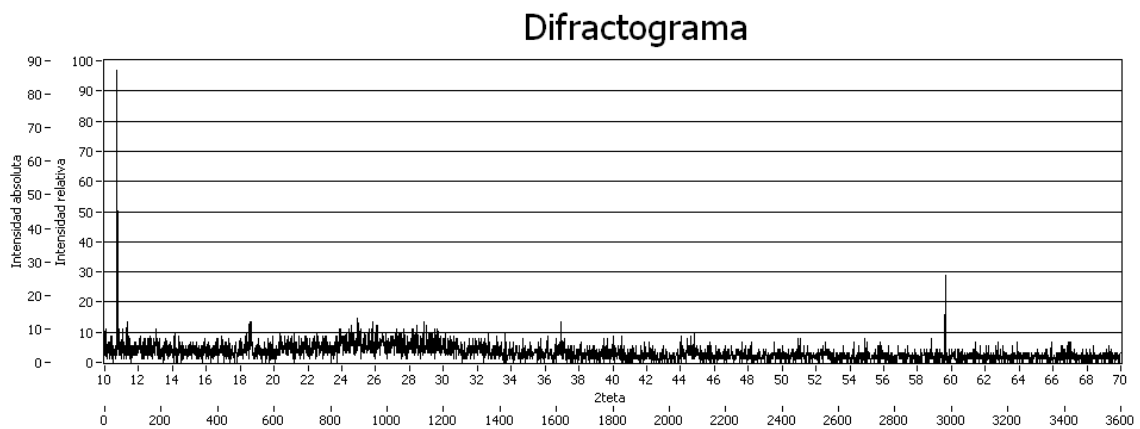


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

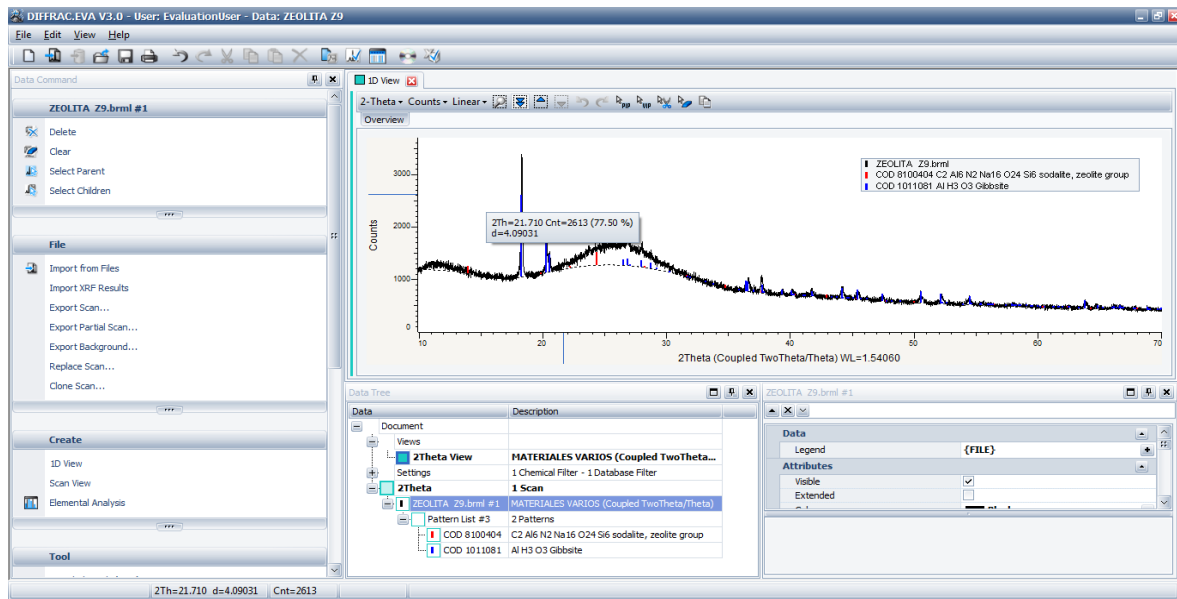


**Figura 75.** Muestra Z9 luego de la síntesis, colocada en un mortero.  
**Fuente:** Autoras.

La muestra fue analizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Politécnica Nacional y en el Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán, cuyos resultados se muestran en las Figuras 76 y 77.



**Figura 76.** Difractograma de la Muestra Z9.  
**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



**Figura 77.** Difractograma de la Muestra Z9.

**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.

En el difractograma de la Muestra Z9, entregado por la EPN, el pico más alto presenta un ángulo  $2\theta$  de 10,8 grados. Con este resultado se puede concluir que no corresponde a ningún compuesto zeolítico.

El resultado proporcionado por Industrias Guapán indica la presencia de Zeolita Sodalita con dos ángulos  $2\theta$  de 21,710 grados y de 36,953 grados.

### **2.3.3.2 Método basado en Chi y Sand's: sulfato de aluminio**

Las cantidades de reactivo correspondiente a cada muestra se calcularon en función de la composición molar de Chi y Sand's, cuyos cálculos se detallan en el A1, Apéndice A; con estos datos se realizaron 4 ensayos, los cuales se presentan en la Tabla 15.



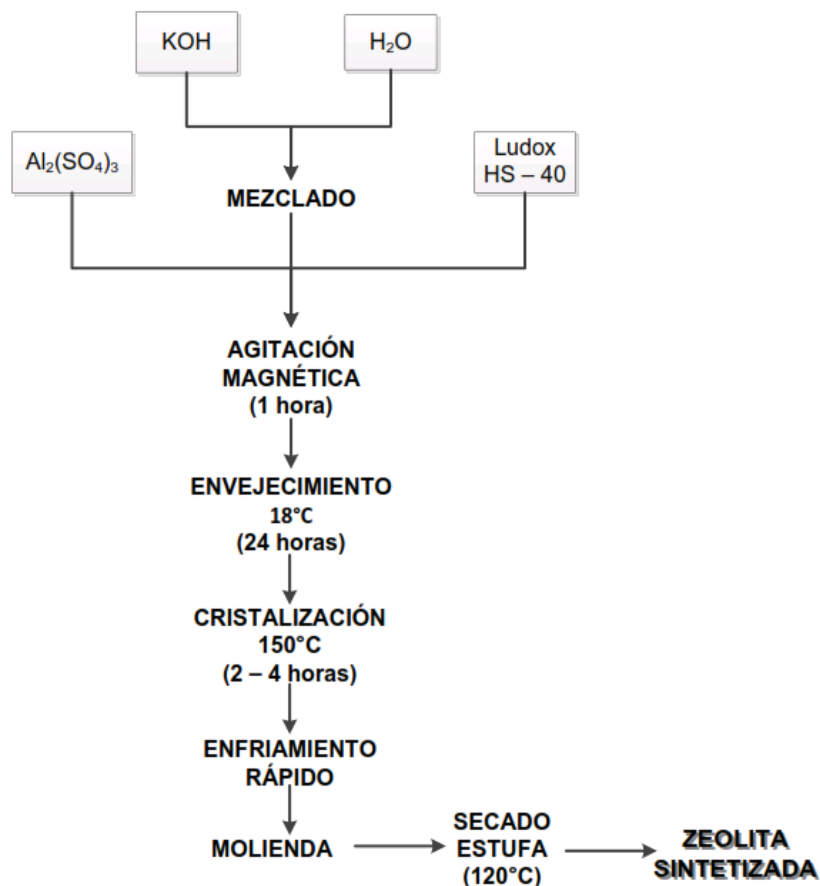
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 15.** Ensayos con sulfato de aluminio.

ENSAYO No.	CÓDIGO MUESTRA	AGUA (cc)	KOH (g)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (g)	LUDOX (cc)	TEMPERATURA (°C)
1	Z6	8,3	3,4	4,9	28,6	150
2	Z7	8,3	3,4	4,9	28,6	150
3	Z10	8,3	3,4	4,9	28,6	150
4	Z11	8,3	3,4	4,9	28,6	150

**Fuente:** Las autoras.

En el diagrama de la Figura 78 se resume el proceso de síntesis con enfriamiento rápido (Muestras Z6 y Z7).

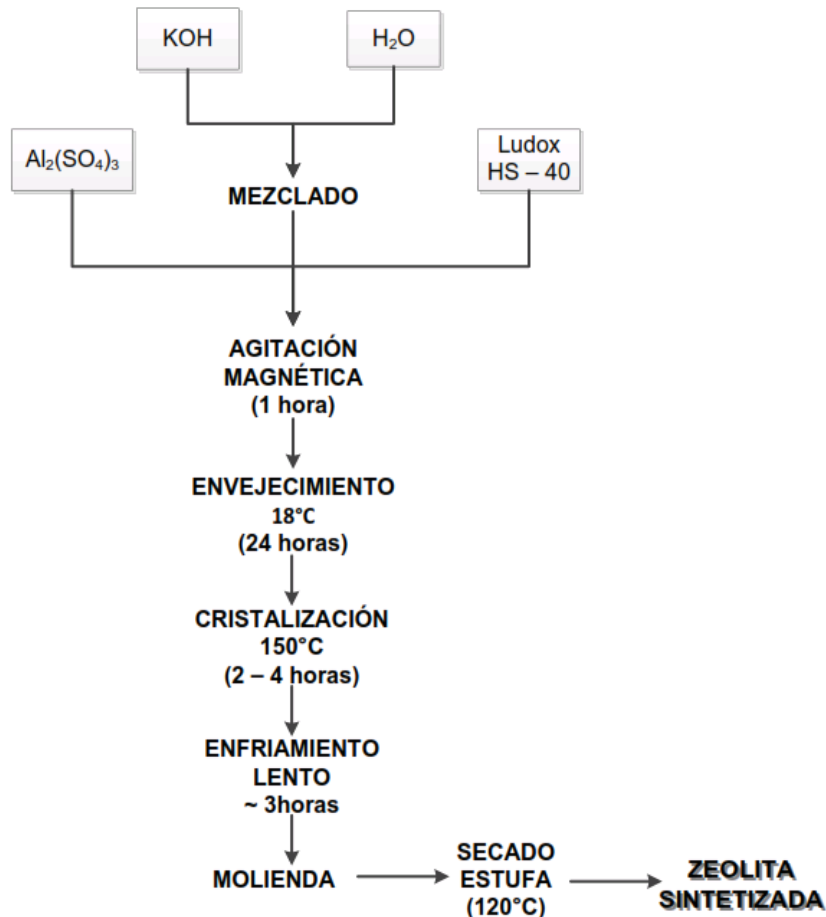


**Figura 78.** Diagrama de síntesis de zeolita por el Método de Chi y Sand's.

**Fuente:** Las autoras.



El diagrama de la Figura 79 resume el proceso de síntesis con enfriamiento lento, Muestras Z10 y Z11.



**Figura 79.** Diagrama de síntesis de zeolita por el Método de Chi y Sand's.  
**Fuente:** Las autoras.

### 2.3.3.2.1 Gelificación

En un vaso de precipitación se coloca el agua destilada y el hidróxido de potasio, se agita la solución hasta la dilución completa de la potasa; simultáneamente, se añade el Ludox HS-40 y el sulfato de aluminio, se agita vigorosamente esta solución durante una hora. El proceso se muestra en las Figuras 80 y 81.



**Figura 80.** Agitación del gel con sulfato de aluminio.  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 81.** Gelificación.  
**Fuente:** Las autoras.



### 2.3.3.2.2 Envejecimiento

Se decidió someter las muestras con sulfato de aluminio a un periodo de envejecimiento en base a investigaciones realizadas; solamente se aplicó a estos experimentos debido a que, por intereses económicos industriales, convendría reducir o prescindir de esta etapa. El envejecimiento se realizó a temperatura ambiente y 24 horas, sin ningún tipo de agitación, como se presenta en la Figura 82.



**Figura 82.** Gel después del envejecimiento.

**Fuente:** Las autoras.

El envejecimiento se realizó a temperaturas menores a la temperatura de cristalización, cercana a la temperatura ambiente, por un tiempo determinado. Durante este período de tiempo se produjo una reorganización química y estructural de la fase sólida como de la líquida, produciéndose una sobresaturación en la solución lo que permitió mayor metaestabilidad de la cristalización de la zeolita al momento de llegar a la temperatura de cristalización. (Weitkamp & Puppe, 1999)





### 2.3.3.2.3 *Cristalización*

Este proceso se indicó previamente en el Apartado 2.3.2.2, Capítulo II. Las condiciones experimentales de gelificación, envejecimiento y cristalización se resumen en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Relaciones molares y condiciones experimentales estudiadas para la gelificación, cristalización envejecimiento.

CÓDIGO MUESTRA	K2O/ SiO2	SiO2/ Al2O3	H2O/ K2O	GELIFICACIÓN	ENVEJECIMIENTO	CRISTALIZACIÓN
Z6	0,21	10	52,43	60min – 18°C	24h – Temperatura ambiente	240min – 150°C
Z7	0,21	10	52,43	60min – 18°C	24h – Temperatura ambiente	120min – 150°C
Z10	0,21	10	52,43	60min – 18°C	24h – Temperatura ambiente	120min – 150°C
Z11	0,21	10	52,43	60min – 18°C	24h – Temperatura ambiente	60min – 150°C

**Fuente:** Las autoras.

### 2.3.3.2.4 *Resultados y Análisis*

Los productos de las reacciones de las muestras Z6 y Z7 sufrieron enfriamientos rápidos; una vez finalizados los tiempos de reacción, en ambos casos, el reactor se abrió inmediatamente y se observó que el producto de la síntesis se depositó en la parte inferior del reactor en forma de polvos blancos, tal como se muestra en las Figuras 83 y 84.



**Figura 83.** Muestra Z6 al finalizar el tiempo de reacción.  
**Fuente:** Las autoras.



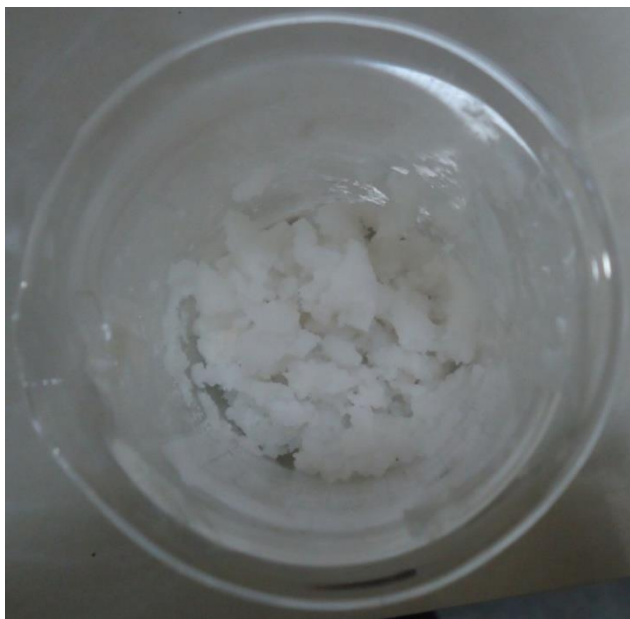
**Figura 84.** Muestra Z7 al finalizar el tiempo de reacción.  
**Fuente:** Las autoras.

Mientras tanto, los productos de las reacciones de las muestras Z10 Y Z11 fueron sometidas a enfriamiento lento. En ambos casos, una vez finalizados los



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

tiempos de reacción, el reactor se dejó enfriar alrededor de 3 horas y se observó que los productos de las síntesis se depositaron en la parte inferior del reactor y se encontraban humedecidos, tal como se indica en las Figuras 85 y 86.



**Figura 85.** Muestra Z10 al finalizar el tiempo de reacción  
**Fuente:** Las autoras.



**Figura 86.** Muestra Z11 al finalizar el tiempo de reacción.

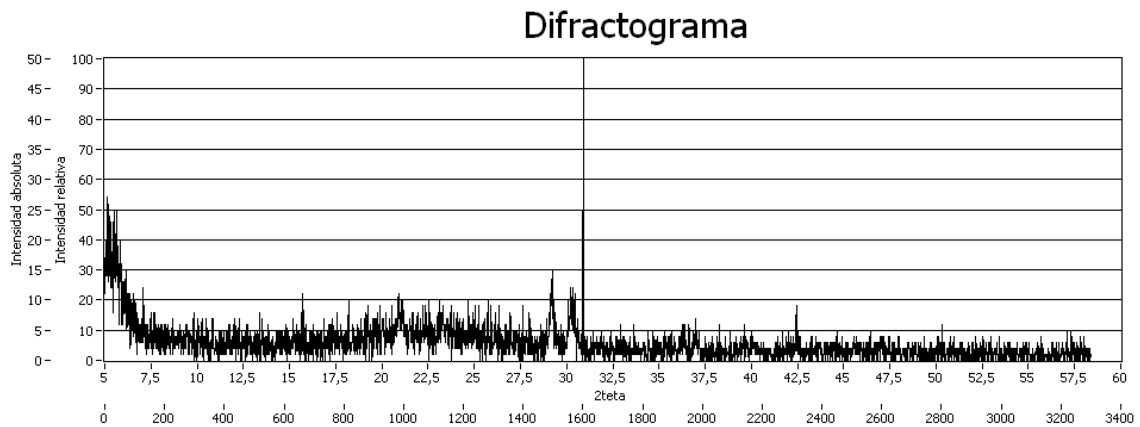


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Fuente:** Las autoras.

Para los respectivos análisis, estas muestras, sin humedad y con un tamaño de grano de 0,0053mm., se enviaron al Laboratorio de control de calidad de la Cementos Guapán y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela Politécnica Nacional.

Los resultados de los difractogramas para las muestras Z6 y Z7 se muestran en las Figuras 87, 88, 89 y 90.

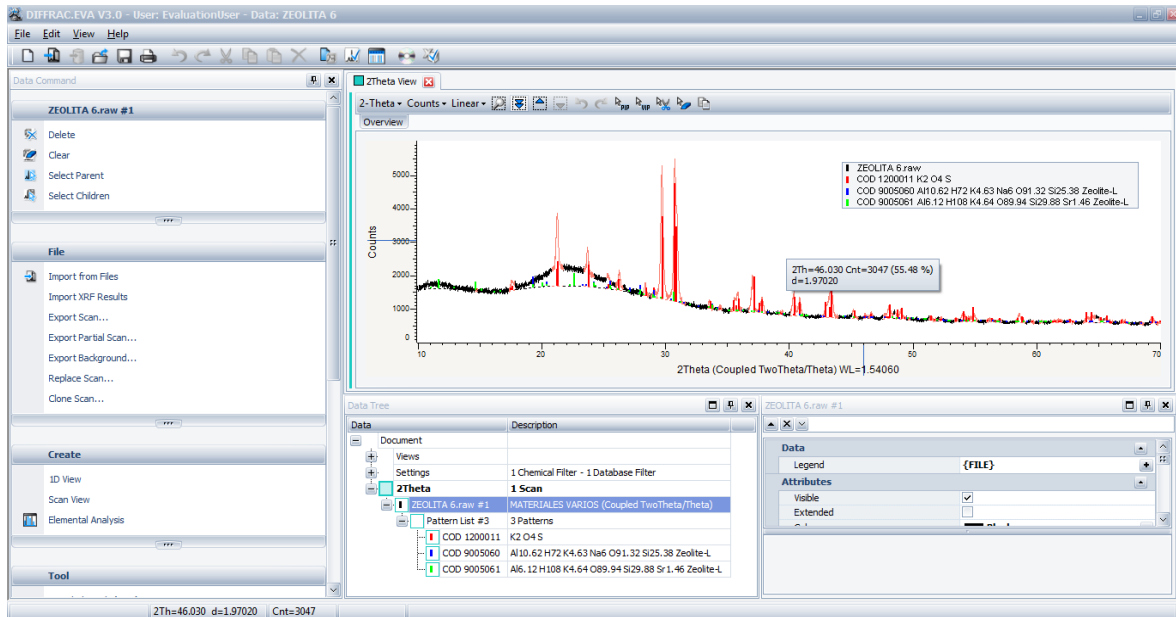


**Figura 87.** Difractograma de la Muestra Z6.

**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



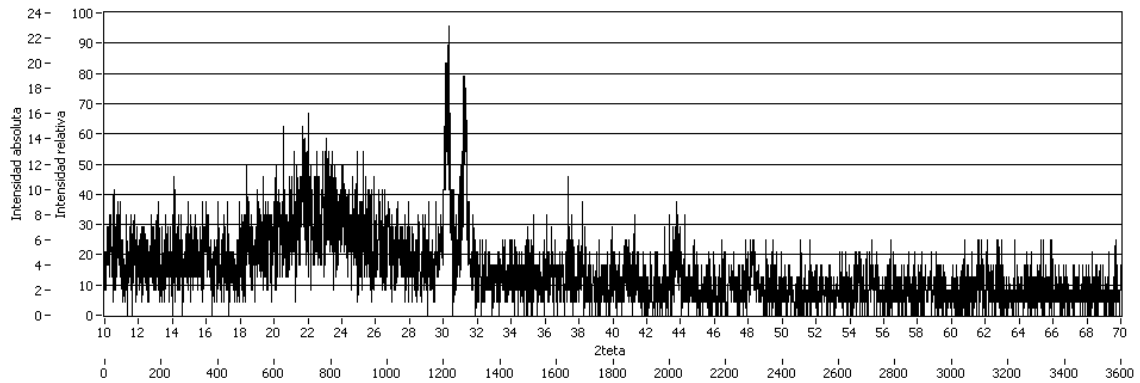
# UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 88.** Difractograma de la Muestra Z6.

**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.

## Difractograma

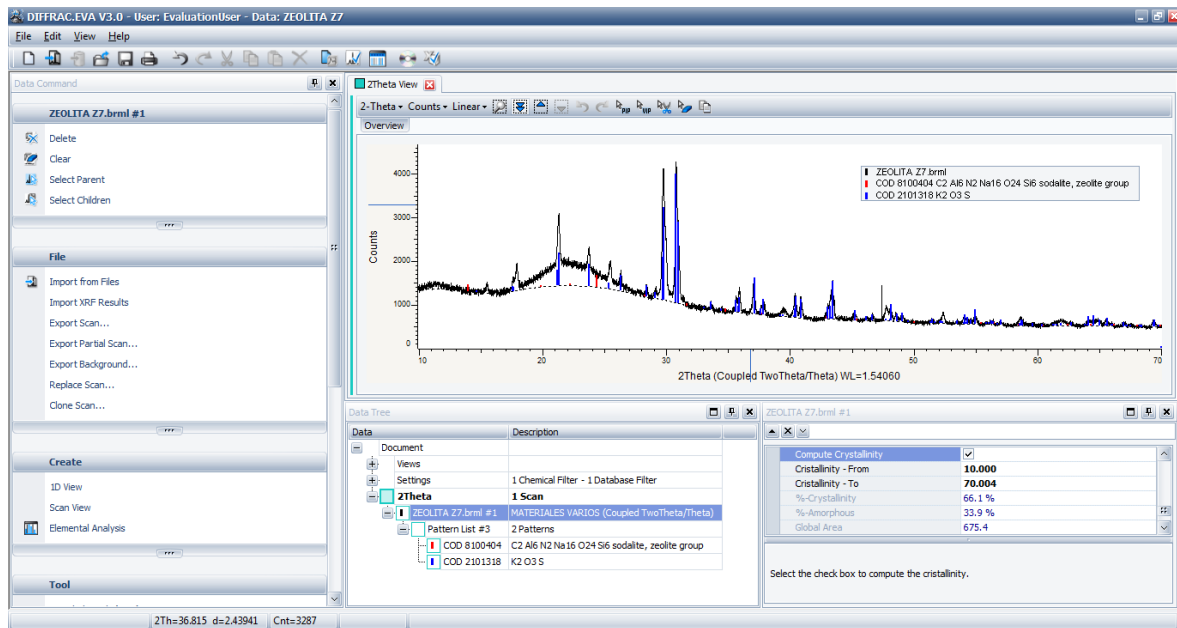


**Figura 89.** Difractograma de la Muestra Z7.

**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA



**Figura 90.** Difractograma de la Muestra Z7.

**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.

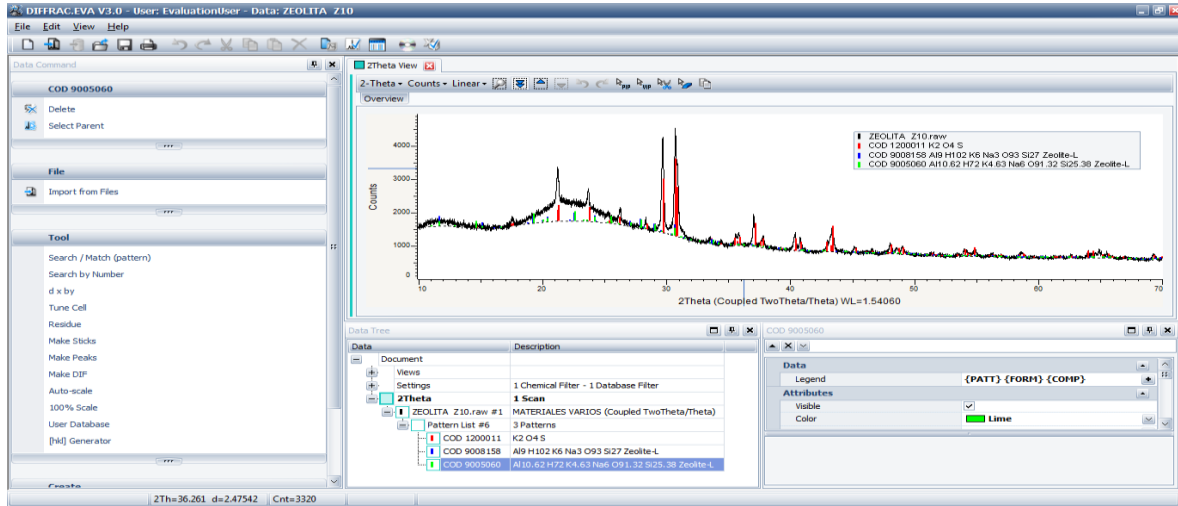
Los resultados de los difractogramas de las muestras Z6 y Z7, obtenidos en los diferentes laboratorios, se detallan a continuación:

- La Muestra Z6 (Figura 87) presenta un ángulo  $2\theta$  de 31 grados en su pico más alto, que corresponde a una zeolita Merlinoite conocida como Zeolita K-M, cuyo patrón se indica en la Figura C5, Apéndice C.
- La Muestra Z6 (Figura 88) indica la presencia de dos Zeolita-L con composiciones diferentes, con un ángulo  $2\theta$  de 36,030 grados en su pico más alto.
- En la Muestra Z7 (Figura 89) se observa que el pico más alto presenta un ángulo  $2\theta$  de 30 grados, el cual corresponde a una zeolita Gmelinite–Sr, syn, comúnmente conocida como Zeolita–F (Sr), cuyo patrón se indica en la Figura C6, Apéndice C.
- En la Muestra Z7 (Figura 90) se detalla la presencia de una Zeolita Sodalita con ángulos de  $2\theta$  de 36,815 grados y 15,474 grados.



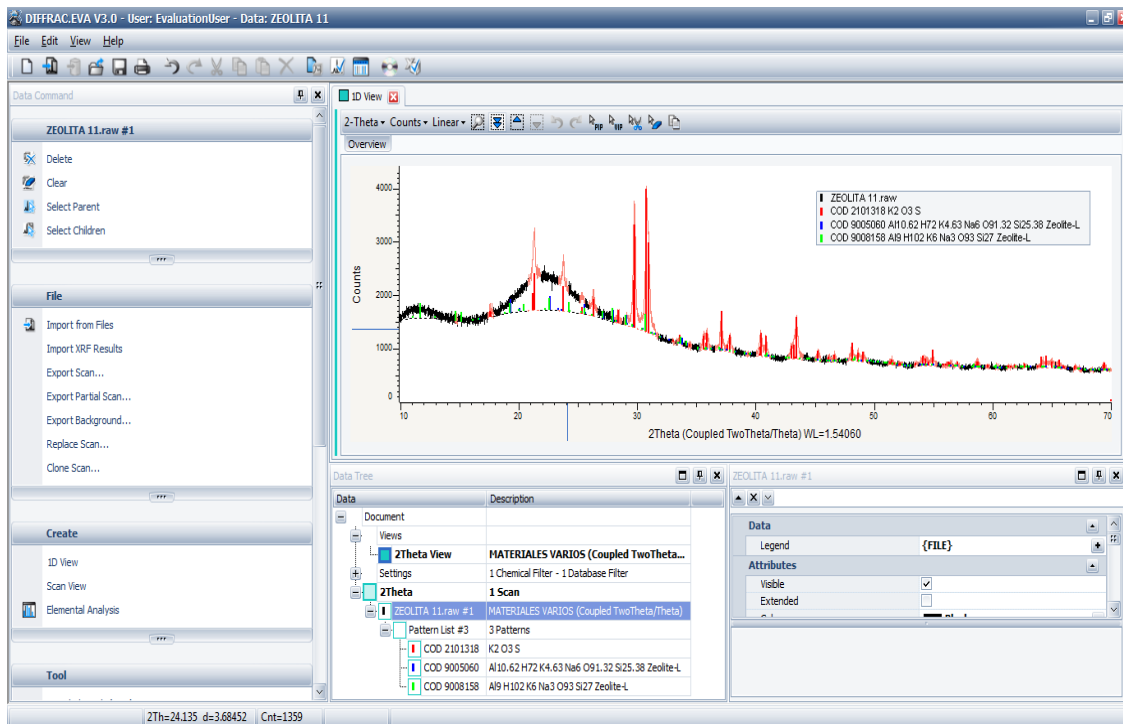
# UNIVERSIDAD DE CUENCA

Los resultados de los difractogramas de las muestras Z10 y Z11 se detallan en las Figuras 91 y 92.



**Figura 91.** Difractograma de la Muestra Z10.

**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.



**Figura 92.** Difractograma de la Muestra Z11.

**Fuente:** Laboratorio de Control de Calidad de Industrias Guapán.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

La muestra Z10, en su difractograma, presenta un ángulo  $2\theta$  de 36,261 grados en su pico más alto y en el difractograma de la Muestra Z11 se observa que el ángulo  $2\theta$  del pico más alto es de 24,135 grados. Con estos datos el producto sintetizado tiene una estructura similar a una Zeolita-L con dos composiciones diferentes.

### 2.3.4 Resumen Análisis y Resultados

En la Tabla 17 se presenta un resumen de los análisis entregados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela Politécnica Nacional (EPN).

En la Tabla 18 se detalla un resumen de los análisis entregados por el Laboratorio de Control de calidad de Cementos Guapán.





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 17.** Resumen de los resultados entregados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.

Código Muestra	Método síntesis	Fuente de Al	Tiempo (min)	Resultados EPN			
				2θ	Zeolita Resultante	Fórmula	Si/A I
<b>A</b>	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	20	5	FAU-K	$Al_{69,8} K_{69,8} O_{384} Si_{122,2}$	1,75
<b>B</b>	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	30	5,1	FAU-K	$Al_{69,8} K_{69,8} O_{384} Si_{122,2}$	1,75
<b>C</b>	Hidrotermal	Al(OH) <sub>3</sub>	30	-	-	-	-
<b>Z</b>	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	120	4,5	FAU-K	$Al_{69,8} K_{69,8} O_{384} Si_{122,2}$	1,75
<b>Z6</b>	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	240	31	ZEOLITA K-M	$Al_2 H_6 K_2 O_{13} \cdot Si_3$	1,5
<b>Z7</b>	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	120	30	ZEOLITA-F (Sr)	$Al_2 H_{12} O_{18} Si_4 Sr$	2
<b>Z8</b>	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	240	20,1	PHI-K	$Al_2 Ca_{0,52} H_2 K_{0,96} O_{13} Si_4$	2
				16,5	ZEOLITA-P1	$Al_6 H_{24} Na_6 O_{44} Si_{10}$	1,67
<b>Z9</b>	Hidrotermal	Al(OH) <sub>3</sub>	360	-	-	-	-

**Fuente:** Las autoras.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 18.** Resumen de los resultados entregados por el Laboratorio de control de calidad de Cementos Guapán.

Código Muestra	Método síntesis	Fuente de Al	Tiempo (min)	Resultados CEMENTOS GUAPÁN				% Cristalinidad
				θ	Zeolita Resultante	Fórmula	Si/Al	
Z	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	120	28,77	SODALITA	$C_2Al_6 N_2Na_{16}O_{24}Si_6$	1	47,4
Z6	Microondas	Al(OH) <sub>3</sub>	240	46,03	ZEOLITA-L	$Al_{10,62}H_{72}K_{4,63}Na_6O_{91,32}Si_{25,38}$ $Al_{6,12}H_{1,08}K_{4,64}O_{89,94}Si_{29,88}Sr_{1,46}$	2,39 4,88	
Z7	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	120	15,47 36,81	SODALITA	$C_2Al_6 N_2Na_{16}O_{24}Si_6$	1	66,1
Z8	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	240	32,03	SODALITA	$C_2Al_6 N_2Na_{16}O_{24}Si_6$	1	48,8
Z9	Hidrotermal	Al(OH) <sub>3</sub>	360	21,71 36,95	SODALITA	$C_2Al_6 N_2Na_{16}O_{24}Si_6$	1	48,5
Z10	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	120	36,26	ZEOLITA-L	$Al_{10,62}H_{72}K_{4,63}Na_6O_{91,32}Si_{25,38}$ $Al_9H_{102}K_6Na_3O_{93}Si_{27}$	2,39 3	
Z11	Microondas	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	60	24.14	ZEOLITA-L	$Al_{10,62}H_{72}K_{4,63}Na_6O_{91,32}Si_{25,38}$ $Al_9H_{102}K_6Na_3O_{93}Si_{27}$	2,39 3	

**Fuente:** Las autoras.

Como puede observarse en las tablas expuestas, hay una diferencia de los resultados entregados por el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela Politécnica Nacional con los del Laboratorio de Control de calidad de Cementos Guapán; esta diferenciase se debe, posiblemente, a que cada uno de ellos posee distintas bases de datos de patrones de zeolitas.

Una discrepancia notoria se observa en los resultados dados para la muestra tratada hidrotermalmente, Z9. El difractograma entregado por la EPN indica la ausencia de zeolita sintética, mientras que el resultado entregado por Cementos Guapán señala la presencia de zeolita Sodalita. Probablemente se debe a que el difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional no posee una alta capacidad de resolución como es el caso del equipo de Cementos Guapán, ya que es de última generación.

Los análisis de los ensayos realizados hidrotermalmente demuestran que, si se emplea un tiempo de cristalización de 30 minutos (Muestra C), no es posible sintetizar una zeolita. Sin embargo, si el tiempo se prolonga a 6 horas (Muestra Z9), la síntesis se lleva a cabo. Esto no ocurre al emplear microondas, ya que desde los 20 minutos de cristalización se logró sintetizar Faujasita.

Para un análisis más detallado de la influencia del tiempo de cristalización en el tipo de zeolita sintetizada, es necesario hacer un mayor número de pruebas que permitan analizar este comportamiento.

Analizando los resultados de las muestras Z7, Z8 y Z9 se observa que el tiempo de reacción es inversamente proporcional al porcentaje de cristalización en la zeolita sintetizada.

Los resultados obtenidos no permiten realizar una evaluación más profunda sobre las razones por las que en cada ensayo se obtuvieron diferentes clases de zeolitas.

Esta investigación permitió la síntesis de seis diferentes clases de zeolitas, las que se presentan a continuación:



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Sodalita
- Zeolita – L
- Zeolita K – M
- Philipsita
- Faujasita
- Zeolita – F
- Zeolita P1

Estas zeolitas son de gran importancia en el campo industrial. Son ampliamente empleados como catalizadores, ablandadores de agua, intercambiadores iónicos, absorbentes, deshidratantes, entre otras aplicaciones.

En las zeolitas resultantes se observan elementos que no forman parte de la composición de los reactivos empleados durante la síntesis, esto se debe a impurezas presentes en los mismos.

### **2.4 Comportamiento térmico del equipo**

Se realizó una evaluación sobre el calentamiento general del equipo mientras se produce la síntesis. Estos datos nos proporcionan información sobre la velocidad con la que el equipo diseñado calienta los reactivos dentro del reactor.

Los datos considerados para el control se tomaron durante la síntesis de la muestra Z8, mismos que se indican en la Tabla 19. Su respectiva curva de temperatura se detalla en la Figura 93.

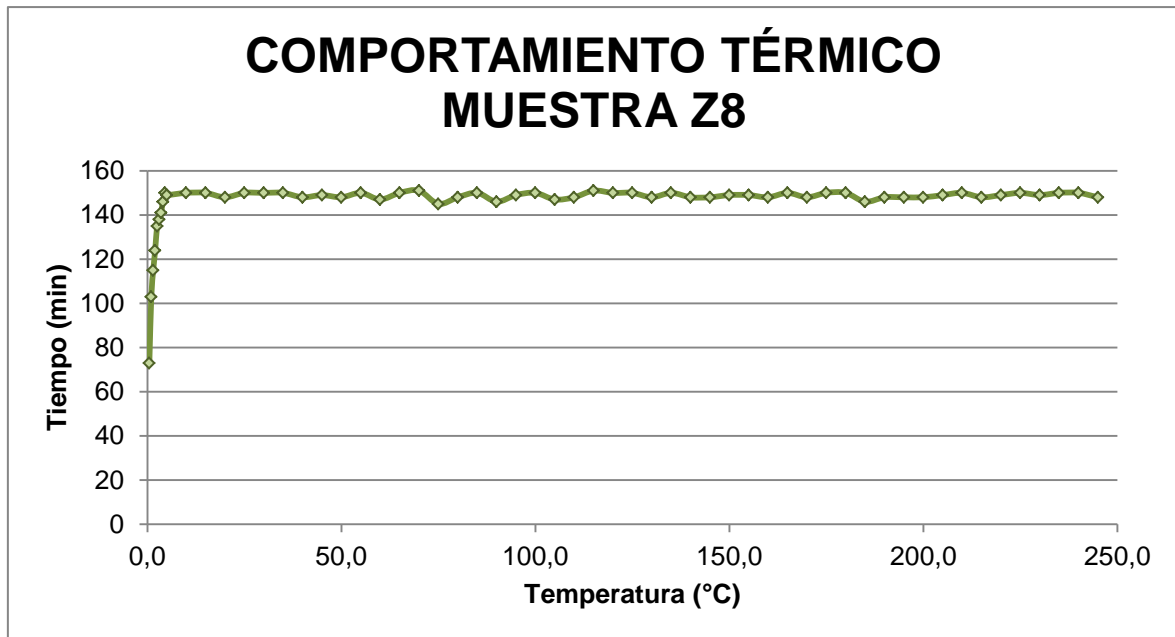


## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Tabla 19.** Datos tomados durante la síntesis de la Muestra Z8.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
0.5	73	60	147	160	148
1.0	103	65	150	165	150
1.5	115	70	151	170	148
2.0	124	75	145	175	150
2.5	135	80	148	180	150
3.0	138	85	150	185	146
3.5	141	90	146	190	148
4.0	146	95	149	195	148
4.5	150	100	150	200	148
5.0	149	105	147	205	149
10	150	110	148	210	150
15	150	115	151	215	148
20	148	120	150	220	149
25	150	125	150	225	150
30	150	130	148	230	149
35	150	135	150	235	150
40	148	140	148	240	150
45	149	145	148	245	148
50	148	150	149		
55	150	155	149		

**Fuente:** Las autoras.



**Figura 93.** Comportamiento térmico del equipo  
**Fuente:** Las autoras

Como se observa en la figura, una vez alcanzada la temperatura establecida para la reacción (150°C) ésta tuvo variaciones entre +1 y -2°C durante el tiempo de cristalización (240 minutos), lo cual demuestra que el sistema de control que posee este equipo es bastante preciso.

Se determinó que la velocidad con la que el equipo se calienta (gradiente de temperatura) es el siguiente:

$$m = \frac{X_2 - X_1}{Y_2 - Y_1}$$

$$m = \frac{150 - 73}{4,5 - 0,5}$$

$$m = 19,3 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$

Este gradiente nos indica que el equipo es capaz de calentarse con gran rapidez en comparación con un sistema hidrotermal como es el caso de otros



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

dispositivos que tardan alrededor de media hora en estabilizarse y alcanzar la temperatura requerida.

Es importante recalcar que un calentamiento rápido del gel de síntesis produce un ahorro de tiempo y por ende un ahorro económico significativo.

### **CAPÍTULO 3: CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES**





### 3.1 CONCLUSIONES

Mediante la presente investigación, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se consiguió la construcción del reactor químico, empleando recursos existentes en nuestro medio.
- El equipo construido cumplió con el objetivo de sintetizar zeolita, obteniendo como resultado la formación de siete clases de zeolita.
- El sistema de control de la temperatura del equipo presentó gran precisión, presentando variaciones entre  $+1^{\circ}\text{C}$  y  $-2^{\circ}\text{C}$ .
- El teflón como material para la construcción del reactor presenta condiciones sumamente favorables. Sin embargo, al tener un coeficiente de fricción muy bajo genera inconvenientes al momento de enroscar dos secciones del mismo.
- El uso de microondas como sistema de calentamiento para la síntesis reduce considerablemente el tiempo que toma a los reactivos cristalizar y formar una zeolita, siendo este ahorro de alrededor del 90%.
- Hay más presencia de zeolita en los difractogramas donde se empleó como fuente de aluminio sulfato de aluminio que en los que se utilizó hidróxido de aluminio.
- El tiempo de envejecimiento influyó en la clase de zeolita obtenida.
- La clase de zeolita sintetizada no tiene relación directa con el tiempo de reacción.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- La temperatura empleada para los procesos de síntesis resultó favorable para la obtención de zeolitas sintéticas.
- Se obtuvieron bajos porcentajes de cristalinidad debido a que no se adicionó cristales semillas en el proceso de síntesis.
- Desde el punto de vista de las industrias cementera, las zeolitas sintéticas obtenidas presentan una actividad puzolánica alta, pudiendo reemplazar la puzolana empleada actualmente en la elaboración del cemento.



### **3.2 RECOMENDACIONES**

1. Para obtener mejores rendimiento en la síntesis de zeolita es recomendable el uso de cristales semilla.
2. Los reactivos empleados deben poseer la mayor pureza posible para evitar la presencia de trazas en la zeolita resultante.
3. Se deben realizar un mayor número de ensayos empleando diferentes tiempos, temperaturas y composiciones de los geles preparados inicialmente, para evaluar los efectos de los mismos sobre la síntesis.
4. Se debe mantener la hermeticidad del reactor para evitar una combustión indeseada.
5. Se recomienda colocar un sistema de agitación constante dentro del reactor para mantener la homogeneidad del gel de síntesis.
6. La preparación de las muestra para los ensayos se debe hacer dentro de una campana de extracción o en ambientes abiertos para evitar la intoxicación por inhalación de vapores generados en la misma.
7. Los análisis de difracción de rayos X se debe realizar en un equipo que presente alta fiabilidad.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (IZA-SC), S. C. (1978). *Database of Zeolite Structure*. Obtenido de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find)
- (IZA-SC), S. C. (1978). *Database of Zeolite Structures*. Obtenido de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=KFI&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=KFI&-find)
- (IZA-SC), S. C. (1978). *Database of Zeolite Structures*. Obtenido de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&STC=MOR&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&STC=MOR&-find)
- (IZA-SC), S. C. (1978). *Database of Zeolites Structures*. Obtenido de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=LTL&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=LTL&-find)
- (IZA-SC), S. C. (07 de Enero de 2007). *Database of Zeolites Structures*. Recuperado el Julio de 2013, de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=LTA&-find](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=LTA&-find)
- (IZA-SC), S. C. (2008). *Database of Zeolite Structures*. Obtenido de [http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Help\\_Str.htm](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Help_Str.htm)
- Aqua Mil Factory. (2008). *Propiedades de Purificación de Zeolita Infraroja*. Obregon Plaza.
- ASDN, A. (2007). *ASDN.NET*. Recuperado el Octubre de 2013, de <http://www.asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (Edits.). (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Baerlocher, C., McCuske, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types* (6th Edition ed., Vol. Sixth edition). The Netherlands, UK: Elsevier B.V.
- Barbaise, T., Bessiere, J., & Walcarius, A. (20 de Marzo de 1997). Factors affecting the analytical applications of zeolite-modified electrodes Preconcentration of electroactive species. (Elsevier, Ed.) *Analytica Chimica Acta*, 340(1), 299.
- Bell, R. (Mayo de 2001). *British Zeolite Association*. Obtenido de <http://www.bza.org/zeolites.html>
- Bosch, P., & Schifter, I. (1997). *Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa (ILCE)*. Obtenido de [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec\\_4.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_4.html)
- Clarke, C. (1980). Zeolites: Take off for the Tuff Guys. En *Industrial Minerals* (págs. 21-32).
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials* (Segunda ed.). Canadá: Wiley.
- Curi, A., Granda, W. J., Lima, H. M., & Sousa, W. T. (2006). *Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros*. Recuperado el 30 de Enero de 2013, de Información Tecnológica: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-07642006000600017&lng=es&tlng=pt](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642006000600017&lng=es&tlng=pt). 10.4067/S0718-07642006000600017.
- Delgado Valverde, F. (2010). *Síntesis de Zeolita "Y" Mediante el método de Silanización de Núcleos*. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Durán Segovia, A. (1996). *Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas acetona/n-butanol en hidrocarburos* (Vol. 44). La Mancha-Murcia, Murcia, España: Compobell, S. L. Murcia.
- Flanigen, E. M. (1991). Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. En S. i. Catalysis, & E. F. H. van Bekkum (Ed.), *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Vol. 58, pág. 754). Elsevier B.V.:
- Gilarranz Redondo, M. Á. (2002). *Intercambio Iónico*. Universidad Autónoma de Madrid, Área de Ingeniería Química, Madrid. Obtenido de [http://www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgilarra/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf)
- Giuseppe, G. P. (2000). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV.
- Granada, M., Pérez Cordoves, A. I., & Díaz García, M. E. (2006). Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 25, No. 1., 92.
- Guisnet, M., & Gilson, J. P. (2002). *Zeolites for Cleaner Technologies*. Imperial College Press.
- Gutiérrez, M. (2008). *Zeolitas Características y Propiedades, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*. México.
- Hidalgo, J. R. (Agosto de 2011). *Revista digital Innovación y Experiencias*. Recuperado el 20 de Enero de 2013, de <http://www.csi-f.es>
- Instituto de Tecnología Química, c. m. (2011). *Universitat Politècnica de València*. Obtenido de <http://poliscience.blogs.upv.es/2011/12/29/una-investigacion-liderada-por-el-instituto-de-tecnologia-quimica-upv-csic->



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

entre-los-diez-hitos-cientificos-de-2011-segun-  
%E2%80%9Cscience%E2%80%9D/

Instituto de Tecnología Química, U. P. (26 de 08 de 2011). *Noticiero Diario*.  
Obtenido de <http://noticierodiario.com.ar/una-nueva-tecnica-sintetiza-un-mineral-para-crear-combustibles-mas-limpios/>

Jiexiang, G. y. (1993). *The application of natural zeolite in China*. Proceeding Intern, Congress Applied Mineralogy, Fremantle, Australia.

Jorda, D. J. (2011). Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. *Science*, 1063.

Langmi, H. W., & McGrady, G. S. (2006). *Non-hydride systems of the main group elements*. University of New Brunswick, Department of Chemistry. Canadá: Fredericton.

Martínez García, J. (2002). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Informe Interno, Universidad de Alicante, España, Departamento de Química Inorgánica.

Meredith, R. R. (1998). *Engineers' handbook of industrial microwave heating* (Nr. 25 ed.). IET.

Morante Carballo, F. E. (2004). *Las Zeolitas de la Costa del Ecuador*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid, Madrid.

NATO, A. S. (1983). *Zeolites; Science and Technology*. (F. R. Ribeiro, Ed.) Alcabideche, Portugal: Kluwer Academic Publishers.

Peral Yuste, Á. (2009). *Biblioteca Universidad Rey Juan Carlos*. Obtenido de <http://ciencia.urjc.es/handle/10115/5225>



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Price, P. G. (2001). *TU Chemical Engineering*. Obtenido de <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/>
- Robson, H. (2001). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Amsterdam: Elsevier Science B. V.
- Satokawa, S., & Itabashi, K. (1997). *Crystallization of single phase (K, Na)-clinoptilolite* (Primera ed., Vol. 8). Amsterdam, Holanda: Elsevier.
- Smart, L. E., & Moore, E. A. (2005). *Solid State Chemistry: An Introduction* (Vol. Tercero). Taylor & Francis.
- Universidad de Buenos Aires. (s.f.). *Departamento de Ciencias Geológicas, UBA*. Obtenido de Facultad de Ciencias Exactas y Naturales: <http://zeolitas.gl.fcen.uba.ar/main.htm>
- University Zlatarov, A. P. (2009). Synthetic Zeolites: Structure, Clasification, Current trends In . *nternational Science conference "Economics and Society development on the Base of Knowledge"SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN , 5.*
- Villavicencio, C., Molina, A., & Fernández, L. (Septiembre de 2009). Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 24(3), 107.*
- Weitkamp, J., & Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*. Berlin, Germany: Springer\_Verlag.
- Weitkamp, J., & Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Softcover.
- Wygart, R., Rav, G. S., & Cormier, W. E. (31 de Julio de 2000). *Patente n° US6414071 B1.*





# UNIVERSIDAD DE CUENCA

## APÉNDICE



**Apéndice A: Cálculos**

*A.1: Cálculos de cantidades de reactivo.*

Datos de pesos moleculares requeridos para los diferentes cálculos:

<b>Nombre</b>	<b>Peso Molecular (<i>g/mol</i>)</b>
<i>Al</i>	26.98
<i>O</i>	16
<i>Si</i>	28.09
<i>H</i>	1
<i>K</i>	39.1
<i>Na</i>	23
<i>Al(OH)<sub>3</sub></i>	77.98
<i>SiO<sub>2</sub></i>	60.09
<i>KOH</i>	56.1
<i>H<sub>2</sub>O</i>	18
<i>K<sub>2</sub>O</i>	94.2
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	101.96
<i>NaOH</i>	40

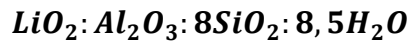
A continuación se detallan los cálculos de valores de reactivo partiendo de los estudios realizados por los diferentes investigadores indicados en el Apartado 1.3, Capítulo I.



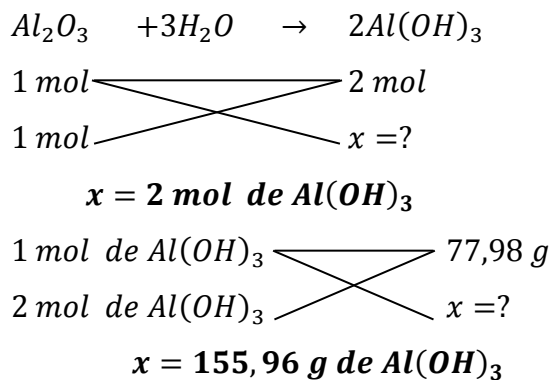
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### ➤ Ames

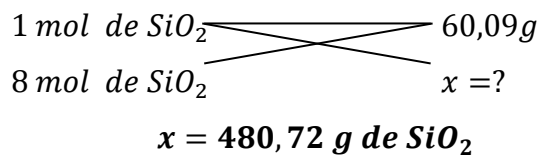
Parte de la siguiente composición molar:



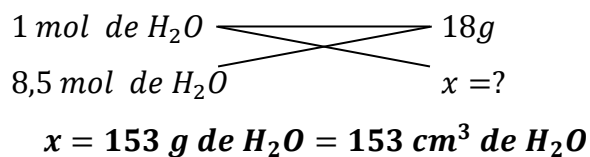
- Cálculo del número de gramos de hidróxido de aluminio:



- Cálculo del número de gramos de óxido de silicio:

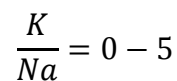


- Cálculo del número de centímetros cúbicos de agua:



### ➤ Hawking

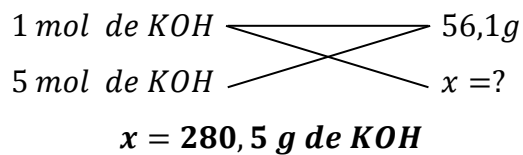
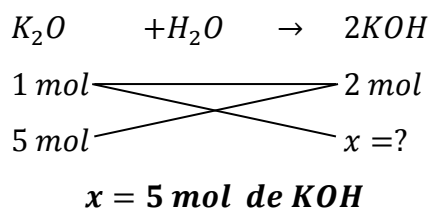
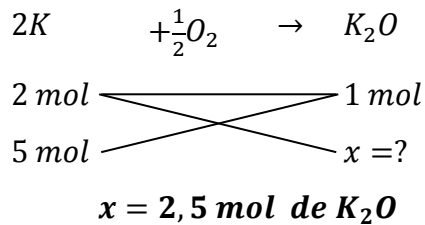
Parte de la siguiente relación molar:





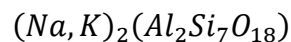
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Cálculo del número de gramos de hidróxido de potasio para el límite superior de la relación molar  $K/Na = 5$ .

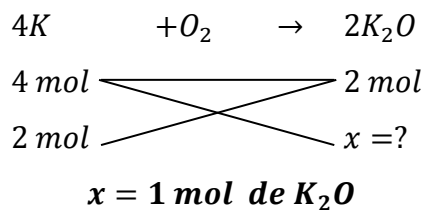


### ➤ Goto

Parte de la siguiente composición molar:

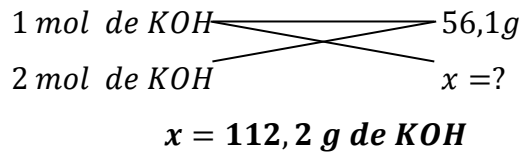
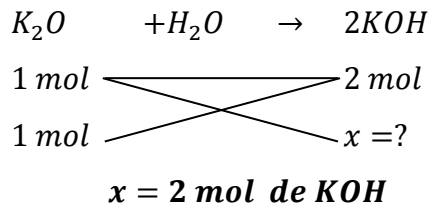


- Cálculo del número de gramos de hidróxido de potasio:

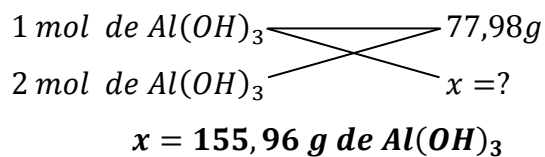
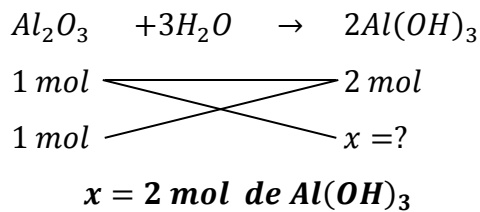
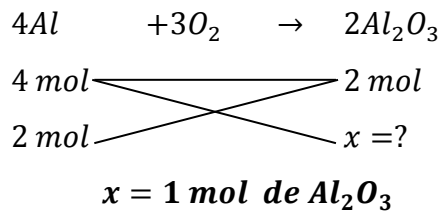




## UNIVERSIDAD DE CUENCA



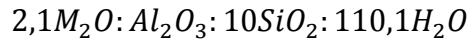
- Cálculo del número de gramos de hidróxido de aluminio:



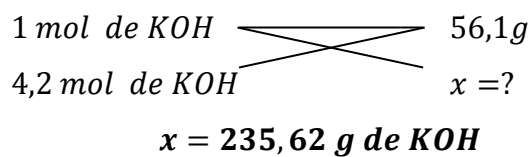
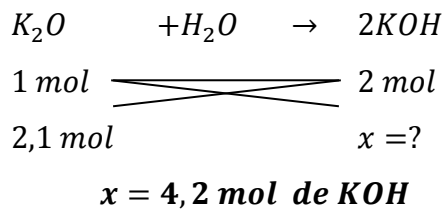


➤ **Chi y Sand's**

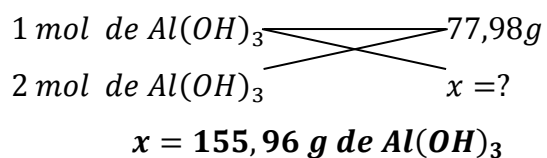
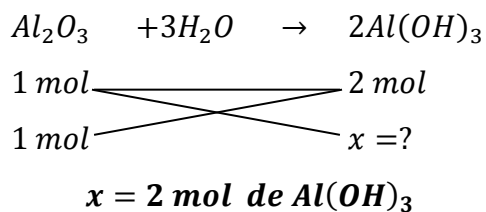
Parte de la siguiente composición molar:



- Cálculo del número de gramos de hidróxido de potasio:



- Cálculo del número de gramos de hidróxido de aluminio:





## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Cálculo del número de gramos de óxido de silicio:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de SiO}_2 \quad \swarrow \quad \searrow \quad 60,09g \\ 10 \text{ mol de SiO}_2 \quad \nwarrow \quad \nearrow \quad x = ? \\ x = 600,9 \text{ g de SiO}_2 \end{array}$$

- Cálculo del número de centímetros cúbicos de agua:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} \quad \swarrow \quad \searrow \quad 18g \\ 110,1 \text{ mol de H}_2\text{O} \quad \nwarrow \quad \nearrow \quad x = ? \\ x = 1981,8 \text{ g de H}_2\text{O} \\ = 1981,8 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{O} \end{array}$$

### ➤ Satokawa

Parte de la siguiente relación molar:

$$\frac{Si}{Al} = 5,5$$

$$\frac{K}{Na + K} = 0,5$$

- Cálculo del número de gramos de hidróxido de potasio:

De la relación:

$$\frac{K}{Na + K} = 0,5$$

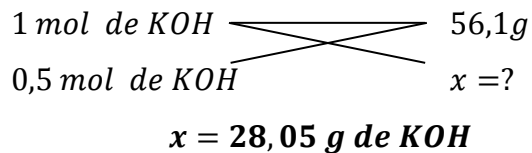
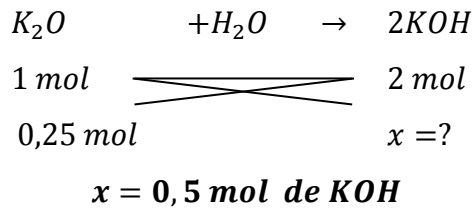
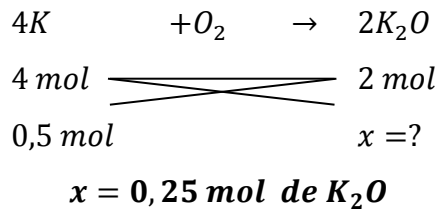
Despejamos el  $K$ :

$$K = 0,5Na + 0,5K$$

$$0,5 = 0,5Na$$



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

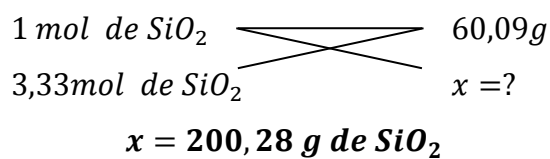
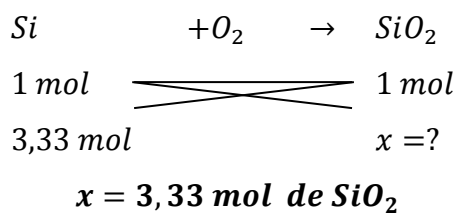


- Cálculo del número de gramos de óxido de silicio:

De la relación:

$$\frac{Si}{Al} = 5,5$$

Con  $Si = 5,5$  calculamos:







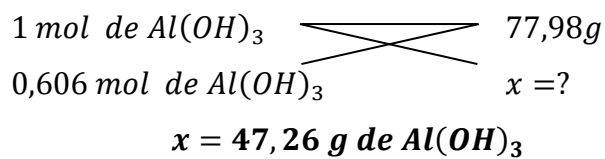
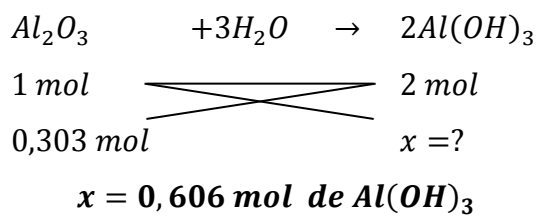
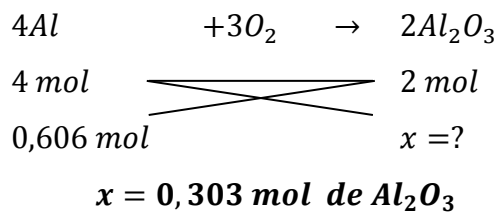
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Cálculo del número de gramos de óxido de silicio:

De la relación:

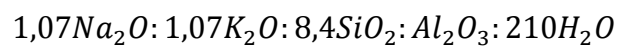
$$\frac{Si}{Al} = 5,5$$

Con  $Al = 0,606$  calculamos:



### ➤ Williams

Parte de la siguiente composición molar:

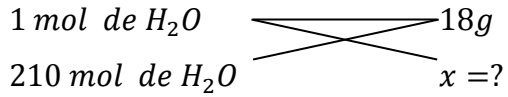






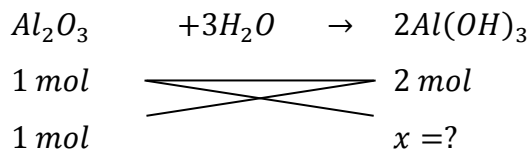
## UNIVERSIDAD DE CUENCA

- Cálculo del número de centímetros cúbicos de agua:

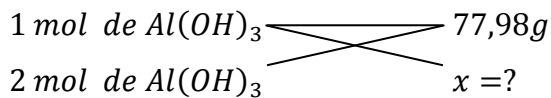


$$x = 3780 \text{ g de } H_2O = 3780 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2O$$

- Cálculo del número de gramos de óxido de aluminio:



$$x = 2 \text{ mol de } Al(OH)_3$$



$$x = 155,96 \text{ g de } Al(OH)_3$$

### ➤ Zhao et al

Parte de la siguiente relación molar:

$$\frac{Si}{Al} = 3 - 5$$

Haciendo variaciones de mol en mol, se tiene:

$$\frac{Si}{Al} = 3 \quad \begin{cases} Si = 3 \\ Al = 1 \end{cases}$$

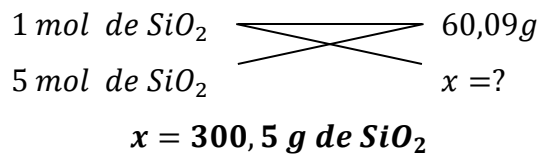
$$\frac{Si}{Al} = 4 \quad \begin{cases} Si = 4 \\ Al = 1 \end{cases}$$

$$\frac{Si}{Al} = 5 \quad \begin{cases} Si = 5 \\ Al = 1 \end{cases}$$



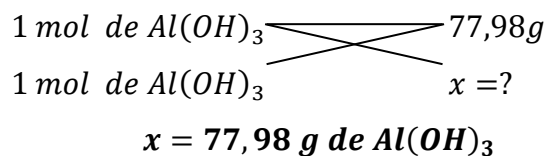
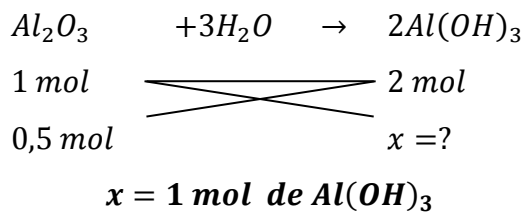
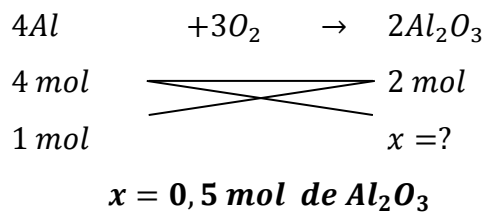


## UNIVERSIDAD DE CUENCA



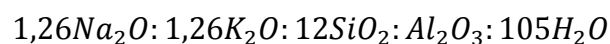
- Cálculo del número de gramos de hidróxido de aluminio:

Con  $Al = 1$  calculamos:



### ➤ Tanal-A

Parte de la siguiente composición molar:







## UNIVERSIDAD DE CUENCA

### Apéndice B: Tablas

**Tabla B1.** Pruebas de funcionamiento del equipo y del reactor.

PRUEBA	AGUA (cc)	KOH (g)	Al(OH) <sub>3</sub> (g)	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (g)	LUDOX (cc)	TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)
1	20	-	-	-	-	3	30
2	20	-	-	-	-	3	50
3	20	-	-	-	-	3	80
4	20	-	-	-	-	5	50
5	20	-	-	-	-	5	80
6	-	-	-	-	20	2	50
7	-	-	-	-	20	2	100
8	-	-	-	-	20	3	30
9	-	-	-	-	20	3	50
10	-	-	-	-	20	3	80
11	-	-	-	-	20	3	100
12	-	-	-	-	20	3	120
13	-	-	-	-	20	3	150
14	-	-	-	-	20	10	100
15	-	-	-	-	20	10	120
16	-	-	-	-	20	10	150
17	-	-	-	-	20	30	150
18	-	-	-	-	20	30	150
19	-	-	-	-	20	30	150
20	-	-	-	-	20	60	150
21	-	-	-	-	20	60	150
22	-	-	-	-	20	60	150
23	-	-	-	-	20	90	150
24	-	-	-	-	20	90	150
25	-	-	-	-	20	90	150

**Tabla B2.** Composiciones de estudios conforme a varios autores.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

Mecanismo	RELACIONES MOLARES	Zeolita (% peso)	Tiempo (días)	Temp (°C)	Presión
Ames 1963			2 - 5	250 - 300	Autógena
Hawkins et al	$3:2 \frac{K}{Na}$ a $2:3 \frac{K}{Na}$		7 - 12	145	1kbar
Goto	$(Na, K)_2 (Al_2 Si_7 O_{18})$			200	
Chi and Sand's	$2.1M_2O: Al_2O_3: 10SiO_2: 110.1H_2O$		120 - 195		
Satokawa and Itabashi	$\frac{Si}{Al} = 5.5$ $\frac{Na + K}{Si} = 0.3$  $\frac{K}{Na + K} = 0.5$		0,06	150	
Williams	$1.07 Na_2O : 1.07 K_2O$ $: 8.4SiO_2: Al_2O_3: 210 H_2O$		14	150 - 175	Autógena
Zhao et al	$\frac{Si}{Al} = 3 - 5$	10	7 - 8		
Vaughan					
Tanal-a	$1.26 Na_2O : 1.26 K_2O$ $: 12 SiO_2: Al_2O_3: 105 H_2O$	5	14	140	

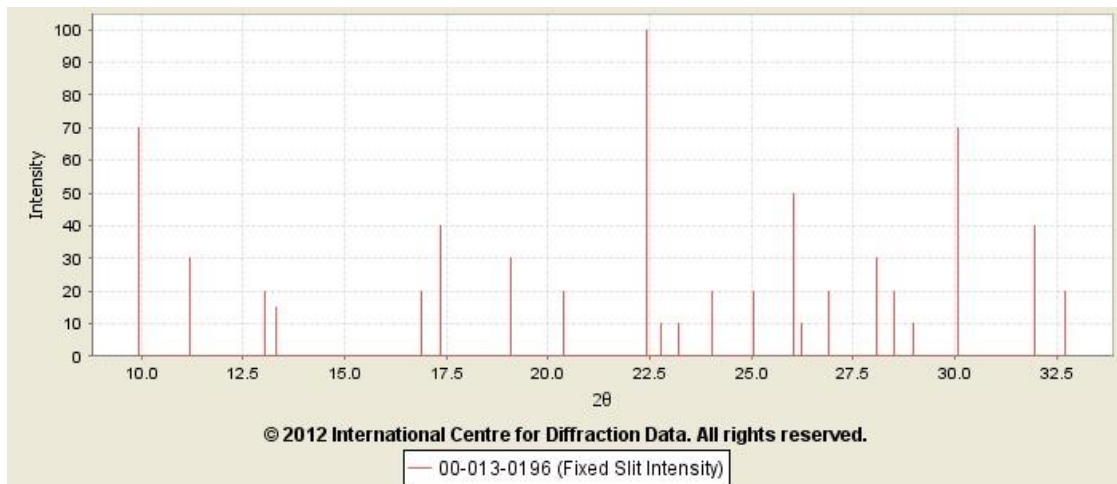




# UNIVERSIDAD DE CUENCA

## Apéndice C: Difractogramas, Patrones

**Figura C1.** Patrón de Difracción Referencial de la Zeolita Heulandita de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.

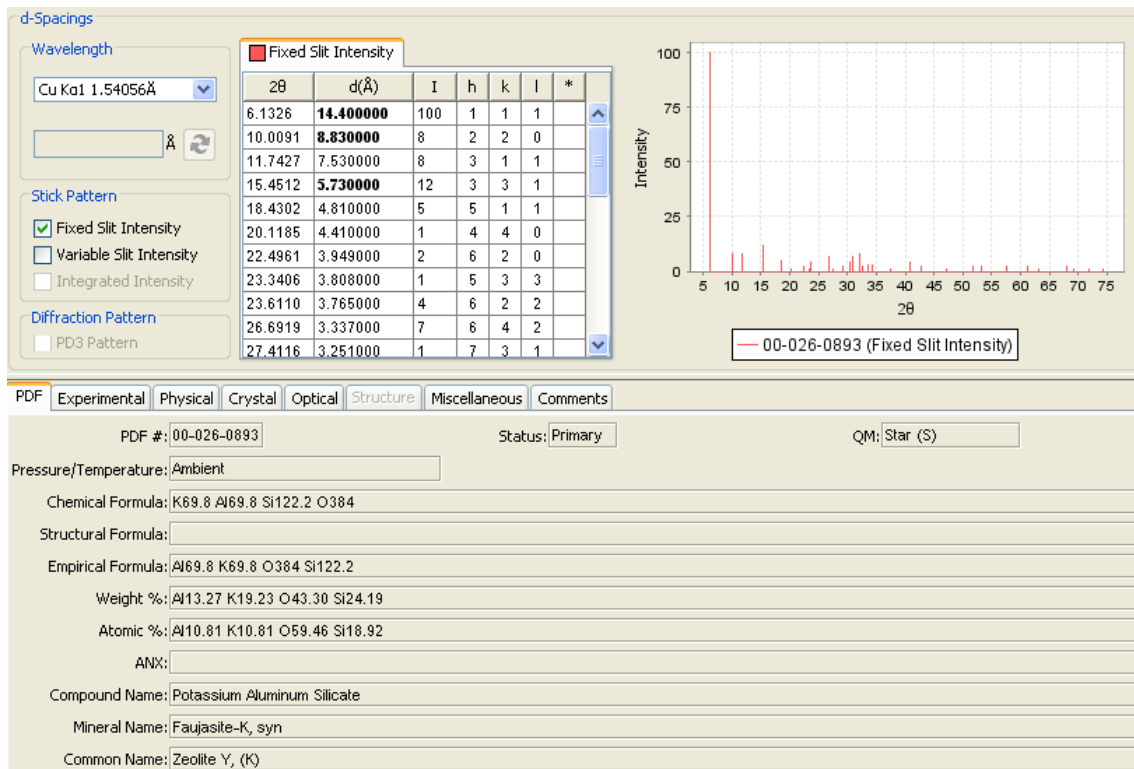


**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



## UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Figura C2.** Patrón de Faujasita-K de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.

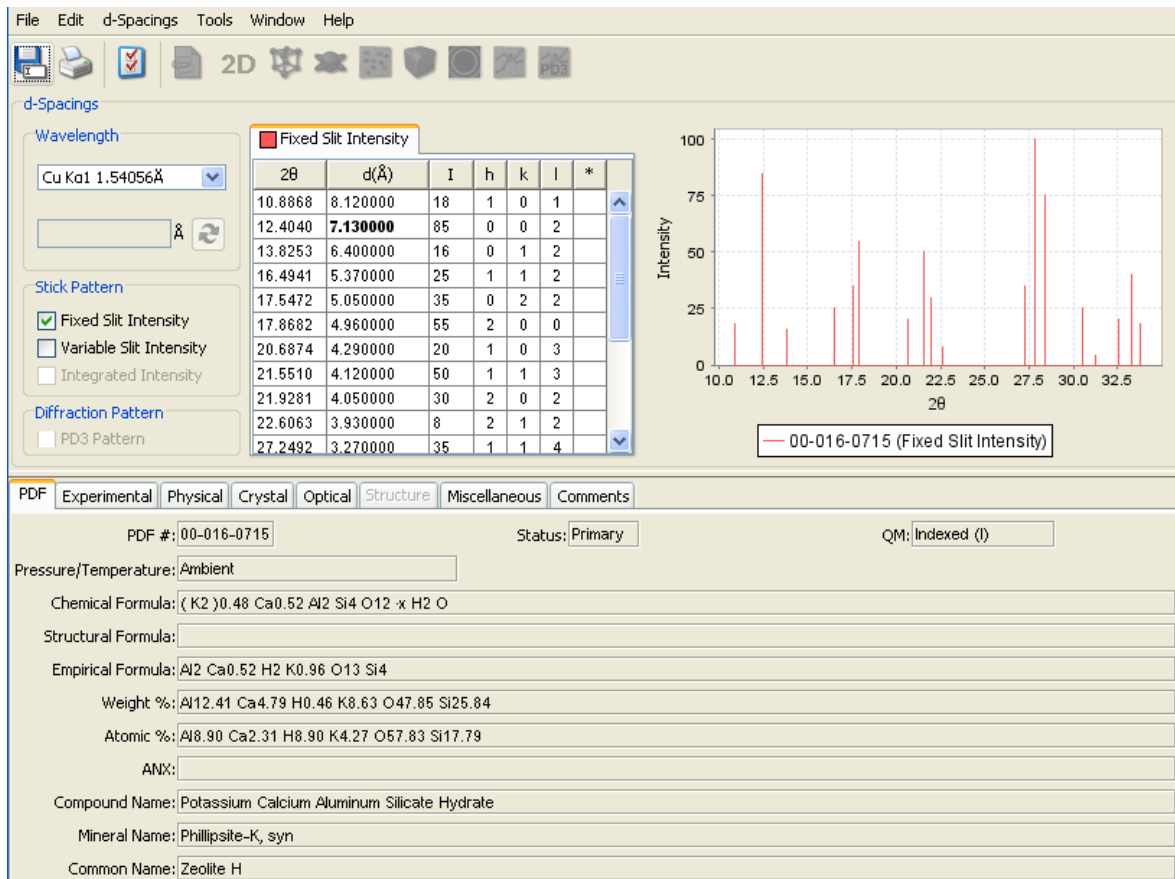


**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



# UNIVERSIDAD DE CUENCA

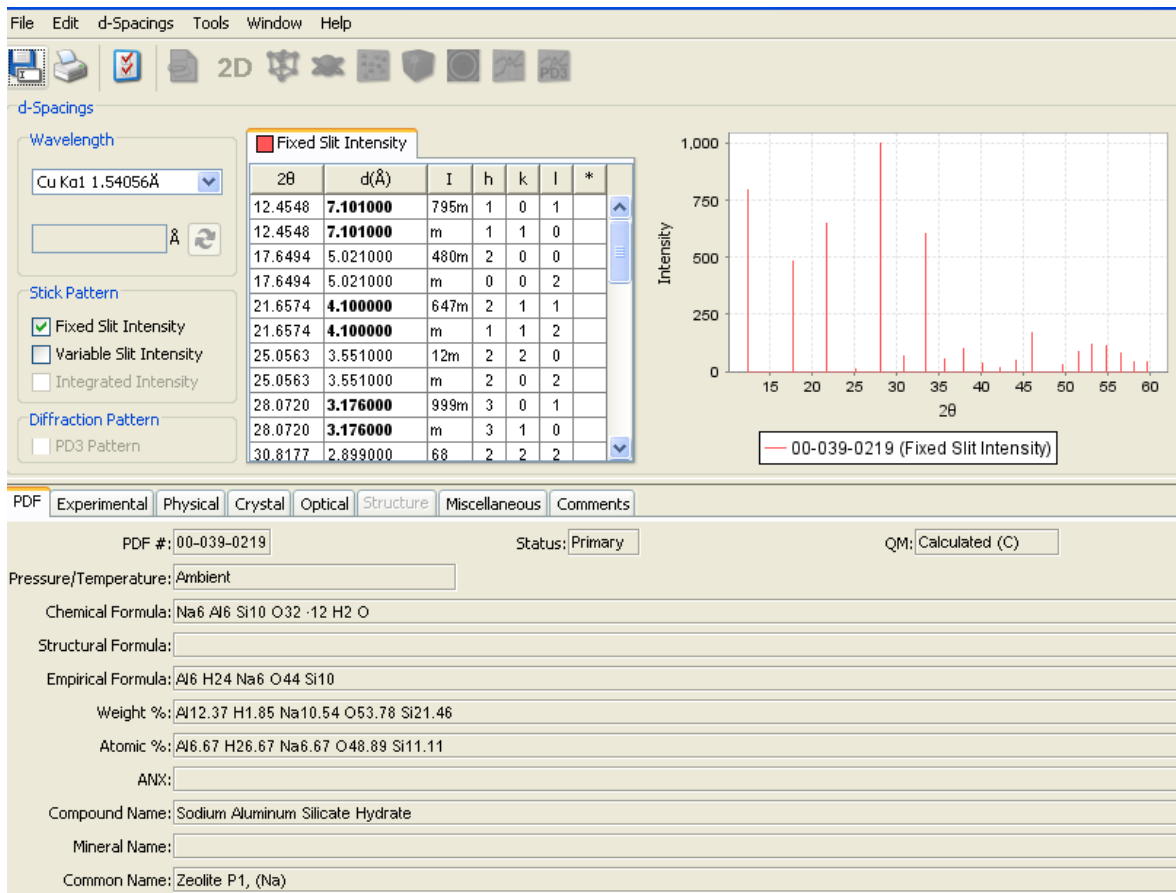
**Figura C3.** Patrón de Philipsita-K de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.



**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



**Figura C4.** Patrón de Zeolita-P1 de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.

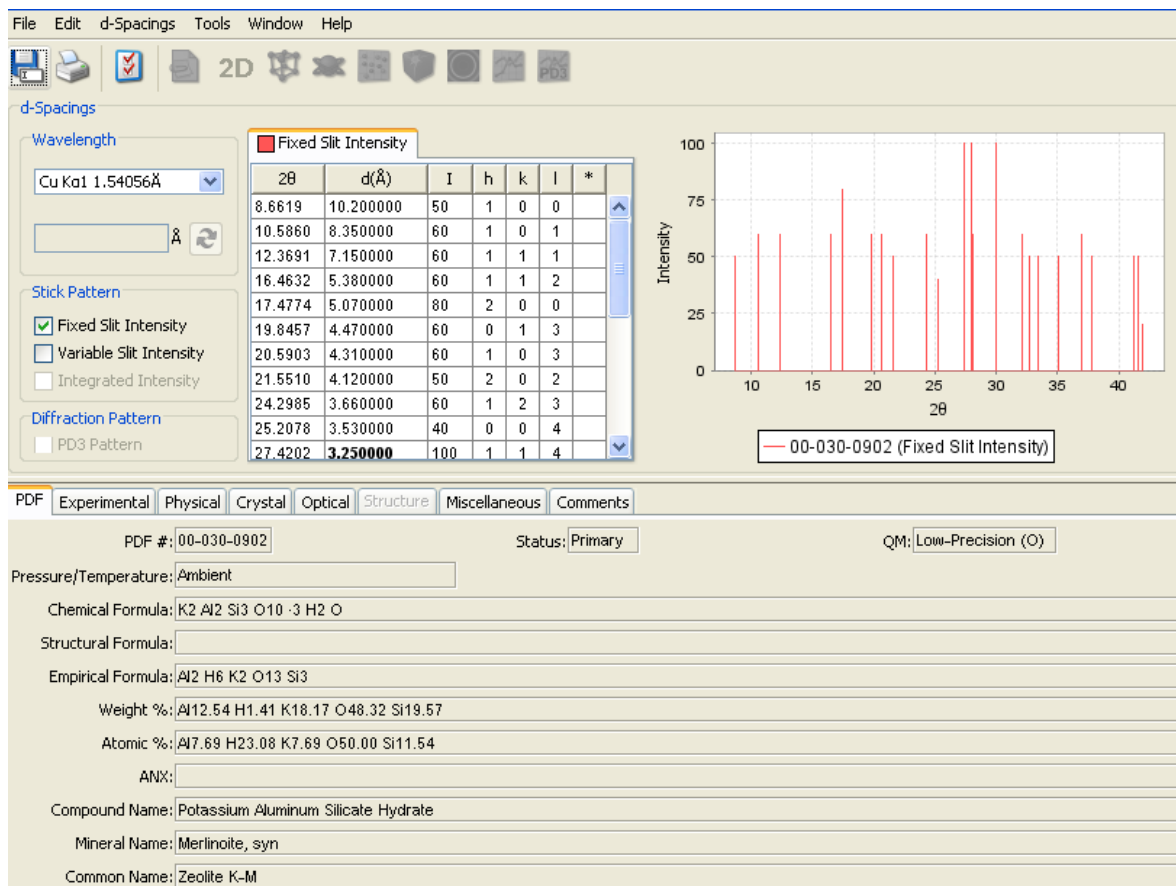


**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



# UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Figura C5.** Patrón de Zeolita K-M de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.

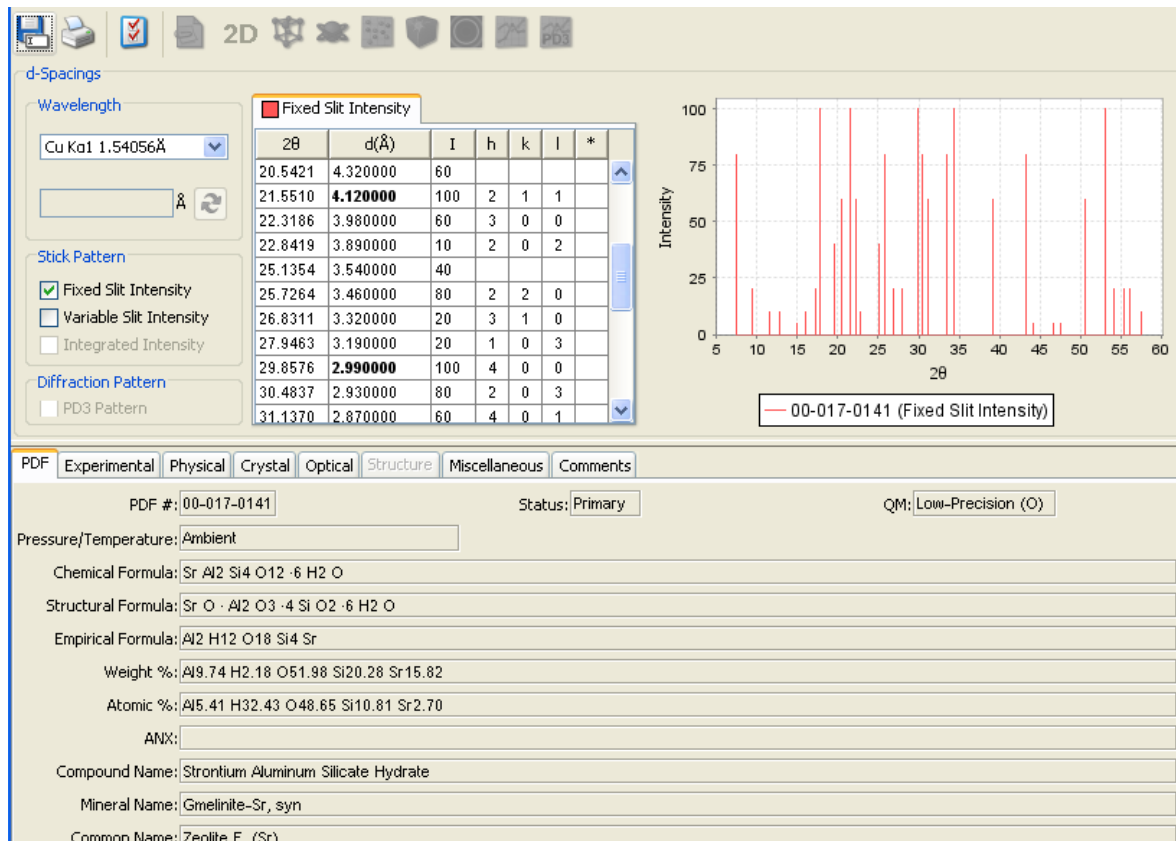


**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.



# UNIVERSIDAD DE CUENCA

**Figura C6.** Patrón de Zeolita-F (Sr) de la base de datos del difractómetro de la Escuela Politécnica Nacional.



**Fuente:** Laboratorio de Difracción de Rayos X de la EPN.