



Síntesis de zeolita tipo A amónica para la
absorción de dióxido de carbono
*Synthesis of ammonium zeolite
A for carbon dioxide absorption*

JAVIER PARADA¹

Advance Laboratorios (Filial Panamá)

ROSA M. RODRÍGUEZ²

rrodriguez@unimet.edu.ve

Departamento de Química

Universidad Metropolitana

JUAN LUJANO³

ALDEA Servicios Integrales C.A.

(Caracas)

Recibido: 21/01/2016

Aceptado: 01/03/2016

Resumen

El presente trabajo tiene como principal objetivo establecer la capacidad de captura de dióxido de carbono de la zeolita tipo A amónica sintetizada a partir de residuos industriales.

Se determina el contenido de aluminio reactivo presente en latas de refresco y cerveza para la obtención de aluminato de sodio. Se selecciona una fuente de sílice de entre residuos finos de arena, vidrio comercial desechado y

¹ Ingeniero Químico, trabaja actualmente como Asesor Comercial en Advance Laboratorios (sección Panamá).

² Químico, trabaja en el Dpto de Química en la Universidad Metropolitana. Area de trabajo: Materiales.

³ Técnico Químico, trabaja actualmente como asesor de investigación en ALDEA siCA en Caracas.



cáscaras de cebada, siendo esta última la fuente más conveniente para la obtención de silicato de sodio. Las soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio obtenidas a partir de desechos industriales o de latas de desperdicio, mezcladas en las proporciones adecuadas, son utilizadas para producir un gel reactante que dará lugar a la posterior generación de zeolita tipo A. Con respecto a la capacidad de captura o absorción de dióxido de carbono, se determina que la zeolita tipo A intercambiada con amonio, con cierto grado de humedad en su composición, presenta un cierto desempeño para la captura de CO₂ y es comparable con la capacidad de fijación de otros absorbentes, lo cual aunado al bajo costo que representa su preparación, constituye un material interesante para la captura de CO₂ directamente de la atmósfera

Palabras clave: zeolita, CO₂, aluminio, sílice.

Abstract

This paper's main objective is to establish the ability to capture carbon dioxide from the ammonium type zeolite synthesized from industrial waste.

Reactive aluminum content present in beer and soda cans to obtain sodium aluminate is determined. A source of silica fine debris from sand cast commercial glass and barley husks is selected, the latter being more suitable for obtaining sodium silicate source. Solutions of sodium silicate and sodium aluminate obtained from industrial wastes or waste cans, mixed in the right proportions, are used to produce a gel reactant, which will result in the generation of zeolite A. As the ability to capture or absorb carbon dioxide, it is determined that the type zeolite exchanged with ammonium, with some moisture in its composition, it has a certain performance for CO₂ capture and is comparable to the binding capacity other absorbent, which coupled with the low cost that represents its preparation, is an interesting place to capture CO₂ directly from the atmosphere materials

Key words: zeolite, CO₂, aluminum, silica.

Introducción

En la actualidad, uno de los principales problemas medioambientales es la alta concentración de CO₂ en la atmósfera debido al gran consumo



mundial de energía basada en hidrocarburos fósiles y a la baja eficiencia de los sistemas de aprovechamiento de energía en general. Este exceso de CO_2 ha impulsado un interés en removerlo directamente de emanaciones industriales, como las de una planta termoeléctrica, de cemento, o directamente del aire, para utilizarlo como un insumo para la producción de compuestos no degradables de interés en la industria química o almacenarlo como carbonato (Coffaro J., 2010). En cualquiera de los casos es necesario capturar el CO_2 y liberarlo fácilmente al proceso de interés, mediante un posible método de eliminación o reconversión.

Como proceso establecido de captura, por más de 60 años se han empleado en la industria química y de petróleo solventes para su fijación, siendo la monoetanolamina el más utilizado (Banziwal, A., *et. al.* 2009). Sin embargo, los solventes amónicos involucran serios problemas de corrosión en presencia de oxígeno, y consumo elevado de energía para su regeneración y degeneración del solvente, lo cual se traduce en serios problemas para su disposición ambiental. Otra tecnología establecida es la licuefacción de aire, ya sea utilizando sorbentes o no, para de allí almacenar el CO_2 en estado sólido (Milton, 1959). Esta tecnología presenta el inconveniente de que requiere un uso intensivo de energía e implica el manejo de otros subproductos (nitrógeno y oxígeno, principalmente), lo cual aumenta su costo y hace que el proceso de captura sea económicamente inviable si no se valoriza el CO_2 en algún punto del proceso.

Por otra parte, los aluminio-silicatos se cuentan entre los sorbentes sólidos accesibles y relativamente económicos en el mercado de materiales químicos. En particular, las zeolitas cristalinas ya han sido propuestas anteriormente para la captura de CO_2 de una manera económica y práctica (Bathia, S. 1990), (Bonenfant, D. *et. al.* 2007). Aun así, estos absorbentes presentan un gran inconveniente dada su preferencia para absorber vapor de agua en vez de capturar CO_2 , llegando incluso a inhibir la fijación de este último. Este inconveniente está presente también en aquellas tecnologías empleadas para capturar CO_2 del aire, ya sea en espacios abiertos o cerrados, o en corrientes de CO_2

con humedad. Para solventar este obstáculo, se propone funcionalizar la superficie de la zeolita A con cationes amonio (NH_4^+) vía intercambio catiónico (Kühl, G.H., 1973), en donde el vapor de agua absorbido forma-se una especie de película acuosa que promoviera la fijación de CO_2 , dado que esta película simularía una solución amoniacal a escala molecular en la cual el CO_2 se fijaría dada su alta solubilidad en soluciones amoniacales, tal como se utiliza en el proceso Solvay.

Otro aspecto del problema es que los insumos para la preparación de zeolitas (sales hidrolizables de aluminio y silicato de sodio) son elaborados con una importante generación de CO_2 ; basta resaltar que por cada mol producido de silicato de sodio comercial se genera igual cantidad de CO_2 . Además, también hay un alto consumo energético asociado al proceso de elaboración de estos insumos. Para mejorar este balance de contaminante y energía sería conveniente usar material reciclable, con lo cual disminuiría el aporte de CO_2 al ambiente y el consumo energético; razón por la cual se propone para la elaboración del material base, zeolita A sódica (posteriormente se convertirá en una zeolita amonizada) (Dondur, V. y Rakic, V. 1985), el uso de envases de aluminio como insumo para la preparación de la sal hidrolizable de aluminio y adicionalmente el empleo de la sílice mineral o sílice biogénica contenida en arena residual, vidrio comercial o polvo de cáscaras de cebada (agrodesechos) para la generación del silicato de sodio (Andji, J. *et. al.* 2009), (Foletto, E.L. *et. al.*, 2006), (Carnelli, A.; *et. al.* 2000), (Duncan, J.L.; Hosford W.F., 1994).

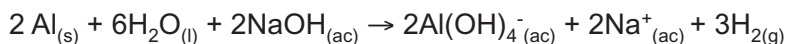
Parte Experimental

Determinación del contenido de aluminio reactivo en latas de refresco y cerveza

Se determina de manera semicuantitativa por gravimetría la cantidad de aluminio extraíble presente en latas de uso comercial (Duncan, J.L., Hosford, W.F., 1994) para evaluar la factibilidad de la utilización de



aluminato de sodio hidratado (ión hidróxido de aluminio en presencia de sodio) obtenido a partir de este desecho para la síntesis de zeolita del tipo A. Para esto se emplea como base la metodología de laboratorio dictada en el College of Charleston dentro de la cátedra Honors Chemistry Laboratory (s.f.), adaptada a la técnica gravimétrica de Kolthoff y Sandell (1963), la cual consiste en extraer el aluminio presente en una muestra representativa de la lata transformándolo en ión aluminato a través de una digestión básica con hidróxido de sodio según la siguiente reacción:



A continuación se precipita el aluminio, como hidróxido de aluminio. Este precipitado se calcina a una temperatura comprendida entre 1100 °C y 1200 °C para transformarlo en alúmina. Las determinaciones se realizan por triplicado.

Selección de la fuente de sílice

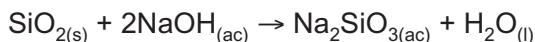
En cuanto a su disponibilidad y facilidad de procura, las principales fuentes de sílice asequibles son la arena, el vidrio comercial, y finalmente agrodesechos como cáscaras de distintos cereales. Se evaluaron estas tres fuentes, de manera que su costo de obtención sea el mínimo. A cada una de estas fuentes se le aplicó una metodología específica, teniendo como principal restricción un bajo consumo energético. Todas las determinaciones se realizan por triplicado.

Se debe tener en cuenta que el silicato de sodio preparado debe respetar las relaciones molares entre la base, la sílice y el agua que serán luego utilizadas para la síntesis de la zeolita, ya que se empleará una solución acuosa de silicato de sodio e hidróxido de sodio; las concentraciones de estos compuestos en la preparación del reactivo determinan las condiciones de la reacción para la síntesis, y por lo tanto definirán el material zeolítico que se obtendrá posteriormente.

Determinación del contenido de sílice reactiva en residuos finos de arena

Para realizar la disolución de las arenas, se hace referencia a los estudios realizados por Furst et.al. (1987) Jendoubi *et. al.* (1997 y 1998) y Dodds *et. al.* (2003), teniendo como restricción el empleo de condiciones de bajo gasto energético para la obtención de productos.

La arena proveniente de una procesadora de arena es molida en un mortero y pasada por un tamiz. La arena se lleva a disolución con hidróxido de sodio para obtener el silicato de sodio, en un reactor de polipropileno sellado, de 300 ml, según la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta unas relaciones molares para la preparación de zeolita tipo A de $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 22$ y $\text{NaOH} / \text{SiO}_2 = 2$, se coloca el reactor con el contenido en una estufa precalentada a 120 °C durante dos horas. Después de la reacción se procede a retirar el reactor de la estufa, se filtra por gravedad, y se neutraliza el licor con HCl 1,5 M, se observa si se forma un precipitado.

Determinación del contenido de sílice reactiva en vidrio comercial

Empleando la misma metodología propuesta por Jendoubi *et. al.* (1997 y 1998) y Dodds *et. al.* (2003) para la disolución de arenas, el vidrio proveniente de envases de alimentos es molido y pasado por un tamiz para luego disolverlo por tres horas en una solución de hidróxido de sodio, dentro de un reactor de polipropileno de 300 ml de capacidad. Se procede a la filtración y neutralización del licor filtrado con HCl 1,5 M, se observa si se forma precipitado.

Determinación del contenido de sílice biogénica reactiva en cáscaras de cebada

La tercera fuente de sílice considerada es la cáscara residual de cebada resultante del vaciado en silos de una empresa cervecera, la



cual no es apta para la elaboración de pienso. Para extraer la sílice presente en la cáscara de cebada se emplea la metodología presentada por Foletto *et. al.* (2006) para la conversión en silicato de sodio soluble de la sílice biogénica presente en las cenizas de la cáscara de arroz, adaptada a las circunstancias del manejo de la cáscara de cebada como insumo. Primero se muelen y tamizan las cáscaras para luego ser pretratadas según la metodología experimental empleada, con el fin de remover restos de cebada e impurezas. Este pretratamiento se realiza calentando el polvillo tamizado por 2 horas a 90 °C en agua desionizada, removiendo constantemente la mezcla. Una vez realizado esto, se colocan las cáscaras lavadas en una estufa a 90 °C hasta llevarlas a sequedad en la mufla en un ciclo de 330 °C para eliminar cualquier compuesto orgánico, y luego a 600 °C; esto con el fin de eliminar los restos carbonáceos y volver reactiva la sílice contenida en las cáscaras para su posterior disolución. Para referenciar los resultados a base seca, se determina el contenido de agua de dichas cenizas por termogravimetría.

Estas cenizas son tratadas en un proceso de ataque básico para la obtención de silicato de sodio, en un reactor de polipropileno a 80 °C por tres horas. Después de transcurrido este tiempo, se procede al filtrado por gravedad y se adiciona ácido clorhídrico 1,5 M para neutralizar la solución a pH 7. Durante la adición de HCl se forma un hidrogel de sílice. Luego, el gel formado es calcinado según el procedimiento establecido por Kolthoff y Sandell.

Preparación de zeolita tipo A sódica, a partir de las fuentes seleccionadas, de aluminio y sílice

Luego de culminada la fase preliminar de determinación de aluminio en las latas y el de sílice en la fuente seleccionada, se procede a la preparación de las soluciones de aluminato de sodio y silicato de sodio para la síntesis de la zeolita.

Las relaciones molares entre los reactantes para la síntesis se escogen de la establecida por Broníc *et. al.* (2010)[15], para obtener un rendimiento teórico de 1 gr de zeolita:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,1 \quad ; \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 2,3 \quad ; \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 187$$

Todos los cálculos de masa se realizan para obtener un rendimiento teórico de 1 g de zeolita. Para llevar a cabo la preparación de las zeolitas, se añade la solución de aluminato de sodio a la solución de silicato de sodio que ya se encuentra en el reactor de polipropileno empleado para la síntesis. Al añadir la solución de aluminato se observa la formación de un hidrogel de manera instantánea, que se resuspende fácilmente con agitación manual.

Se escoge una temperatura de 90 °C y 330 minutos como tiempo de cristalización, basados en los estudios de Bronic *et. al.* (2010) que muestran una cristalización completa del material zeolítico para estas relaciones bajo esas condiciones. Se preparan tres lotes de zeolita A de 1 g cada uno, los cuales se denominarán BSZ-050312, BSZ-080312 y BSZ-090312 y cuyas condiciones de preparación y reacción se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1
CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS
BSZ-050312, BSZ-080312 Y BSZ-090312

	Muestra BSZ-050312	Muestra BSZ-080312	Muestra BSZ-090312
Relación molar SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1,1	1,1	2,2
Relación molar Na ₂ O / SiO ₂	2,3	2,3	2,3
Relación molar H ₂ O / SiO ₂	187	187	187
Temperatura de cristalización (°C)	90	90	90
Tiempo de reacción (min)	180	330	330



Intercambio iónico de la zeolita tipo A sódica para la preparación de zeolita tipo A amónica

El intercambio iónico se realiza con una muestra de un gramo en base seca de material zeolítico obtenido, donde se presume que éste sea zeolita tipo A sódica.

Para realizar este procedimiento se emplea acetato de amonio como fuente del ión amonio. El proceso de intercambio se realiza añadiendo en agua desionizada la muestra del material zeolítico junto a una alícuota de acetato de amonio, en una relación molar 1:1. Se agita la mezcla por 60 minutos y luego se procede al filtrado y lavado. Una vez culminado este procedimiento, se deja el sólido secando durante 180 minutos a 90 °C en la estufa.

Determinación de la capacidad de captura de CO₂, por parte de la zeolita tipo A sódica y por parte de la zeolita Tipo A amónica, obtenida

Para determinar la capacidad de captura de CO₂ de la zeolita tipo A amónica preparada, se adapta un dispositivo similar al utilizado para termogravimetría, lo cual busca eliminar la humedad presente en la muestra y determinar así su capacidad de captura de CO₂. Se acopla a este dispositivo un generador de CO₂ que funciona a partir de la descomposición del bicarbonato de sodio en presencia de ácido acético, que permite crear una atmósfera saturada en CO₂. Debido a que la reacción de descomposición del bicarbonato puede generar vapor de agua mezclado con la corriente de CO₂, se coloca una trampa para eliminar cualquier rastro de agua que pudiese entrar al sistema.

Con la finalidad de observar las variaciones de masa de la muestra en presencia del CO₂, se coloca una cámara frente a la escala de la balanza, que toma fotografías a intervalos de tiempo constantes (1 minuto) mediante el software Video Capturix 2007.

Caracterización

La caracterización se llevará a cabo a través de Termogravimetría, Microscopía óptica, Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) y Difracción de rayos X.

Resultados y Discusión

Determinación del contenido de aluminio reactivo en latas de refresco y cerveza

En la Figura 1 se muestra un difractograma de rayos X del precipitado calcinado y en la Figura 2 se presenta un análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. En la Tabla 2 se presenta la cuantificación de los elementos encontrados.

La identificación de picos indica que la fase mayoritaria es una gamma alúmina. Sobre el patrón de difracción de la alúmina aparecen unos picos muy agudos que se corresponden con el sulfato de sodio.

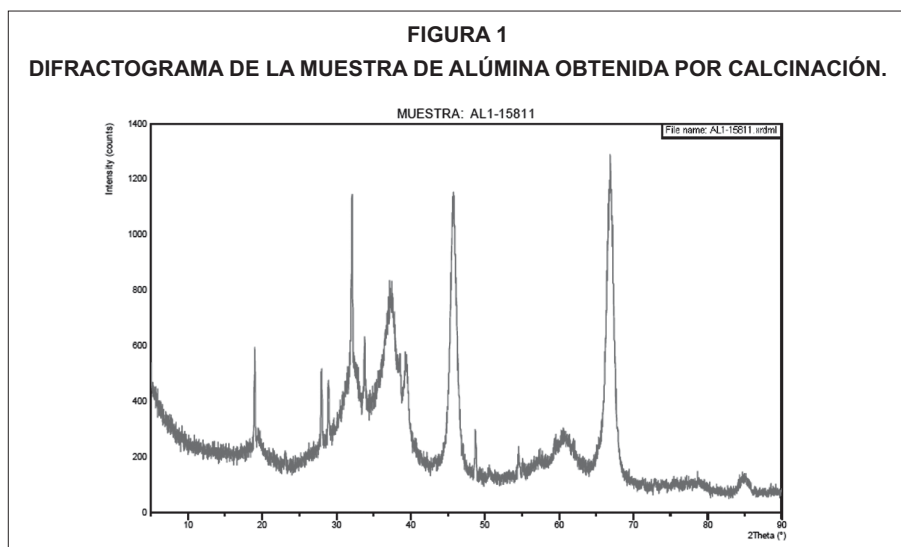




FIGURA 2
ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X
DE LA ALÚMINA OBTENIDA

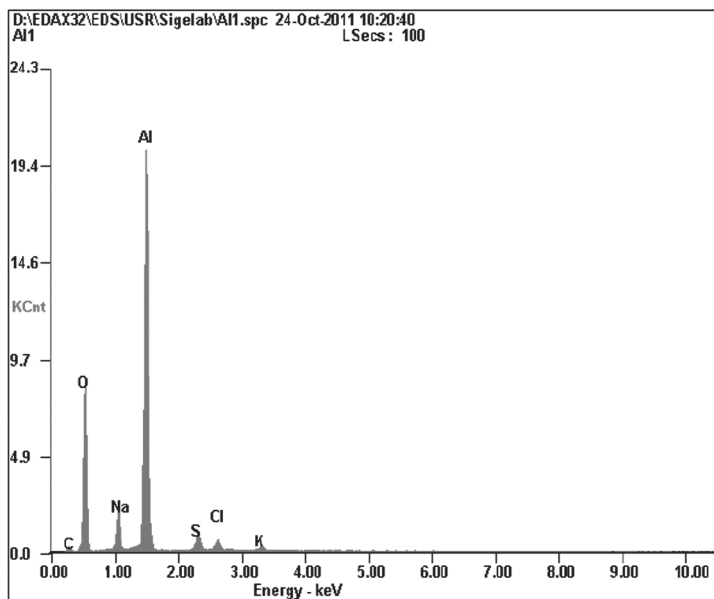


TABLA 2
CUANTIFICACIÓN NORMALIZADA DE LOS ELEMENTOS
EN LA MUESTRA DE ALÚMINA

Elemento	% en peso	% atómico
O	39,79	52,83
Na	5,98	5,54
Al	47,95	37,74
S	2,97	1,97
Cl	2,24	1,34
K	1,07	0,58

La relación atómica O / Al es de 1,4, lo cual tiene buena aproximación con la relación esperada para una alúmina pura. Como ya lo indica el difractograma de rayos X, este análisis también confirma la presencia de sodio y azufre, los cuales están presentes como sulfato de sodio. Tanto el azufre como el potasio pudieron haber provenido de compuestos orgánicos procedentes de los recubrimientos externo e interno (resinas), o de la base para la impresión de las latas.

Selección de la fuente de sílice

Determinación del contenido de sílice reactiva en residuos finos de arena

Se observa que no se forma precipitado al disminuir el pH de la solución a un rango neutro. Esto puede ser debido a que no fueron alcanzadas las condiciones necesarias para la disolución de las arenas. Jendoubi *et. al.* (1997) reporta al respecto que la reacción es detectable a partir de 150 °C, con altas concentraciones de hidróxido de sodio para el tiempo establecido.

Determinación del contenido de sílice reactiva en vidrio comercial

Se observa que no se forma precipitado al disminuir el pH de la solución a un rango neutro. Esto puede ser debido a que no fueron alcanzadas las condiciones necesarias para la disolución del vidrio.

Determinación del contenido de sílice biogénica reactiva en cáscaras de cebada

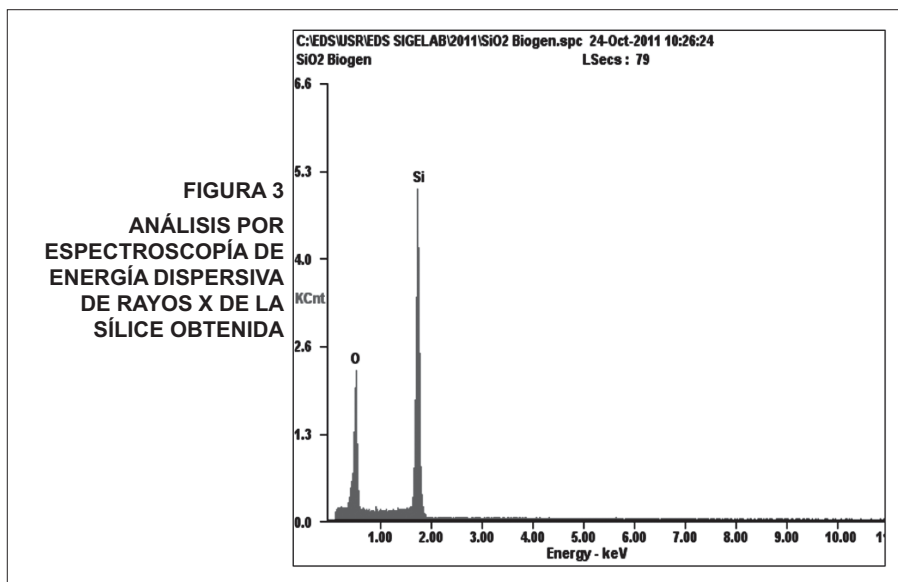
Se observa la formación de un hidrogel al disminuir el pH de la solución hasta neutro, lo cual es indicio de la presencia de sílice reactiva en las cenizas de las cáscaras de cebada. En la Tabla 3 se presenta el contenido de sílice reactiva presente en las cenizas de las cáscaras de cebada.



TABLA 3
DETERMINACIONES DEL CONTENIDO DE SÍLICE REACTIVA
PRESENTE EN CÁSCARAS DE CEBADA

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio
Masa de ceniza de cáscara de cebada	0,5070 g	0,4910 g	0,5036 g	0,5005 g
Humedad	5,64%	5,46 %	5,60 %	5,57%
Masa de SiO ₂ obtenida	0,2713 g	0,2291 g	0,2470 g	0,2491 g
Rendimiento a partir de la masa de SiO ₂ obtenida	53,51%	46,65%	50,95%	49,04%

En la Figura 3 se presenta un análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), del precipitado calcinado de sílice producto



de la digestión; y en la Tabla 4 se presenta la cuantificación de los elementos encontrados. Sólo se detecta la presencia de silicio y una relación atómica de O / Si de 1,8; muy próxima a la esperada para la sílice SiO_2 .

TABLA 4
CUANTIFICACIÓN NORMALIZADA DE LOS ELEMENTOS ENCONTRADOS
EN LA MUESTRA DE SÍLICE

Elemento	% en peso	% atómico
O	0,87	64,51
Si	49,13	35,49

De las fuentes de silicio evaluadas para obtener soluciones de silicato de sodio, la seleccionada es la que extrae sílice biogénica a partir de desechos de cáscaras de cebada, haciéndola adecuada para la producción de una solución de silicato de sodio conveniente para la síntesis de zeolita.

Determinación de la humedad presente en las cenizas a través de termogravimetría (TGA)

En la Figura 4 y en la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos por TGA:

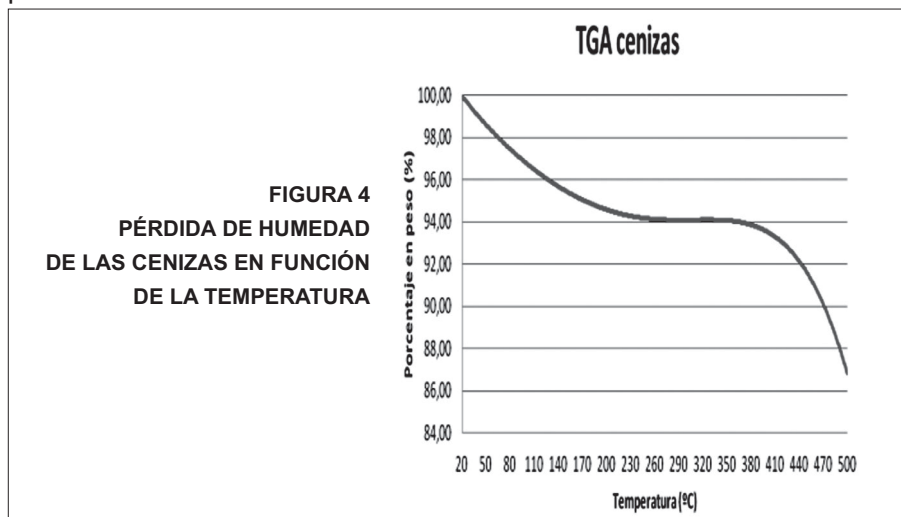




TABLA 5
DETERMINACIONES DE LA PÉRDIDA DE HUMEDAD
DE LAS CENIZAS EMPLEANDO TGA

Masa de la muestra	0,0987 g
Masa de la muestra seca a 230 °C	0,0932 g
Peso de humedad en la muestra	0,0055 g
Porcentaje de humedad	5,5700%

Se observa cómo el peso de la muestra se estabiliza a partir de los 230 °C aproximadamente, y luego vuelve a disminuir a partir de los 380 °C hasta la temperatura máxima alcanzada en el experimento. En el primer rango de pérdida de peso (20 °C - 105 °C) se va eliminando, posiblemente, el agua fisisorbida, estabilizándose a los 230 °C, cuando ya se ha perdido toda el agua enlazada a las moléculas del compuesto.

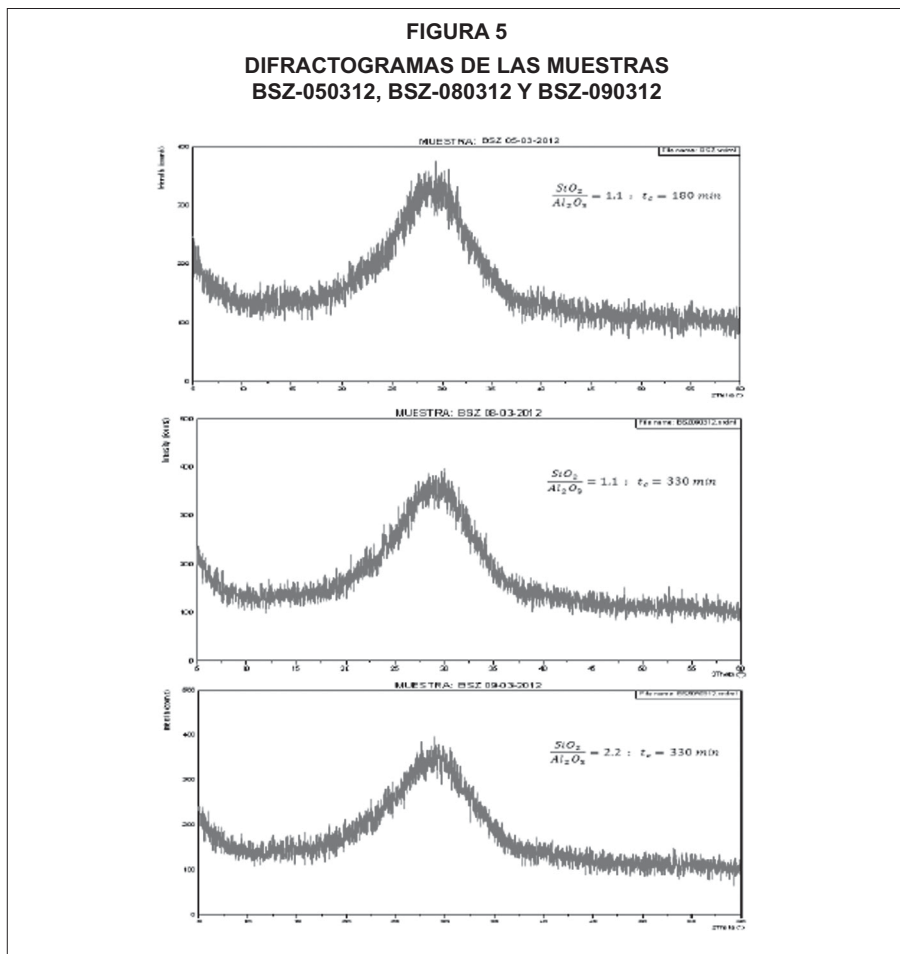
Síntesis de zeolita

En la Tabla 6 se presentan las masas obtenidas de las muestras BSZ-050312, BSZ-080312, BSZ-090312

TABLA 6
RENDIMIENTO EN MASA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS
EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITA

	BSZ-050312	BSZ-080312	BSZ-090312
Masa obtenida	0,4325 g	0,7100 g	0,5218 g

En la Figura 5 se presentan los difractogramas de las tres muestras de material preparadas, con sus respectivas relaciones $\text{Si}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ y tiempos de cristalización.

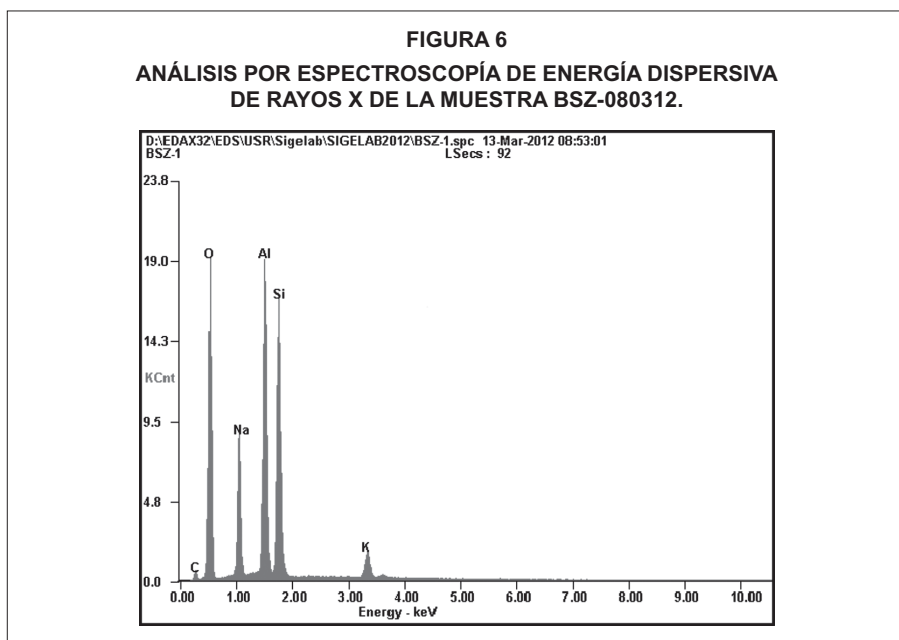


No se evidencia en los tres difractogramas, la presencia de señales características de las fases cristalinas de la zeolita tipo A sódica. El perfil de difracción corresponde a la dispersión difusa de un material amorfo, el cual es caracterizado por un pico central muy ancho –alrededor de 27° –, el cual puede ser atribuido a una composición de sílice alúmina amorfa. El hecho de haber obtenido difractogramas de estas características no descarta la posibilidad de tener arreglos ordenados de tetrae-



dros de silicio y aluminio en las muestras, pero de tamaño tal que no muestren un patrón de difracción apreciable.

En la Figura 6 se presenta un análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, de la muestra BSZ-080312; mientras que en la Tabla 7 se muestra la cuantificación de los elementos encontrados.



En la Tabla 7 se presenta la composición elemental del material sólido. La relación atómica Si/Al es de 1,1; lo cual es la relación composicional esperada para una zeolita tipo A sódica. Se detecta la presencia de potasio en esta composición, el cual proviene, posiblemente, de compuestos orgánicos procedentes del contenido de la lata y absorbidos por la resina, o del recubrimiento interno y la base para la impresión de las latas, que no fueron eliminados completamente; y quizás también de alguna impureza en los reactivos utilizados. La relación atómica Na + K / Al es de 0,7; muy próxima a 1, que es la esperada para una red de

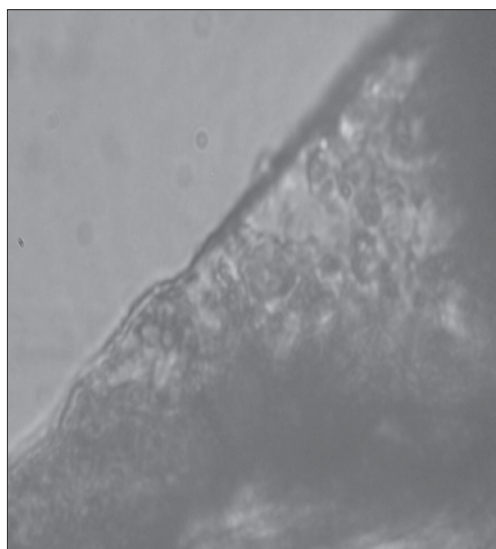
zeolita tipo A. Vale destacar que la presencia de potasio, aun en pequeñas cantidades, retarda el proceso de cristalización, pero una alta relación de sílice / alúmina lo acelera (Meise y Schwochow, 1973).

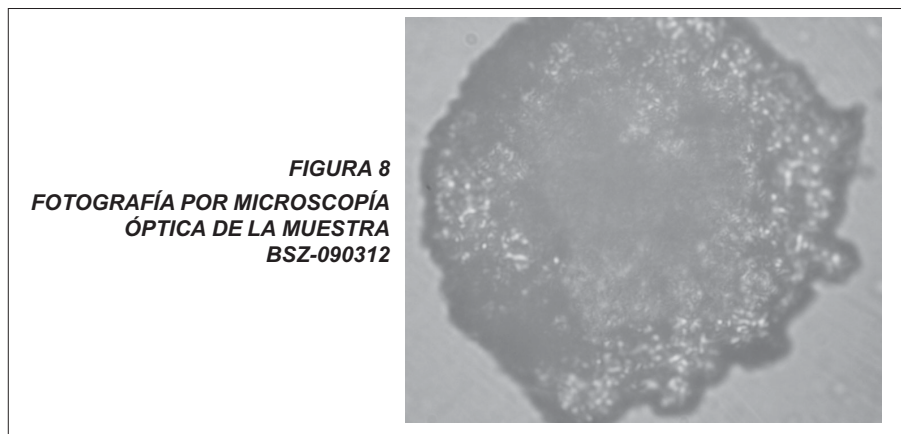
TABLA 7
CUANTIFICACIÓN NORMALIZADA DE LOS ELEMENTOS
ENCONTRADOS EN LA MUESTRA BSZ-080312

Elemento	% en peso	% atómico
O	40,77	53,69
Na	11,45	10,49
Al	21,17	16,52
Si	23,48	17,61
K	3,13	1,69

En las Figuras 7 y 8 se presentan los resultados de una microscopía óptica de las muestras BSZ-080312 y BSZ-090312, respectivamente.

FIGURA 7
FOTOGRAFÍA POR
MICROSCOPIA ÓPTICA DE LA
MUESTRA BSZ-080312





En las figuras anteriores se observa la presencia de unas estructuras redondeadas envueltas en una matriz, las cuales pueden ser núcleos en un gel amorfo. A ambas muestras se les realiza un tratamiento de ultrasonido y se observa que estas estructuras se liberan de la matriz que las contiene para la muestra BSZ-090312, pero no para la muestra BSZ-080312 (ver Figuras 9 y 10), indicando el grado de rigidez de esa matriz.

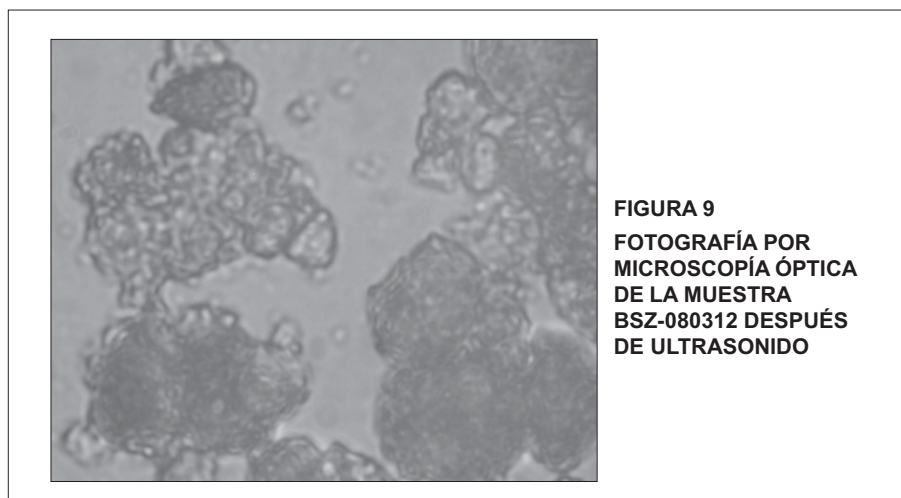
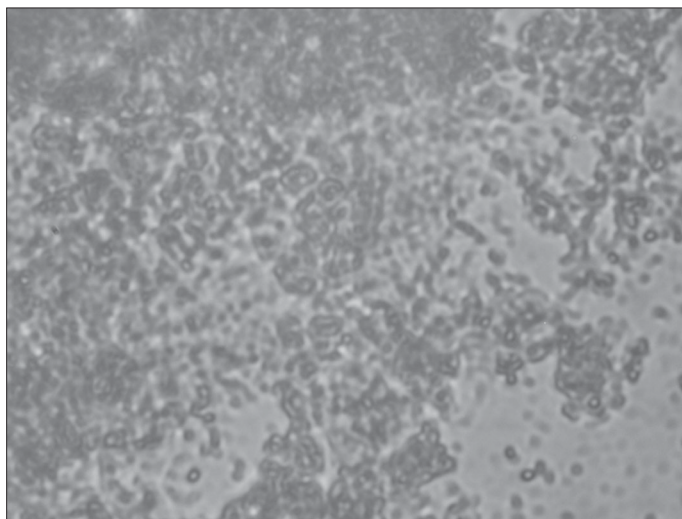
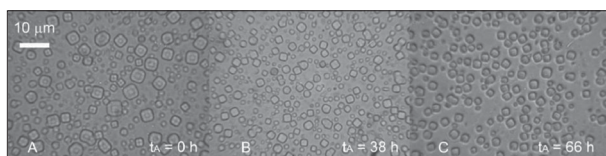


FIGURA 10
FOTOGRAFÍA POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LA MUESTRA
BSZ-090312 DESPUÉS DE ULTRASONIDO



Este tipo de estructuras han sido observadas anteriormente por Bronic *et. al.* (2010), encontrando que son precursoras de los cristales de zeolitas, para un tiempo de 66 horas, las cuales ya están presentes desde el inicio de la síntesis (ver Figura 11), asemejándose mucho a las obtenidas. Es posible que estas estructuras sean similares a las vistas por Mintova (1999), donde establece la presencia de un dominio ordenado de tamaño algo menor a 10 nm.

FIGURA 11
MICROGRÁFICOS ÓPTICOS DE CRISTALES DE ZEOLITA TIPO A,
CON TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO DE 0 HORAS, 38 HORAS Y 66 HORAS



Fuente: Bronic *et. al.* (2010)



Los resultados indican que los productos obtenidos a los tiempos y temperaturas de cristalización estudiados todavía están, posiblemente, en la fase de nucleación, aproximándose a la fase de crecimiento de cristal. También es posible adelantar que este orden se encuentra ubicado en la superficie de unos esferoides envueltos en una matriz amorfa, la cual desaparece en el transcurso del crecimiento de cristales tal como lo plantea la literatura citada. Estas estructuras, con un tiempo de cristalización suficiente, deberían conducir a cristales bien formados de zeolita A.

Determinación de la capacidad de captura de CO₂, por parte de la zeolita A sódica y de la zeolita amónica obtenida

Dado que no se obtuvieron cristales bien formados de zeolita A, se procede a establecer la capacidad de captura de la zeolita A amónica preparada a partir del material zeolítico amorfo (se presume la presencia de precursores de zeolita A sódica, ya explicado). En un trabajo previo reportado por Coffaro y Pastor (2010), se demuestra que estos materiales amorfos que presentan pequeños dominios zeolíticos ordenados, tienen una alta capacidad de intercambio similar al de una zeolita A bien cristalizada, por lo cual se puede inferir que los materiales obtenidos en este trabajo, una vez amonizados, pudieran servir para la captura de CO₂ del aire.

En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos para la captura de CO₂, empleando zeolita A amónica.

Se observa que la pérdida de humedad de la zeolita A amónica es del 11,03%. Una mayor pérdida de agua hasta 100 °C, por parte de zeolita A amónica ha sido reportada por Dondur y Rakic (1985), Breck, D.W, *et. al.* (1956), Colantuono *et. al.* (1997). Esto parece indicar que la presencia del catión NH₄⁺ en el material, lo vuelve más hidrofílico.

TABLA 8
DETERMINACIONES PARA LA CAPTURA DE CO₂
EMPLEANDO ZEOLITA A AMÓNICA

Masa de la muestra	0,2122 g
Porcentaje de pérdida de humedad	11,0300%
Masa de la muestra seca	0,1888 g
Peso de la muestra con CO ₂	0,2053 g
CO ₂ capturado	0,0165 g
Porcentaje en peso de CO ₂ capturado	8,7400%

Como se puede observar, la zeolita A amónica preparada presenta una capacidad de fijación de CO₂ (8,74%) bajo las condiciones de este trabajo (materiales de desecho y bajo consumo energético), y deja una opción abierta para ir perfeccionando el método e ir alcanzando valores más cercanos a los propuestos en la literatura. En la Tabla 9 se compara la capacidad de captura de la zeolita tipo A amónica propuesta en este trabajo con otros desarrollos similares surgidos recientemente, con respecto al uso de zeolitas para la captura de CO₂. Estos desarrollos corresponden a la zeolita SSZ-13 analizada por Brown *et. al.* (2012) y a las zeolitas cargadas con monoetanol amina (MEA) e isopropanol amina (IPA) estudiadas por Banzawal *et. al.* (2009).

TABLA 9
COMPARACIÓN DE DISTINTOS DESARROLLOS DE ZEOLITAS
PARA LA CAPTURA DE CO₂

	Zeolita tipo A amónica	Zeolita SSZ-13	Zeolita MEA	Zeolita IPA
Capacidad de captura (% peso)	8,74%	12,40%	1,98%	2,27%
Condiciones de captura	23°C y 1 atm, captura de CO ₂ directamente del aire	Información no disponible	75 °C y 1 atm, captura de CO ₂ directamente del aire	75 °C y 1 atm, captura de CO ₂ directamente del aire
Costo asociado	Bajo	Alto	Alto	Alto



Conclusiones

Es posible obtener una solución de aluminato de sodio a partir de latas de aluminio con pureza aceptable para la preparación de material zeolítico.

De entre las fuentes analizadas de arena, vidrio y cáscaras de cebada de desecho industrial, esta última demostró ser una fuente más conveniente para la producción de una suspensión de silicato de sodio, de pureza adecuada y rendimiento aceptable para la síntesis de zeolita.

Las soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio obtenidas a partir de desechos industriales o de latas de desperdicio, mezcladas en las proporciones adecuadas, podrían producir un gel reactante con presencia de precursores para la cristalización de zeolita tipo A sódica.

El material zeolítico amorfo obtenido, donde se presupone la presencia de zeolita tipo A, al intercambiarse con amonio y con cierto grado de humedad en su composición, presenta un buen desempeño para la captura de CO_2 y es comparable con la capacidad de fijación de otros tipos de zeolitas, lo cual aunado con el bajo costo que representa su preparación, constituye un material interesante para la captura de CO_2 directamente de la atmósfera.



Referencias

- ANDJI, J.; BONNET, J.P.; KOUASSI, S.S. y ROSSIGNOL, S. (2009). *Dissolution of waste glasses in high alkaline solutions*. Abidjan: Ceramics-Silikáty.
- BANZIWA, A.; CHATTI, R.; KUMAR, V.; JADHAV, P. y THOTHE, J. (2009). *Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: amine loading and adsorption studies*. Nagpur: National Environmental Engineering Research Institute.
- BATHIA, S. (1990). *Zeolite Catalysis: principles and applications*. Florida: CRC Press.
- BONENFANT, D.; HAUSLER, R.; KHAROUNE, M.; MIMEAULT, M. y NIQUETTE, P. (2007). *Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites*. Montreal: STEPPE-École de Technologie Supérieure.
- BRECK, D.W.; EVERSOLE, W.G.; MILTON, R.M.; REED, T.B. y THOMAS, T.L., (1956). "Cristalline zeolites. I. The properties of a new Synthetic Zeolite Tipe A". *J. Am. Chem. Soc.* 78 (23) pp. 5963-5972.
- BRONIC, J.; JELIC, T.A.; KOSANOVIC, C.; KRALJ, D. y SUBOTIC, B. (2010). *Chemically controlled particulate properties of zeolites: Towards the faceless particles of zeolite A*. Zagreb: ELSEIVER.
- BRONIC, J.; SUBOTIC, B. y PRALIC, A. (2010). *Synthesis and particulate properties of zeolite A*. Proceeding of the 3rd Croatian-Slovenian symposium on Zeolites. Zagreb.
- BROWN, D.L.; FICKEL, D.W.; HUDSON, M.R.; LOBO, R.F.; MASON, J.A. y QUEEN W.L. (2012). *Unconventional, highly selective CO₂ adsorption in zeolite SSZ-13*. Maryland: Center for Neutron Research.
- CARNELLI, A.L.; MADELLA, M. y THEURILLAT, J.P. (2000). *Biogenic Silica Production in Selected Alpine Plant Species and Plant Communities*. Versoix: Annals of Botany Company.
- COFFARO, J.C. y PASTOR, O.J. (2010). *Conversión de dióxido de carbono a bicarbonatos y carbonatos mediante el uso de zeolitas*. Caracas: Universidad Metropolitana.
- COLANTUONO, A.; DAL VECCHIO, S.; MASCOLO, G. y PANSINI, M. (1997). *Thermal shrinkage of various cation forms of zeolite A*. *Thermochemica Acta* 196, pp. 59-66. Cassino: ELSEIVER.



- DODDS, J.A.; EL MAAOUI, M.; JENDOUBI, F.; MGAIDI, A. y OULAHNA, D. (2003). *Kinetics of the dissolution of sand into alkaline solutions: application of a modified shrinking core model*. Tunis: ELSEIVER.
- DONDUR, V. y RAKIC, V. (1985). "High temperatura transformations of NH_4A zeolite". *Termochimica Acta*, 93, pp. 753-756. Amsterdam: ELSEIVER.
- DUNCAN, J.L. y HOSFORD, W.F. (1994, sept). "The aluminum beverage can". *Scientific American*, 48-53.
- FOLETTI, E.L.; GRATIERI, E.; HADLICH DE OLIVEIRA, L. y JAHN, S.L. (2006). *Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate*. Santa María: Universidade Federal de Santa María.
- FURST, W.; RENON, H. y SCHWARTZENTRUBER, J. (1987, s.l.). "Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90 °C: A kinetic study". *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, pp. 1867-1874.
- JENDOUBI, F.; MGAIDI, A. y MOHAMED, E. (1997). *Kinetics of the dissolution of silica in aqueous sodium hydroxide solutions at high pressure and temperature*. Tunis: Industrial Inorganic Chemistry Laboratory.
- JENDOUBI, F.; MGAIDI, A. y MOHAMED, E. (1998). *The dissolution kinetics of sand as function of particle size*. Tunis: Industrial Inorganic Chemistry Laboratory.
- KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.B. (1963). *Textbook of quantitative inorganic chemistry*. New York: Macmillan.
- KÜHL, G.H. (1973). "Structural stability of partially ammonium-exchanged zeolite A". *Journal of Catalysis* vol. 29, pp. 270-277. New Jersey: Mobil Research and Development Corporation.
- MEISE, W. y SCHWOCHOW, F. (1973). *Kinetic Studies on the Formation of Zeolite A en Molecular Sieves*. Washington D.C.: American Chemical Society.
- MILTON (1959). *Molecular sieve adsorbents*. Reino Unido: Union Carbide Corporation.
- MINTOVA, S. (1999). *Mechanism of Zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature*. Sofia: Science AAAS