

## **PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA OBTENIDA A PARTIR DE CENIZA VOLANTE MEDIANTE DRX**

### **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE FROM FLY ASH BY XRD**

**Daniel R. González<sup>1</sup>, Lucía Pérez<sup>1</sup>, Alejandra Santa<sup>2</sup>, José H.  
Ramírez<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia – Bogotá.

<sup>2</sup> Gerente Laboratorio Alpha1 SA – Colombia.

(Recibido: Mayo/2014. Aceptado: Junio/2014)

#### **Resumen**

En el presente trabajo se buscó sintetizar zeolita a partir de un residuo de la industria de la energía eléctrica (Cenizas volantes). Las zeolitas son materiales constituidos por óxidos de aluminio y silicio, altamente usados en la industria química como adsorbentes, soportes de catálisis, tamices moleculares, entre otros. Las relaciones Si/Al necesarias para la preparación de las zeolitas varían de acuerdo al material zeolítico que se quiere obtener, en este caso dicha relación permite la síntesis de zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico usando como precursor para la cristalización NaOH. Se usan diferentes técnicas de caracterización de materiales para la determinación de la transformación del residuo a zeolita, siendo la más importante la difracción de rayos X (DRX) ya que permite determinar las fases cristalinas que se han obtenido. Los resultados muestran la obtención de zeolita Na – P y Na – A, siendo esta última la de mayor interés debido a sus amplias aplicaciones industriales. Durante el proceso de síntesis de zeolita se han variado parámetros de reacción como: temperatura, tiempo de cristalización, concentración de NaOH y relación líquido sólido, esto con el fin de aumentar la concentración de zeolita Na – A.

**Palabras Clave:** DRX, Zeolita, cenizas volantes, cristalinidad.

## Abstract

By classical alkaline hydrothermal process, Zeolites were synthesized from fly ashes coming from a thermo electrical power plant. This process consisted on the reaction between the ash's inorganic oxides (primarily aluminum and silicon oxides, which according to the characterization of the fly ash exceeded 80% of the sample) and NaOH in different concentrations in a batch reactor. Zeolites obtained were characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis, which determines the crystalline phases that have been obtained. The results show the formation of zeolite Na-P and Na-A, this last being of higher interest because of its wide industrial applications. Since the Si/Al ratio is a determining factor in the type of zeolite to obtain, during the synthesis process reaction parameters like temperature, digestion time, NaOH concentration and solid-liquid ratio have been varied, with the goal of increase the concentration of zeolite Na-A in the product.

**Keywords:** XRD, Zeolite, Fly Ash, crystallinity.

## Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que presentan una estructura de red específica con canales en su interior que permiten una variedad de aplicaciones en muchos campos como lo son catálisis e intercambio iónico. También pueden discriminar, reconocer y organizar moléculas específicas con una precisión de menos de 1Å.[1] Su composición se expresa generalmente como relaciones entre óxidos, pero se puede representar mediante la fórmula general:  $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde Me representa un catión, generalmente un metal alcalino o alcalinotérreo.

Desde hace décadas se han presentado varios métodos de síntesis y aplicaciones, y aparentemente no hay límite a la innovación producto del estudio de estos materiales. Algunas de las aplicaciones más interesantes de las zeolitas son, por ejemplo, la conversión de los compuestos orgánicos en hidrocarburos, la adsorción de contaminantes presentes en el aire o el agua, la polimerización catalítica, mejorar el rendimiento en cultivos agrícolas, etc. [2] De la misma manera, algunos de los métodos de síntesis de zeolitas incluyen la utilización de tensoactivos catiónicos como agentes estructurantes [3] o la cristalización hidrotérmica de sílice inorgánico y

óxidos de aluminio. La síntesis de zeolitas se presenta como un interesante campo de investigación para la mejora de los métodos existentes y precursores, que puede conducir a nuevas y más puras zeolitas.

Otra característica de los métodos síntesis de zeolitas es que son llevados, en su mayoría, empíricamente y variando sus parámetros primordiales en reactores batch o semi-batch.[4] Estos parámetros son: concentración inicial de reactivos, temperatura, tiempo de residencia, presión, método de lavado, etc. Una de las relaciones con mayor importancia es la relación entre los óxidos de silicio y aluminio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual puede determinar la cinética de nucleación, tamaño de cristales, distribución de cationes dentro de la estructura, etc.

Según lo declarado por Lovallo y Tsapatsis, cuando se trabaja en la síntesis empírica de zeolitas, es esencial ejecutar el análisis de caracterización para tener certeza de la naturaleza química del material obtenido y las características que presenta. Uno de estos análisis es la difracción de rayos X (DRX), que muestra la naturaleza cristalina del material basándose en las posiciones espaciales de sus átomos y las distancias entre las capas constituidas por ellos. A pesar de que la principal aplicación de la difracción de rayos X es la identificación de fases, también se utiliza para la determinación estructural de materiales cristalinos entre otros.

Además, existen técnicas de microscopía electrónica (EM, por sus siglas en inglés) tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM) la cual permite la obtención de una vista 3D de superficies de las partículas y, esencialmente, la morfología del material. Por otro lado, el análisis de isoterma de adsorción de nitrógeno muestra la característica superficial, tal como el área de superficie específica, y la predicción de la presencia de heterogeneidades en las escalas micro y mesoscópica. Además, la estabilidad térmica del material sintetizado debe ser estudiada con el fin de pensar en una aplicación específica. Esto puede llevarse a cabo haciendo una DRX programado junto con un campo de emisión - microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).

Como ya se mencionó, las zeolitas pueden ser sintetizadas mediante el procesamiento hidrotérmico de compuestos aluminosilicatos. Esto nos lleva a la búsqueda de materiales económicos y fáciles de obtener a partir de los cuales se pueda sintetizar una zeolita. Uno de estos materiales son las cenizas volantes, residuo sólido proveniente de centrales termoeléctricas. Se obtiene mediante la precipitación eléctrica de los gases de salida de la combustión del carbón y está compuesta principalmente de óxidos de aluminio y silicio en un rango de 72-87%.[5] A pesar de que uno de los usos de este material se encuentra en la adición de cementos Portland y

concretos en cierta proporción, su acumulación persiste y a veces tiene que ser arrojado en vertederos. Es por esto que la producción de zeolitas constituiría una aplicación de alto impacto ambiental de un residuo contaminante.

Este material zeolítico producido a partir de ceniza volante puede tener aplicaciones excepcionales, principalmente en el desarrollo de tecnologías de descontaminación de aguas residuales, y, dependiendo de la relación  $Al^{3+}/Si^{4+}$ , se puede utilizar como adsorbedor industrial de metales pesados y amonio.[5] Por ejemplo, Colombia, y específicamente la región de Antioquia, tiene la mayor contaminación de mercurio per cápita más alta del mundo debido a la minería artesanal de oro.[6] Es posible contemplar la posibilidad de un estudio de la adsorción de iones de Hg por Zeolitas obtenidas a partir de ceniza volante, con el fin de contribuir a la solución de este problema social y ambiental, entre otros.

## **Parte Experimental**

La síntesis de zeolita se llevó a cabo en reactores de tipo batch por el método hidrotérmico. Se utilizó cenizas volantes provenientes de la planta termoeléctrica Termotasajero S.A., además se utilizó hidróxido de sodio de marca Merck y agua destilada, dentro de las instalaciones del laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia.

Para la síntesis de zeolita se comenzó por conocer la composición química de la ceniza. Esto se logró mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un equipo marca Panalytical modelo Axios de 4 Kw. La tabla 1 muestra la composición inicial en base seca del residuo industrial apenas es recolectado de la planta.

El material volátil, mostrado en la tabla 1, corresponde al carbón que no fue quemado dentro del proceso de combustión.

Una vez obtenida esta información se procedió a modificar la composición de la ceniza especialmente para cambiar la relación molar  $SiO_2/Al_2O_3$  a un valor determinado usando  $Al_2O_3$  y/o  $SiO_2$  de grado analítico marca Merck. Para la síntesis de la zeolita se agregó un volumen conocido de solución de NaOH de concentración conocida de tal manera que se variara esta concentración a una relación másica constante de sólido y líquido. La mezcla se llevó a reacción a 363 K con agitación suave y constante por periodos de 12-48h. Después de culminado este tiempo se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se separaron las fases inicialmente

TABLA 1: *Composición elemental de ceniza volante.*

<b>Compuesto</b>	<b>Composición (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	51,49
TiO <sub>2</sub>	1,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,37
MgO	0,32
CaO	0,63
K <sub>2</sub> O	1,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,03
BaO	0,14
ZnO	0,04
Material volátil	9,23

TABLA 2: *Condiciones experimentales usadas en la síntesis de zeolita. Para todos los experimentos se usó 25 gramos de ceniza.*

<b>Experimento</b>	<b>Concentración de NaOH (M)</b>	<b>Tiempo de reacción (h)</b>
1	4	48
2	8	48
3	8	12
4	8	24

mediante centrifugado a 8000 RPM durante 7min. Se lavó el lodo obtenido varias veces con agua destilada y entre cada lavado se centrifugó una vez más. Finalmente se filtró al vacío y se secó la muestra sólida obtenida en un horno a 378K durante la noche.

Posterior al procedimiento de síntesis se procedió a caracterizar la muestra seca obtenida mediante difracción de rayos X (XRD) para obtener las composiciones mineralógicas del material obtenido. Para ello se usó un difractómetro de rayos X marca Panalytical, modelo Empyrean, la radiación usada en cada caso se reporta en cada gráfica. Se usó la base de datos del ICCD para la identificación y cuantificación de fases por medio del software Hi-Score Plus. A continuación se muestra la tabla 2 un resumen con las condiciones experimentales usadas para la obtención de las zeolitas.

## Resultados

En las figuras 1 a 4 se pueden observar los diferentes difractogramas obtenidos a partir de los procesos de síntesis, para ellos se variaron los principales parámetros de proceso determinados a partir de pruebas preliminares, donde se encontró que la concentración de NaOH y el tiempo de la reacción son los más importantes.

En la tabla tres se puede observar los diferentes porcentajes que se obtuvieron de zeolitas, de tipo P, A y sodalita.

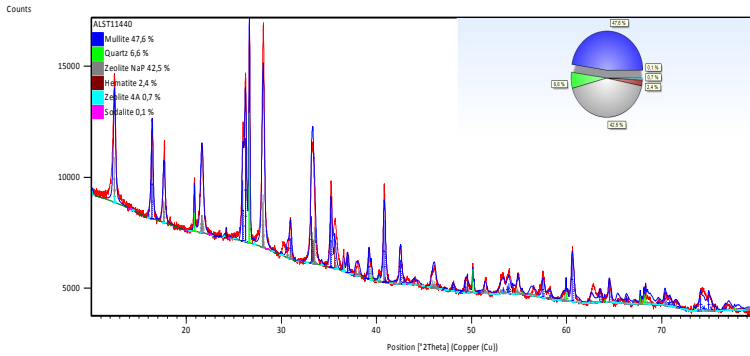


FIGURA 1. Obtención de Zeolita usando condiciones experimentales del experimento 1.

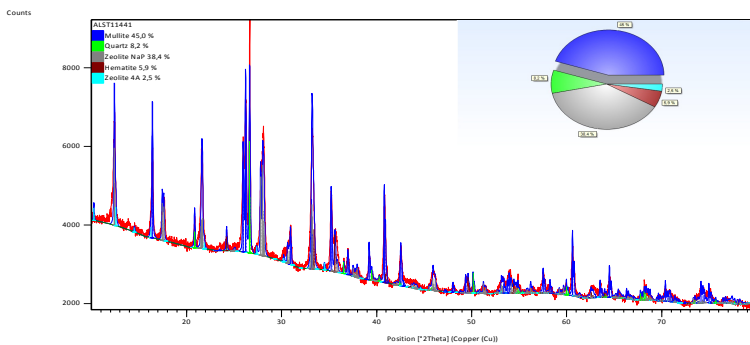


FIGURA 2. Obtención de Zeolita usando condiciones experimentales del experimento 2.

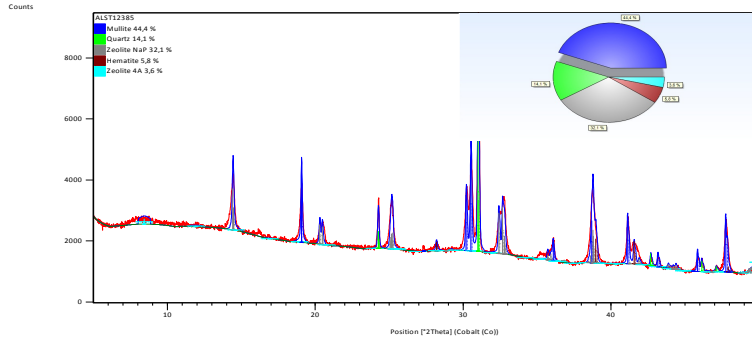


FIGURA 3. Obtención de Zeolita usando condiciones experimentales del experimento 3.

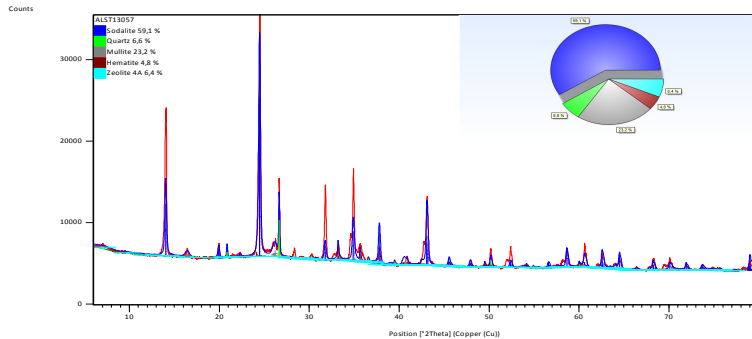


FIGURA 4. Obtención de Zeolita usando condiciones experimentales del experimento 4.

TABLA 3: Porcentajes de Zeolitas obtenidas.

Experimento	Zeolita NaP (%)	Zeolita A (%)	Sodalita (%)
1	42.5	0.7	0.1
2	38.4	2.5	0.0
3	32.1	3.6	0.0
4	0.0	6.4	59.1

## Análisis de los Resultados

Se espera que el proceso de producción de zeolita se de en tres pasos esenciales; disolución, deposición y cristalización, los cuales son típicos en este tipo de procesos. Cuando la zeolita P se forma se da una cristalización en el proceso que permite la aparición de la zeolita A a medida que se incrementa el tiempo de reacción. Lo cual ha ocurrido entre los

experimentos 3 y 4, sin embargo se ha observado que si el tiempo de reacción se aumenta de una manera significativa como ocurre en el experimento 2 (48 horas), puede ocurrir una transformación de la zeolita A que ya se ha formado a 24 horas a zeolita P.

De esta manera podríamos afirmar lo siguiente de los experimentos realizados en el presente trabajo; cuando se usó el mayor tiempo de reacción y la menor concentración de NaOH se favoreció la formación de la zeolita NaP. Al disminuir el tiempo de reacción y aumentar la concentración de NaOH se favoreció la presencia de la zeolita A y la sodalita. Se puede inferir que a una mayor concentración de NaOH se favorece la obtención de la caja sodalita, necesaria para la obtención de zeolita A pero si la reacción se lleva a cabo por más de 24 horas, estas unidades estructurales se transforman y tienen a formar zeolita NaP.

Se ha reportado que la presencia de Na es indispensable para la formación de la caja sodalita, que este elemento se comporta como agente estructurante de este tipo de estructuras. Los resultados obtenidos son coherentes con este hecho, pero el tiempo de reacción óptimo para obtener zeolita A más pura aún no se ha encontrado.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de obtener zeolita A a partir de un residuo industrial de alto impacto ambiental, lo que permitiría obtener un material de alto valor agregado reduciendo el impacto ambiental generado por las cenizas volantes.

Mediante el uso de técnicas como la difracción de rayos X (DRX) se pudo demostrar que, dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis, se puede obtener zeolitas de diferentes tipos.

Se puede concluir que las principales variables del proceso de síntesis de zeolita son: concentración de NaOH y tiempo de reacción.

Se espera, mediante la variación de los parámetros de reacción, obtener una zeolita tipo A de mayor pureza la cual será usada con fines medio ambientales como reducción de NOx.

## Referencias

- [1] M.C. Lovallo, M. Tsapatsis, *Chapter 13 – Nanocrystalline Zeolites: Synthesis, Characterization, and Applications with Emphasis on Zeolite L Nanoclusters* in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials* (Academic Press, 1996)
- [2] M. K. Andreyev, O. L. Zubkov, *Zeolites. Synthesis, chemistry and applications* (NOVA, 2012).



- 
- [3] J. C. Vartuli, C. T. Kregsge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E. W. Sheppard, *Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing Agents* (W. Moser ed., Academic Press, 1996).
  - [4] C. Bebon, D. Colson, B. Marrot, J. P. Klein, F. Di Renzo, *Micropor. Mesopor. Mat.* **53**, 13 (2002).
  - [5] X. Querol, J. C. Umaña, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. J. Domingo, E. Garcia-Rojo, *Fuel* **80**, 857 (2001).
  - [6] P. Cordy, M. M. Veiga, I. Salih, S. Al-Saadi, S. Console, O. Garcia, L. A. Mesa, P. C. Velásquez-López, M. Roeser, *Sci. Total Environ.* **410-411**, 154 (2011).