

OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA NaA A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN CLARA

Ivana, Negri Galante

*Pasante de investigación- Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL- CONICET),
Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
Área: Ciencias Exactas. Sub-área: Química*

INTRODUCCIÓN

La preocupación por el medio ambiente y el ahorro de energía ha incentivado el estudio de nuevas tecnologías de separación dado que las operaciones convencionales suelen demandar gran cantidad de energía y elevados costos. Las zeolitas tienen gran potencial para ser aplicadas en este tipo de procesos. Actualmente, se ha incentivado el interés para ser conformadas como membranas, no sólo por su estructura cristalina, microporosa y regular, sino también porque poseen alta resistencia química y elevada estabilidad térmica. Presentan además la ventaja de poder ser modificadas por las técnicas habituales de deposición química y física: intercambio iónico, impregnación, etc., lo que daría lugar a películas más selectivas para la separación de mezclas gaseosas. Es por esto que en el presente trabajo se estudia la obtención de la zeolita NaA para ser aplicada en la preparación de membranas selectivas al H₂.

OBJETIVOS

En la presente investigación el objetivo general contempla la optimización de las condiciones de síntesis de la zeolita NaA a partir de una solución clara. Como objetivo específico se optimizarán las condiciones para obtener películas continuas de zeolitas NaA sobre soportes porosos de acero inoxidable.

METODOLOGÍA

Acondicionamiento del soporte: Se utilizaron como soportes discos porosos de acero inoxidable 316L (Mott Metallurgical Corporation). Previo a la deposición de la película de zeolita los soportes fueron lavados en un baño ultrasónico con una solución básica para remover contaminantes orgánicos y suciedad. Luego, fueron enjuagados varias veces con agua desionizada hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado y un enjuague final en alcohol isopropílico por 15 minutos. Finalmente, los soportes se secaron en estufa a 100°C por 3 horas y luego se calcinaron a 500°C por 12 horas.

Siembra del soporte: Para la siembra del soporte se utilizó una suspensión de semillas con una concentración de 11,5g/L, las cuales fueron sintetizadas previamente a partir de un gel de síntesis de composición 1Al₂O₃:1,92SiO₂:3,16Na₂O:134H₂O. Este gel fue envejecido durante 48 horas y luego la síntesis se llevó a cabo a 80°C durante 8 horas. El soporte fue sembrado mediante inmersión asistida con vacío, utilizando una trompa de vacío por agua para generar una diferencia de presión entre ambos lados del soporte y asegurar así la adhesión de los núcleos de zeolita en los poros del soporte. La siembra se realizó mediante la inmersión del soporte en la suspensión de semillas durante 1 minuto y se realizaron 4 ciclos sucesivos dando un minuto de espera entre inmersión e inmersión.

Luego, el soporte así sembrado fue secado en estufa a 80°C. Esta etapa fue optimizada previamente en nuestro grupo [Ref. 1].

Síntesis de la zeolita: La zeolita fue sintetizada hidrotérmicamente preparando por separado dos soluciones precursoras: una de aluminato y otra de silicato. La solución de aluminato fue preparada disolviendo 21,77g de NaOH y 0,91g de $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ en 50,00mL de agua desionizada. Para la solución de silicato se disolvieron 1,67g de Aerosil® en 50,00mL de agua desionizada. Se homogeneizaron las dos soluciones por separado y luego la solución de aluminato fue adicionada lentamente a la de silicato; obteniéndose un gel claro con una relación molar de $1\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2:50\text{Na}_2\text{O}:1000\text{H}_2\text{O}$. Una vez que el gel estuvo a 90°C el soporte de acero inoxidable fue sumergido en la solución de síntesis conectado a un sistema de vacío (el mismo utilizado para la siembra). Se estudiaron variables, tales como la temperatura, el tiempo de envejecimiento y de síntesis. También se varió la fuente de silicio utilizando Ludox® (40%) en lugar de Aerosil® con la misma composición molar. En la tabla 1 se muestran las variables estudiadas para la obtención de la zeolita NaA.

Tabla 1. Condiciones de síntesis estudiadas.

Muestra	Fuente de silicio	Envejecimiento	Tiempo de síntesis	Temperatura
M1	Aerosil®	20 hs	24 hs	60°C
M2	Aerosil®	20 hs	8 hs	90°C
M3	Aerosil®	-	8 hs	90°C
M4	Ludox®	20 hs	24 hs	60°C

Caracterización de las muestras: Las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante Difracción de rayos X (DRX) para determinar el producto cristalino formado y su morfología fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS

Se estudió el efecto de variables como el tiempo de envejecimiento de la solución de síntesis, la temperatura y tiempo de síntesis, y también la fuente de silicio empleada. En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas y las imágenes de SEM obtenidos para las muestras sintetizadas. Para las condiciones de síntesis estudiadas en el presente trabajo, además de la zeolita NaA, también puede formarse otra fase no deseada como la zeolita FAU [Ref. 2]. Analizando el difractograma obtenido para la muestra M1 (Ver Figura 1) se pueden distinguir dos picos ubicados a ángulos 2θ de 6,1° y 13,5° que no se corresponden con el patrón para la zeolita NaA y al compararse con el patrón para la zeolita FAU se comprueba que estos dos picos corresponden a dicha fase zeolítica.

En los difractogramas de las muestras M2 y M3 (Ver Figura 2) puede observarse que éstas presentan una mayor proporción de la otra fase zeolítica además de la NaA. Comparando los picos ubicados a ángulos 2θ de 6,1°; 13,5°; 21,5°; 23,7°; 24,1° para M2 y 6,7°; 13,5°; 21,5°; 24,1° para M3, se puede observar que dichos picos coinciden, al igual que M1, con el patrón para la zeolita FAU. La contribución de los picos correspondientes a la zeolita FAU presentan una mayor intensidad en la muestra M3 en comparación con M2. De esta manera, podemos decir que en las muestras estudiadas, además de la obtención de la zeolita NaA, se dio también la formación de zeolita FAU. En la imagen de SEM de la

figura 1 se observan los cristales característicos (cubos) de la zeolita NaA y la presencia de la zeolita FAU [Ref. 3]. En la figura 2, las imágenes de SEM para las muestras M2 y M3 evidencian que para las condiciones de síntesis utilizadas éstas contienen una mayor proporción de la zeolita FAU; lo cual se corresponde con los resultados obtenidos por DRX.

La muestra M4, la cual fue sintetizada con Ludox® en lugar de Aerosil® a las condiciones de síntesis de M1 fue en la que se obtuvo el 100% de zeolita NaA, lo cual puede observarse en la figura 3 donde no hay presencia de la otra fase zeolítica.

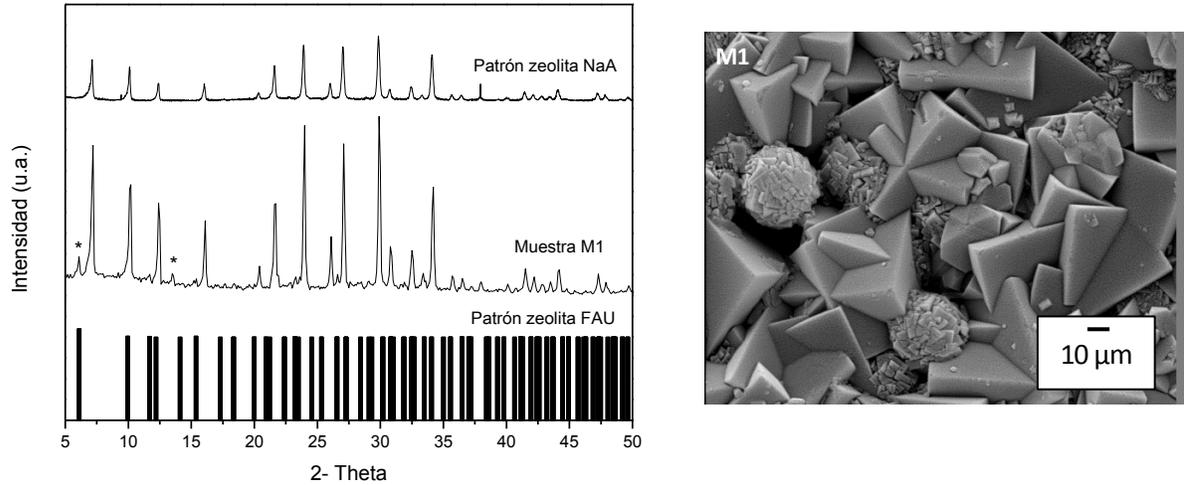


Figura 1. DRX e imagen SEM de la muestra M1.

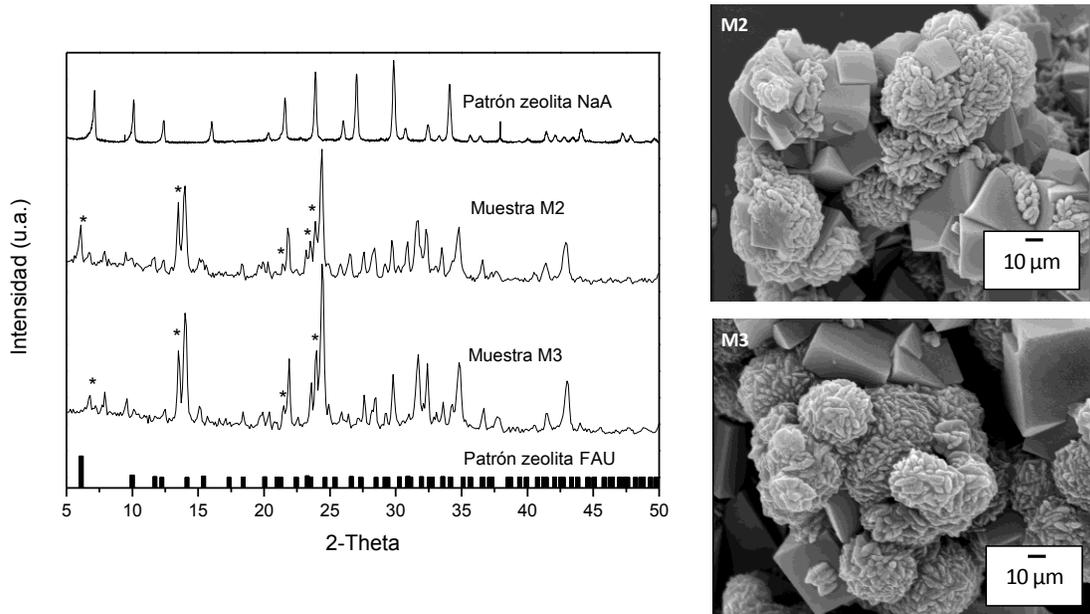


Figura 2. DRX e imágenes SEM de las muestras M2 y M3

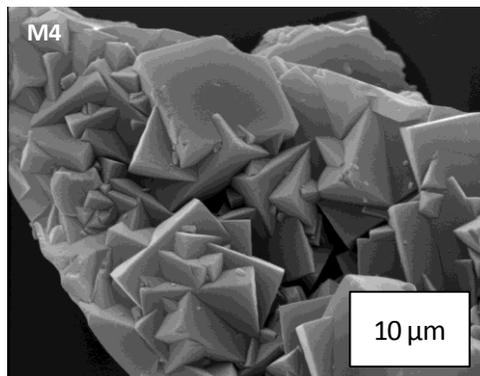


Figura 3. Imagen SEM de la muestra M4.

CONCLUSIONES

Para las condiciones de síntesis de 8 hs a 90°C, con un envejecimiento previo de 20 hs no se obtuvo al 100% la zeolita NaA, sino que se observó la formación de otra fase correspondiente a la zeolita FAU. Resultados similares se obtuvieron para las condiciones de síntesis en las que no se realizó el envejecimiento previo de la solución, incluso estas muestras presentaron mayor proporción de la otra fase zeolítica.

Por el contrario, las condiciones de síntesis más favorables, donde se logró la mayor proporción de zeolita NaA fueron 24 hs de síntesis a 60°C, con un envejecimiento previo de 20 hs. Al cambiar la fuente de silicio (Aerosil® por Ludox®) se logró obtener la fase zeolita NaA pura. Los resultados obtenidos son prometedores para la preparación de membranas de zeolita NaA sobre soportes porosos de acero inoxidable para ser aplicadas en procesos de separación de gases.

BIBLIOGRAFÍA

Martínez Galeano Y., Cornaglia L., Tarditi A. M., 2015. Aplicación de membranas de zeolita para la producción y recuperación de hidrógeno a bajas temperaturas. XIX Congreso Argentino de Catálisis y VIII Congreso de Catálisis del Mercosur, Bahía Blanca Argentina, 21-23 de septiembre de 2015.

Huang A., Wang N., Caro J., 2012. Step wise synthesis of sandwich-structured composite zeolite membranes with enhanced separation selectivity. Chem Commun 48, 3542–3544.

Mahdi A., Abdolreza A., Ahmadrza R., Bahram D., Mahdi F., 2013. Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. Advanced Powder Technology 25, 722–727