



## Zeolitización de arcillas rojas de Ecuador y aplicación en la adsorción de CO<sub>2</sub> Zeolitization of red clays from Ecuador and application in CO<sub>2</sub> adsorption

López-Córdova Carmen Milena

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador

Departamento de Química y Ciencias Exactas

Sección de Química Básica y Aplicada

Correo: [milena.lopez2009@gmail.com](mailto:milena.lopez2009@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0003-3759-3957>

Castillo Jessica Maribel

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador

Correo: [jessi\\_22castillo@hotmail.com](mailto:jessi_22castillo@hotmail.com)

<https://orcid.org/0000-0003-0047-3150>

Riofrio-Valarezo Lynda

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador

Correo: [lynda\\_jess@hotmail.com](mailto:lynda_jess@hotmail.com)

<https://orcid.org/0000-0002-7736-7869>

García-Berfon Luis Vicente

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador

Departamento de Química y Ciencias Exactas

Sección de Química Básica y Aplicada

Correo: [garciaberfon@gmail.com](mailto:garciaberfon@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0002-3136-4419>

Jaramillo-Fierro Ximena

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador

Departamento de Química y Ciencias Exactas

Sección de Química Básica y Aplicada

Correo: [xvjaramillo@utpl.edu.ec](mailto:xvjaramillo@utpl.edu.ec)

<https://orcid.org/0000-0002-3136-4419>

García-López Adriana Lucía

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ingeniería, Caracas, Venezuela

Correo: [adriana.ucv@gmail.com](mailto:adriana.ucv@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0003-0751-4576>

### Resumen

Se realizó la síntesis de zeolita LTA a partir de arcillas de Ecuador, empleando el método de fusión alcalina y posterior cristalización hidrotérmica a 90 °C. Las arcillas fueron calcinadas con NaOH variando el tiempo y temperatura de calcinación. La composición de la mezcla de síntesis y condiciones del tratamiento hidrotérmico se mantuvieron en todas las síntesis realizadas. La arcilla fue utilizada como fuente de silicio y aluminio, ajustando la composición de la mezcla con NaOH y H<sub>2</sub>O. Los sólidos se sometieron a caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), determinación de área específica y capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de las arcillas de partida y de las zeolitas sintetizadas. Fue posible obtener zeolita A, empleando iguales condiciones de síntesis para las tres arcillas estudiadas. El estudio de la evolución de la cristalización con el tiempo, indicó 2 h como un tiempo adecuado para obtener la zeolita. El área específica y la capacidad de adsorción de las zeolitas obtenidas a partir de las arcillas, se incrementa notablemente en comparación con las arcillas originales, sin embargo, la composición química no cambia apreciablemente.

**Descriptores:** Arcillas, fusión alcalina, Zeolita LTA, adsorción de CO<sub>2</sub>.

### Abstract

The LTA zeolite synthesis from Ecuador clays using the alkaline fusion method, and subsequent hydrothermal crystallization at 90 °C, was carried out. The clays were calcined with NaOH, varying the time and temperature of calcination. The composition of the synthesis mixture and hydrothermal treatment conditions were maintained in all the experiences carried out. The clay was used as a source of silicon and aluminum, adjusting the composition of the mixture with NaOH and H<sub>2</sub>O. The solids were subjected to a characterization by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (FRX), specific area determination and CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the starting clays and of the synthesized zeolites. It was possible to obtain zeolite A, using the same synthesis conditions for the three clays studied. The study of the evolution of the crystallization with time, indicated 2 h as an adequate time to obtain the zeolite. The specific area and the adsorption capacity of the zeolites obtained from the clays are remarkably increased compared to the original clays, however, the chemical composition does not change appreciably.

**Keywords:** Clays, Zeolite LTA, alkaline fusion, CO<sub>2</sub> adsorption.

## INTRODUCCIÓN

El calentamiento global se ha convertido en uno de los problemas ambientales más desafiantes que ha enfrentado la humanidad y que ha atraído atención mundial. La Cumbre de Acción Climática de la ONU 2019, ha establecido 1.5 °C como el límite social, económico, político y científicamente seguro del calentamiento global para fines de este siglo, y para conseguir esto, el mundo necesita trabajar para lograr cero emisiones netas para 2050 (Boykoff y Pearman, 2019). En las grandes emisiones de gases con efecto invernadero el CO<sub>2</sub> es el componente mayoritario, ya que se genera en la combustión de combustibles fósiles (Xia *et al.*, 2020).

Entre las diferentes tecnologías propuestas para la remoción de CO<sub>2</sub>, la absorción química con soluciones de alcano-aminas es la tecnología más aplicable para la captura de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, estas soluciones tienen la desventaja de causar una alta velocidad de corrosión en los equipos, alto consumo de energía en la regeneración y consumo de grandes volúmenes de solución (Yu *et al.*, 2012). Para superar estas desventajas, se han propuesto otras alternativas como el uso de otros solventes como soluciones acuosas de piperazina (Yuan y Rochelle, 2019) y emplear aditivos catalíticos en las soluciones de alcano-aminas (Seo *et al.*, 2020).

Una tecnología alternativa recomendada es la adsorción sobre sólidos, algunos problemas relacionados con esta tecnología incluyen la baja capacidad de adsorción a baja presión y la influencia de vapor de agua u otros vapores que pueden adsorberse sobre el sólido. Se ha reportado una amplia variedad de trabajos sobre adsorción de CO<sub>2</sub> en sólidos, entre estos el carbón activado (Li *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019), zeolitas (Kongnoo *et al.*, 2017; Chen y Ahn, 2014), sólidos mesoporosos (Zhao *et al.*, 2019; Azmi y Aziz, 2019), arcillas (Chen *et al.*, 2013; Chen y Lu, 2015; Villaquirán *et al.*, 2016).

Las zeolitas son sólidos cristalinos con estructura definida, estos poseen una amplia gama de aplicaciones como adsorbentes, catalizadores e intercambiadores iónicos. Su origen puede ser natural o sintético, actualmente se conocen alrededor de 234 tipos diferentes de estructura, y generalmente están constituidas por materiales aluminosilicatos, aunque en la actualidad clasifican como zeolitas otras composiciones. El mercado para zeolitas sintéticas estimado para el año 2023 es de \$5.9 billones/año. Los principales tipos de zeolitas comercializados son LTA, X, Y, USY y ZSM-5, entre estas, la zeolita LTA tiene un extenso uso como aditivo para detergente (Collins *et al.*, 2020). Otras aplicaciones de la zeolita LTA incluyen deshidratación de alcoholes y gas natural (Liu *et al.*, 2020;

Shirazain y Ashrafizadeh, 2015), como material bactericida y antimicrobiano (Belaabed *et al.*, 2016) y catalizadores (Dang *et al.*, 2017).

La zeolita Lynde Type A (LTA), o zeolita A, en su forma sódica tiene la siguiente fórmula general:  $Na_{12} [(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$ , es una zeolita sintética de poro pequeño (~ 4 Å) con relación Si/Al igual a 1. La zeolita se ha sintetizado por diferentes métodos, una revisión sobre estos se ha presentado recientemente en Collins *et al.* (2020). Entre estos métodos, el uso de materiales naturales baratos y abundantes es muy conveniente, ya que permite el aprovechamiento de los materiales y contribuye a la economía de un posible proceso a mayor escala.

En este trabajo se sintetizó zeolita LTA, usando como fuente de silicio y aluminio arcillas con alto contenido de hierro (arcillas rojas) abundantes en la zona Sur de Ecuador, empleando el método de fusión alcalina seguido de cristalización hidrotérmica. Las fases zeolíticas obtenidas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de rayos X (FRX), y determinación de área específica, asimismo se evaluó su potencial como adsorbentes de CO<sub>2</sub> en fase gas.

## DESARROLLO

### PROCEDIMIENTO PARA LA ZEOLITIZACIÓN

Una vez determinada la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la arcilla, se tomó esta como la relación correspondiente para la mezcla de síntesis, las relaciones Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> fueron tomadas con base en trabajos anteriores sobre síntesis de zeolitas a partir de geles aluminosilicatos (García *et al.*, 2016; López *et al.*, 2018).

Para la síntesis se fijó una cantidad de arcilla (20 g), y se calcularon las cantidades de NaOH y H<sub>2</sub>O a utilizar, según la composición de la mezcla de síntesis. La preparación se realizó según los siguientes pasos:

1. Mezcla de la arcilla con la cantidad de NaOH calculada, disuelta en un pequeño volumen de agua, hasta formar un lodo homogéneo.
2. Calentamiento del lodo arcilla-NaOH a alta temperatura (800-600 °C) durante un tiempo determinado (4 y 1 h)
3. Trituración del producto anterior y mezclado con el volumen de agua calculado, agitando la mezcla a temperatura ambiente por 1 h, para homogeneizar.
4. Tratamiento hidrotérmico de la mezcla anterior en recipientes tapados y calentados a 90 °C, durante 1 hasta 4 h.

5. Separación del producto sólido por filtración, lavado con agua para eliminar el exceso de álcali, y secado a 90 °C por toda la noche. Envasado del sólido para caracterización posterior.

#### CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Las arcillas originales y el producto de zeolitización se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

Difracción de Rayos X (DRX), en un difractor Bruker D8 Advance Eco, con radiación Cu K<sub>α</sub> (λ= 1.504 Å) operado a 30 kV, 20 mA y velocidad de barrido de 2 ° 2θ/min. A partir del patrón de DRX, se determinó la cristalinidad (%Crist) tomando como referencia una zeolita LTA sintetizada a partir de soluciones de aluminato de sodio y silicato de sodio, según la ecuación (1), tomando las líneas de DRX típicas de la zeolita LTA entre 20 y 40 °2θ.

$$\%Crist = \frac{\sum \text{Intensidades producto de síntesis}}{\sum \text{Intensidades zeolita sintética LTA}} * 100 \quad (1)$$

El análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) se realizó en equipo portátil Bruker modelo S1. El área específica (m<sup>2</sup>/g) de los sólidos se determinó en el equipo ChemiSorb 2720 de Micromeritics mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) empleando una mezcla gaseosa 30 % de N<sub>2</sub> diluido en He (Webb *et al.*, 1997). El cálculo del área específica se realizó aplicando el método de un solo punto con la ecuación BET, usando el software Chemisoft TPxV1.03.

La determinación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se determinó en el Chemisorb 2720, aplicando el siguiente procedimiento:

1. Pretratamiento de la muestra a 300 °C bajo flujo de N<sub>2</sub> por 2 h, según lo recomendado por Girimonte *et al.* (2017) en el puerto de tratamiento del equipo.
2. Dejar enfriar la muestra y pasar al puerto de análisis, donde se hace pasar un flujo de mezcla 10 % v CO<sub>2</sub> – 90 % v He a temperatura ambiente por 1 h para saturar la muestra con CO<sub>2</sub>, lo cual se indica por el equipo.
3. Desorción del CO<sub>2</sub> adsorbido por calentamiento bajo flujo de la mezcla CO<sub>2</sub> – He a 10 °C/min hasta 300 °C, manteniendo esta temperatura por 30 min.
4. El equipo registra la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido y mediante un archivo de calibración, reporta el volu-

men de CO<sub>2</sub> adsorbido a 273 K y 1 atm V<sub>CO<sub>2</sub></sub>, con este valor y la masa final de la muestra, w<sub>f</sub> (después de todo el tratamiento), se calcula la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, en milimol de CO<sub>2</sub>/ g de sólido, (mmol CO<sub>2</sub>/g).

$$C_{CO_2} \left( \frac{mmol \ CO_2}{g} \right) = V_{CO_2} * \frac{1000 \ mmol \ CO_2}{22400 \ mL \ a \ 273 \ K, \ 1atm} * \frac{1}{W_f} \quad (2)$$

#### DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

##### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS ORIGINALES

Las arcillas usadas provienen de tres provincias de Ecuador: Bolívar, Cañar y Loja, estas arcillas tienen un alto contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una coloración roja típica. Los materiales de partida disponibles en terrones relativamente grandes, fueron triturados y tamizados usando un tamiz de ASTM E11 BODY Núm. 60. En la Tabla 1 se muestra la composición química determinada por FRX. Como se observa en la tabla, los componentes mayoritarios son Si, Al, Fe, y Ti, el resto de los elementos detectados están en bajas proporciones.

Los patrones de DRX de las arcillas se muestran en la Figura 1, estos materiales son prácticamente amorfos, ya que se pueden clasificar dentro del grupo Alofano (Murray, 2006). En los patrones de DRX de las arcillas de Bolívar y Cañar se pueden observar líneas de baja intensidad a ángulo 2θ de 26 y 21, características de cuarzo. La baja intensidad de estas líneas indica que hay una baja proporción de este mineral, reflejado en la relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las arcillas (< 3).

##### SÍNTESIS REALIZADAS

En la Tabla 2 se muestran las condiciones de síntesis utilizadas para las arcillas estudiadas. Para la síntesis se utilizó el método de fusión alcalina recomendado por diversos autores, para la obtención de zeolitas a partir de arcillas, porcelana y cenizas (Ayele *et al.*, 2016; Wajima y Ikegami, 2009; Bai *et al.*, 2018). Las condiciones de síntesis fueron las mismas para las tres arcillas, con ligeras diferencias en la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparadas con las indicadas en las referencias de García *et al.* (2016) y López *et al.* (2018). Se ensayaron dos temperaturas y tiempos de calcinación de la arcilla con NaOH, previo al tratamiento hidrotérmico. Las condiciones de síntesis se indican en la Tabla 2, donde se pueden ver las condiciones del tratamiento de fusión alcalina y las de tratamiento hidrotérmico.

Tabla 1. Composición química (% en peso) de las arcillas utilizadas, determinada por FRX

Elemento	Arcilla de Loja	Arcilla Cochancay	Arcilla Bolívar
	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	35.5	30.2	33.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.5	19.6	21.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.27	22.5	7.55
TiO <sub>2</sub>	1.81	2.09	0.94
CaO	0.87	0.34	1.2
MnO	0.38	0.44	0.15
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.12	0.28	0.09
K <sub>2</sub> O	0.18	0.16	0.26
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.09	0.06
SnO <sub>2</sub>	0.07	0.10	0.11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.07	0.03
CeO <sub>2</sub>	0.19	0.17	0.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.09	0.44
CuO	0.04	0.05	0.07
NiO	0.02	0.07	0.01
ZnO	0.01	0.02	0.01
Sr	0.01	0.06	0.02
ZrO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.03
HfO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01
S	0.01	0.09	0.09
Rb	0.007	0.0065	0.0005

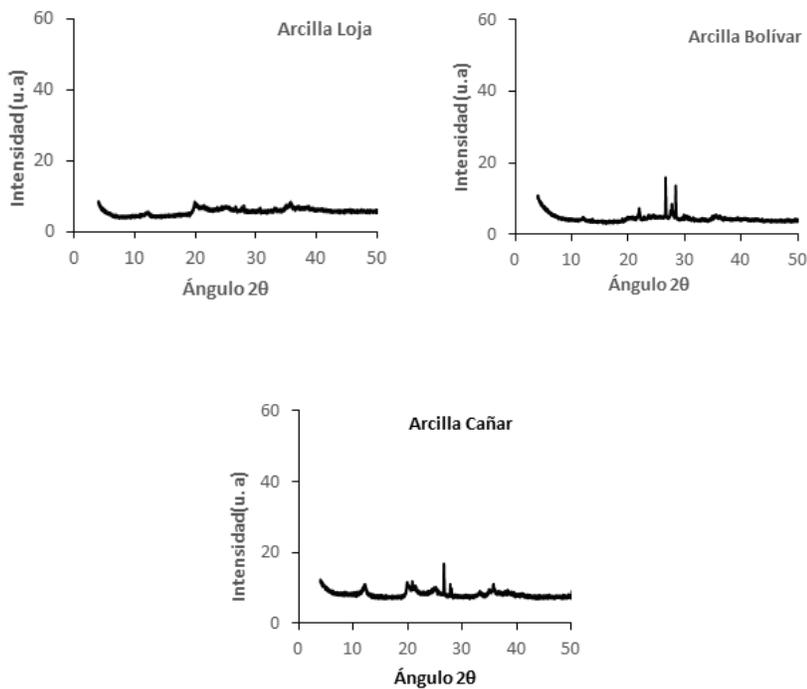


Figura 1. Patrones de DRX de las arcillas estudiadas

Tabla 2. Condiciones de la zeolitización de las arcillas

Arcilla	Composición de la mezcla de síntesis (Relaciones molares)			Tratamiento térmico con NaOH		Tratamiento hidrotérmico
	$SiO_2 / Al_2O_3$	$Na_2O / SiO_2$	$H_2O / Na_2O$	T °C	t (h)	
Loja	2.66	3	20	800 °C	4 h	90 °C por 2 h
				600 °C	1 h	
Bolívar	2.67	3	20	800 °C	4 h	
				600 °C	1 h	
Cochancay	2.61	3	20	800 °C	4 h	
				600 °C	1 h	

Para las síntesis se utilizó el método hidrotérmico con fusión alcalina, donde la arcilla es calcinada con NaOH a alta temperatura. Este método ha resultado eficiente para la síntesis a partir de arcillas de diferentes autores como Ayele *et al.* (2016). Durante la calcinación con NaOH a alta temperatura, se forman sales de sodio solubles incluso de materiales refractarios como cuarzo. El NaOH usado, además de actuar como activador en el proceso de fusión para formar aluminatos y silicatos más solubles y por ende más reactivos, también es necesario para la cristalización de la zeolita.

En este trabajo se fijó la composición de la mezcla de síntesis expresada en función de las relaciones molares

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}; \frac{Na_2O}{SiO_2}; \frac{H_2O}{Na_2O}$$

Estos valores determinan la rela-

ción arcilla/álcali y la relación sólido-liquido. En todas las síntesis realizadas se partió de 20 g de arcilla, y se calculó la cantidad de NaOH y H<sub>2</sub>O con base en las relaciones molares fijadas. Como patrón de comparación se tomó una zeolita A sintetizada a partir de geles aluminosilicatos, preparados a partir de soluciones de silicato de sodio y aluminato de sodio. En la Figura 2 se presenta el patrón de DRX de la zeolita A obtenida a partir de geles (Z<sub>A,gele</sub>), el cual indica una zeolita de alta pureza y cristalinidad. Todas las líneas de difracción de Rayos X, coinciden con el patrón de difracción simulado reportado para la zeolita A, reportado por la Inter-

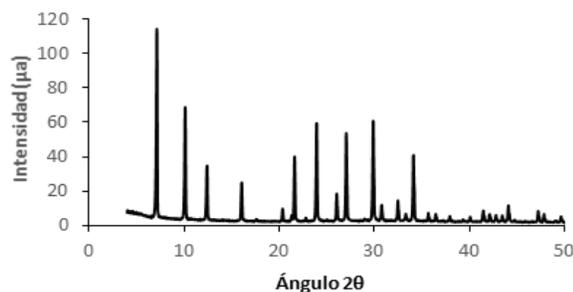


Figura 2. Patrón de DRX de zeolita sintética tipo LTA (Z<sub>A,gele</sub>)

national Zeolite Association, para la estructura LTA (Tracy y Higgins, 2001).

En las Figuras 3 a 5 se presentan los patrones de DRX de los productos de síntesis obtenidos con las tres arcillas bajo las condiciones de la Tabla 2. Para facilidad de comparación en los patrones de DRX de los sólidos sintetizados y de las arcillas de partida, se utilizó la misma escala para la intensidad de las líneas de DRX. En todas las experiencias se obtuvo un sólido con patrón de DRX característico de la zeolita LTA. Con la arcilla de Loja y la arcilla de Cañar (Figura 3 y Figura 5), al usar la menor temperatura y tiempo de calcinación se obtuvo mayor intensidad en las líneas de DRX, sugiriendo mayor cristalinidad de la zeolita. En tanto que, para la Arcilla de Bolívar se observa el comportamiento contrario: la zeolita obtenida calcinando la arcilla a la mayor temperatura y mayor tiempo de calcinación con NaOH, presenta mayor intensidad de las líneas DRX (Figura 4).

La composición de la mezcla de síntesis fue prácticamente la misma para todas las experiencias, con ligeras variaciones en la relación  $SiO_2 / Al_2O_3$  dependiendo de la arcilla usada. En trabajos anteriores Lee *et al.* (2018) reportaron que al aumentar la relación NaOH/material de partida de 0.6 y 2.5 obtienen mayor cristalinidad y menor tamaño de partícula, el valor mayor de esta relación corresponde a una relación molar  $Na_2O / SiO_2 = 3.3$  similar a la empleada en las síntesis. La relación  $H_2O / SiO_2 = 20$  usada tiene un valor relativamente bajo, lo que implica una menor cantidad de H<sub>2</sub>O y un menor tamaño del recipiente usado en la síntesis. La zeolita LTA se ha sintetizado a relaciones  $H_2O / SiO_2 > 20$  a tiempos > de 2 h, esto aunado a la mayor cantidad de agua que implica mayor tamaño del recipiente, son condiciones menos favorables para el potencial escalamiento de la síntesis.

Trabajos recientes de síntesis de zeolitas usando lodos rojos con contenidos de Fe entre 25 y 37 % han mostrado la factibilidad de obtener zeolitas con mezclas de síntesis que contienen otros componentes además de

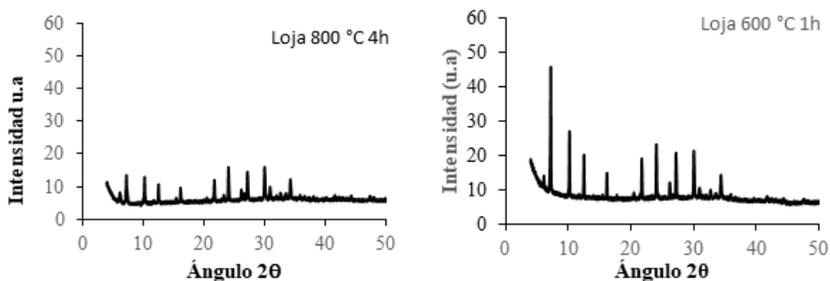


Figura 3. Patrón de DRX de Z<sub>AL</sub> a partir de arcilla de Loja calcinada con NaOH a 800 °C por 4 h y 600 °C por 1 h

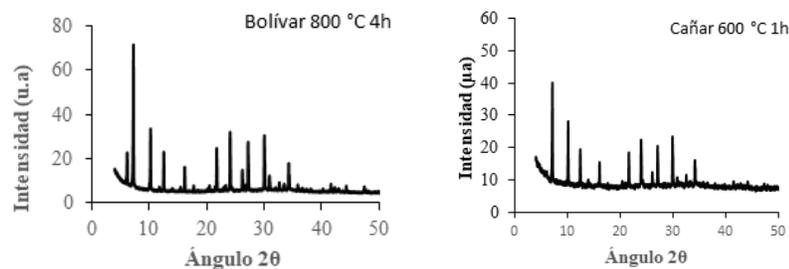


Figura 4. Patrón de DRX de Z<sub>AB</sub> a partir de arcilla Bolívar calcinada con NaOH a 800 °C por 4 h y 600 °C por 1 h

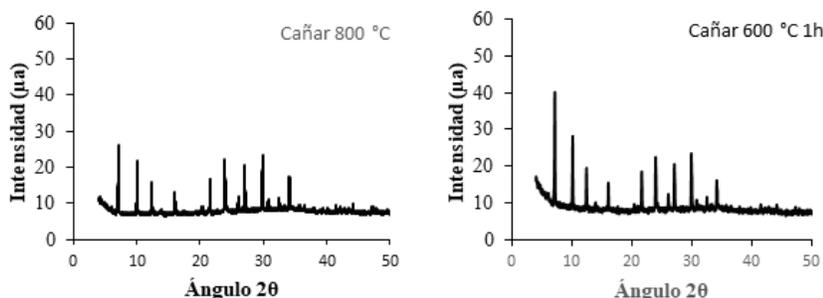


Figura 5. Patrón de DRX de Z<sub>AC</sub> a partir de arcilla Cañar calcinada con NaOH a 800 °C por 4 h y 600 °C por 1 h

silicio y aluminio. El Fe contenido en el lodo rojo no está estructuralmente incorporado en los cristales de zeolita, sino concentrado principalmente como un nano agregado de óxidos de hierro sobre la superficie del cristal (Belviso *et al.*, 2020, 2018).

Tomando como referencia la zeolita LTA sintetizada a partir de geles, (Z<sub>A<sub>gel</sub></sub>), se determinó el % de cristalinidad de las zeolitas sintetizadas, mostradas en la Tabla 3. La zeolita de mayor cristalinidad fue la obtenida a partir de la arcilla Bolívar donde la fusión alcalina se realizó a 800 °C por 4 h. La posibilidad comprobada de obtener zeolitas a partir de arcillas rojas, muy utilizadas para la fabricación de materiales de construcción (Mymrin *et al.*, 2015), significa un potencial uso para estos materiales.

Los valores % Rendimiento (cantidad de producto sólido obtenido al final de la síntesis por 100 g de arcilla original) de la Tabla 3 están entre 71 y 90 %. La pérdida de masa durante el proceso de zeolitización se puede deber a:

- Materia orgánica que se elimina en la calcinación.
- Especies solubles que pasan al licor madre.
- Pérdidas de sólido en las operaciones necesarias para obtener el sólido, tales como trituración del producto fundido, filtración y lavado del sólido.

Vale notar que el contenido de materia orgánica en la arcilla original fue similar en las tres arcillas, entre 10 y 12 %. Este valor fue determinado en experiencias de síntesis previas realizadas partiendo de la arcilla calcinada sin NaOH a 800 °C por 4 h (no mostradas en este trabajo), a partir de las cuales no se pudo obtener zeolita A con buena pureza y cristalinidad.

#### EFFECTO DEL TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN

En la síntesis con la Arcilla de Loja calcinada a con NaOH a 600 °C por 1 h, se varió el tiempo de cristalización entre 0 y 4 h, con el fin de observar la secuencia de cristalización de la zeolita. Para la muestra inicial (0 h de cristali-

Tabla 3. % de rendimiento en sólido de la síntesis y % de cristalinidad de Zeolitas a partir de arcillas

Muestra	% de Cristalinidad	% Rendimiento
ZAL 800 °C, 4 h	28	87
ZAL 600 °C, 1 h	38	79
ZAB 800 °C, 4 h	52	71
ZAB 600 °C, 1 h	41	81
ZAC 800 °C, 4 h	39	90
ZAC 600 °C, 1 hX	40	84

zación), se obtuvo un sólido amorfo de acuerdo con el patrón DRX (Figura 6a), se tomaron muestra a 0.5, 0.75 y 1 h obteniendo en todos los casos un sólido amorfo (DRX no mostrados), a 2 h y 4 h de cristalización se obtiene un sólido con patrón de DRX típico de la zeolita LTA (Figuras 6a y 6b). Los resultados anteriores indican una rápida cristalización entre 1 y 2 h, para luego mantenerse sin cambios notables hasta 4 h. En el patrón de DRX para 4 h de cristalización, puede verse una línea de DRX de baja intensidad a  $14^\circ 2\theta$ , probablemente de Hidroxisodalita (HS). Es probable que esta fase se siga desarrollando a mayores tiempos de cristalización, como se ha reportado en trabajos anteriores (López *et al.*, 2018). El tiempo de 2 h de cristalización para obtener la zeolita LTA es muy conveniente, para tener una mayor producción de zeolita en un potencial proceso a mayor escala.

DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> DE LAS ZEOLITAS OBTENIDAS

Para la medida del área específica de la zeolita LTA mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, es necesario intercambiar la

zeolita sódica con calcio, Ca<sup>+2</sup>, debido a que la zeolita sódica tiene un diámetro de poro cercano a 4 Å, muy similar al diámetro cinético de la molécula de N<sub>2</sub> de 3.64 Å (García *et al.*, 2013), esto hace que la difusión de la molécula de N<sub>2</sub> a través del sistema poroso de la zeolita no esté favorecida. Al intercambiar con Ca<sup>+2</sup>, el diámetro de poro de la zeolita aumenta aproximadamente a 5 Å, favoreciendo así la difusión de la molécula de N<sub>2</sub>.

Las medidas de CO<sub>2</sub> se realizaron a presión atmosférica (589 mm de Hg), con una mezcla de 10% CO<sub>2</sub> – 90 % He, esto significa que la presión parcial de CO<sub>2</sub> empleada fue de 58.9 mm de Hg. Es importante resaltar este valor, ya que la adsorción de CO<sub>2</sub> depende de la presión y temperatura de la medida (Qiang *et al.*, 2019; Kareem *et al.*, 2018): aumenta al crecer la presión de adsorbato, y disminuye al aumentar la temperatura.

Los valores de área específica y de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, para la zeolita LTA de referencia, las arcillas originales y los productos de síntesis, se muestran en la Tabla 4. En primer lugar, puede verse el efecto del intercambio con Ca<sup>+2</sup> en el mayor valor de área específica de la zeolita LTA obtenida a partir de geles. Sin

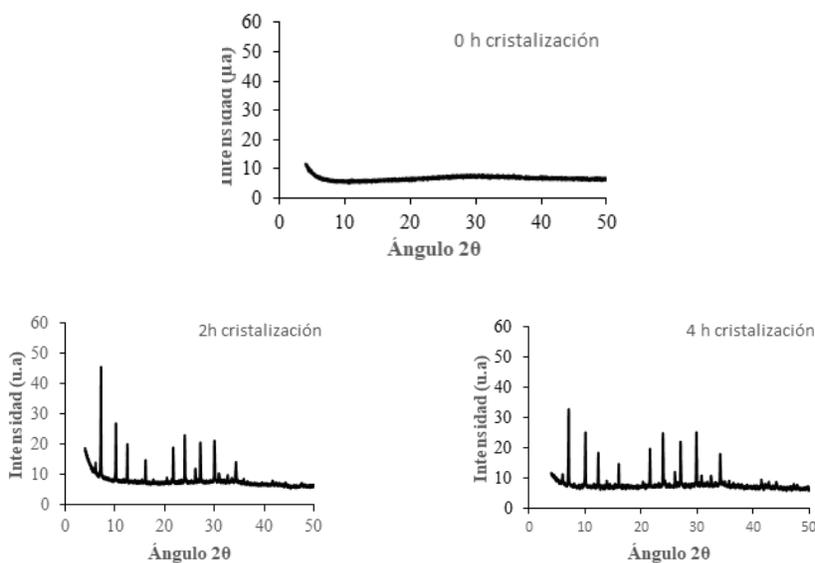


Figura 6. Patrón de DRX de los sólidos a 0, 2 y 4 h de cristalización, con la arcilla Loja calcinada con NaOH a 600 °C por 1 h

Tabla 4. Valores de área específica ,capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, y % de conversión a zeolita % X<sub>zeolita</sub>, en las síntesis realizadas

Muestra*	Forma zeolítica	Área específica (m <sup>2</sup> / g)	C <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mmol de CO <sub>2</sub> /g)	% X <sub>zeolita</sub>
(ZA, geles)	Cálcica	390.2	2.75	referencia
	Sódica	40.0	2.79	referencia
Arcilla Loja	----	44	0.10	----
Arcilla Bolívar	----	90	0.23	----
Arcilla Cañar	----	49	0.18	----
ZAL, 600 °C, 1 h	Cálcica	213.1	1.78	65 %
	Sódica	93.0	1.81	65 %
ZAB, 600 °C, 1 h	Sódica	105.2	1.58	57 %
ZAB, 800 °C, 4 h	Sódica	109.5	1.93	69 %
ZAC, 600 °C, 1 h	Sódica	82.2	1.31	47 %
ZAC 800 °C, 4 h	Sódica	89.5	1.54	55 %

embargo, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> se mantiene sin cambio en las zeolitas sódica y cálcica. Este comportamiento se puede atribuir al menor diámetro cinético de la molécula de CO<sub>2</sub> de 3.30 Å (Sivestre y Rodríguez, 2012), que permite su difusión en las zeolitas sódica y cálcica.

El valor de C<sub>CO<sub>2</sub></sub> de la muestra (ZA, geles) se compara con el reportado por Girimonte *et al.* (2017) para una zeolita 13X medida a temperatura y presión ambiente, usando una mezcla 10 % de CO<sub>2</sub> en aire, igual a 2.5 mmol de CO<sub>2</sub>/g.

Las arcillas originales tienen valores de área específica entre 44 y 90 m<sup>2</sup>/g, y bajos valores de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> entre 0.10 y 0.23 mmol CO<sub>2</sub>/g (Tabla 4). De acuerdo con investigaciones reportadas, las arcillas han mostrado baja capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>: 15 mgCO<sub>2</sub>/g, aún con valores de áreas específicas hasta de 200 m<sup>2</sup>/g (Yeste *et al.*, 2017). La funcionalización de arcillas con amina se ha utilizado como un método para mejorar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (Horri *et al.*, 2017; Vilarrasa *et al.*, 2017), llegando hasta una capacidad de adsorción de 1.53 mmol CO<sub>2</sub>/g (Gómez *et al.*, 2019). La modificación con aminas de zeolitas sintetizadas a partir de cenizas de cascara de arroz también ha mostrado ser efectiva para mejorar la adsorción de CO<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2018), así como la síntesis de zeolitas LTA con mesoporosidad (Chen y Ahn, 2014)

El procedimiento empleado en esta investigación para la zeolitización de la arcilla, aumenta significativamente la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, entre 1.31 y 1.93 mmol CO<sub>2</sub>/ g, atribuible a la formación de la zeolita. Dada la baja capacidad de adsorción de la arcilla, este parámetro se tomó como indicador de la conversión a zeolita de la arcilla (%X<sub>zeolita</sub>), según la ecuación (3), como una relación entre la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de la muestra, (C<sub>CO<sub>2</sub></sub>)<sub>muestra</sub> y la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de la zeolita LTA obtenida a partir de geles, (C<sub>CO<sub>2</sub></sub>)<sub>ZA,geles</sub>. Es de hacer notar que la estimación del %X<sub>zeolita</sub> usando la ecuación (3) es una aproximación basada en la suposición que la adsorción de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo solo en la zeolita. Existen software de análisis de datos de DRX, tales como DIFFRAC.SUITE TOPAS basado en el método Rietveld que permite cuantificar las mezclas de varias fases. De esta forma se podría determinar la cantidad de zeolita formada.

$$\%X_{zeolita} = \frac{(C_{CO_2})_{muestra}}{(C_{CO_2})_{ZA,geles}} * 100 \tag{3}$$

**CONCLUSIONES**

Fue posible zeolitizar las arcillas independientes de la composición química y mineralógica, usando composi-

ciones de mezcla de síntesis empleadas en síntesis a partir de geles aluminosilicatos, indicando que la presencia de otros componentes en la mezcla de síntesis diferentes a Si y Al, no afecta el proceso de cristalización de la zeolita. El tiempo y la temperatura de calcinación con NaOH influyen en las propiedades de la zeolita obtenida dependiendo del tipo de arcilla. Para la arcilla de Loja, se obtiene mayor cristalinidad de la zeolita a menor temperatura y tiempo de calcinación. Con la Arcilla Bolívar se favorece la cristalinidad a mayor temperatura y tiempo, y con la Arcilla Cochancay la cristalinidad se mantiene sin cambios en las condiciones evaluadas.

La caracterización realizada indica la diferencia entre el material arcilloso de partida y los productos zeolíticos obtenidos, con patrones de DRX notablemente diferentes, aumento de área específica y capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> después del proceso de zeolitización. El área específica de la forma cálcica fue notablemente mayor que el de la zeolita en forma sódica, sin embargo, en los valores de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> no hay una diferencia notable entre estas dos composiciones de zeolita.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL). Agradecimiento especial para la Mgr. Mónica Vega por la realización de los análisis de DRX.

#### REFERENCIAS

- Ayele L., Pérez, J., Chebude, Y. & Díaz, I. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*, 132-133, 485-490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.019>
- Azmi A. & Aziz M. (2019). Mesoporous adsorbent for CO<sub>2</sub> capture application under mild condition: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103022>
- Bai S., Zhou, L., Chang, Z., Zhang, C. & Chu, M. (2018). Synthesis of NaX zeolite from Longkou oil shale ash by alkaline fusion hydrothermal method. *Carbon Resources Conversion*, 1, 245-250. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.08.005>
- Belaabed, R., Elabed, S., Addaou, A., Laajab, A., Rodríguez, M. & Lahsini, A. (2016). Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55, 152-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.05.001>
- Belviso, C., Cannas, C., Pinna, N., Cavalcante, F., Lettino, A., Lotti, P. & Gatta, D. (2020). Effect of red mud added to zeolite LTA synthesis: Where is Fe in the newly-formed material? *Microporous and mesoporous Materials*, 298, 110058. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110058>
- Belviso, C., Kharchenko, A., Agostinelli, E., Cavalcante, F., Peddis, D., Varvaro, G. & Mintova, S. (2018). Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 270, 24-29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.038>
- Boykoff, M. & Pearman, O. (2019). Now or never: How media coverage of the IPCC special report on 1.5 °C shaped climate-action deadlines. *One Earth*, 1(3), 285-288. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.10.026>
- Chen, C. & Ahn, W. (2014). CO<sub>2</sub> adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. *Applied Surface Science*, 311, 107-109. <http://dx.doi.org/j.apsusc.2014.04.218>
- Chen, C., Park, D. & Ahn, W. (2013). Surface modification of a low cost bentonite for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science*, 283, 699-704. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.005>
- Chen, Y. & Lu, D. (2015). CO<sub>2</sub> capture by kaolinite and its adsorption mechanism. *Applied Clay Science*, 104, 221-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.036>
- Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. & Millar, G. (2020). A critical review of waste resources, synthesis and applications for zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials*, 291, 109667. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667>
- Dang, T., Chen, B. & Lee, D. (2017). Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 79, 14-22. <http://dx.doi.org/10.1016/2017.03.009>
- García, A., López, C., García, L., Casanova, J. & Goldwasser, M. (2016). Improvements in the synthesis of zeolites with low Si/Al ratio from Venezuelan sodium silicate for an environmentally friendly process. *Ingeniería e Investigación*, 36, 62-69. <http://dx.doi.org/10.15446/ing.investig.v36n1.52855>
- García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., López, A. & Navaza, J. (2013). Gases permeability in ZSM-5 membranes. *Afinidad LXX*, 561, 43-47.
- Girimonte, R., Formisani, B. & Testa, F. (2017). Adsorption of CO<sub>2</sub> on a confined fluidized bed of pelletized 13X zeolite. *Powder Technology*, 311, 19-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.033>
- Gómez, G., Sanz, E., Arencibia, A., Pizarro, P., Sanz, R. & Serrano, D. (2019). CO<sub>2</sub> adsorption on amine functionalized clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 38-47. <https://doi.org/j.micromeso.2019.03.012>
- Horri, N., Sanz-Pérez, E., Arencibia, A., Sanz, R. & Frini-Srasra, N. (2019). Amine grafting of acid activated bentonite for carbon dioxide capture. *Applied Clay Science*, 180, 105195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105195>
- Huang, G., Liu, Y., Wu, X. & Cai, J., (2019). Activated carbons prepared by the KOH activation of a hydrochar from garlic peel and their CO<sub>2</sub> adsorption performance. *New Carbon Materials*, 34, 247-257. [http://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60014-4](http://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60014-4)

- Kareem, F., Shariff, A., Ullah, S., Dreisbach, F., Keong, L., Mellon, N. & Garg, S. (2018). Experimental measurements and modeling of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on 13X and 5A zeolites. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 50, 115-127. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.11.016>
- Kongnoo, A., Tontisirin, S., Worathanakul, P. & Phalakornkule, C. (2017). Surface characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash. *Fuel*, 193, 385-394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.087>.
- Lee, M., Park, J., Kam, S. & Lee, C. (2018). Synthesis of NaA zeolite from Jeju Island scoria using fusion/hydrothermal method. *Chemosphere*, 207, 203-208. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.080>
- Li, D., Zhou, J., Wang, Y., Tian, Y., Wei, L., Zhang, Z. & Li, J. (2019). Effects of activation temperature on densities and volumetric CO<sub>2</sub> adsorption performance of alkali-activated carbons. *Fuel*, 238, 232-239. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.122>
- Liu, B., Kita, H. & Yogo, K. (2020). Preparation of Si-rich LTA zeolite membrane using organic template free solution for methanol dehydration. *Separation and Purification Technology*, 239, 116533. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116533>
- López, C., García, A., Ríos, M., Pérez, M., Román, J., García, L. & Villarroel, A. (2018). Pilot scale up of zeolite NaA synthesis from aluminosilicate gels obtained using untreated industrial venezuelan materials. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 17, 75-86. <http://doi.org/10.24275/uam/izl/dcbi/revmexingquim/2018v17n1/LopezC>
- Murray H. (2006). Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Developments in Clay Science*, 2, 7-31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2).
- Mymrin, V., Klitzke, W., Alekseev, K., Catai, R., Nagalli, A., dos Santos Izzo, R. & Romano, C. (2015). Red clay application in the utilization of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials. *Applied Clay Science*, 107, 28-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.031>
- Qiang, Z., Shen, X., Guo, M., Cheng, F. & Zhang, M. (2019). A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO<sub>2</sub> at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.062>
- Seo, S., Lages, B. & Kim, M. (2020). Catalytic COs absorption in an amine solvent using nickel nanoparticles for post-combustion carbon capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 36, 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.011>
- Shirazain, S. & Ashrafizadeh, S. (2015). LTA and ion exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 132-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.034>
- Silvestre, J. & Rodríguez, F. (2012) Nuevos materiales de carbón para la captura de CO<sub>2</sub>. *Boletín del grupo español del carbón*, 24, 2-6.
- Tracy M. & Higgins, J. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. USA: International Zeolite Association. Recuperado de [http://www.iza-structure.org/books/Collection\\_4ed.pdf](http://www.iza-structure.org/books/Collection_4ed.pdf).
- Vilarrasa, E., Cecilia, J., Azevedo, D., Cavalcante, C. & Rodríguez-Castellón, E. (2017). Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO<sub>2</sub> capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 249, 25-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.049>.
- Villaquirán, M., Gordillo, M., Mejía de Gutiérrez R & Constanza-Gallegos, N. (2016). Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XVII (1), 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.01.010>
- Wajima, T. & Ikegami, Y. (2009). Synthesis of crystalline zeolite 13X from waste porcelain using alkali fusion. *Ceramics International*, 35, 2983-2986. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.014>
- Wang, Y., Du, T., Qiu, Z., Song, Y., Che, S. & Fang, X. (2018). CO<sub>2</sub> adsorption on polyethylenimine modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.040>
- Webb, P., Orr, C., Camp, R., Olivier, J. & Yunes, S. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, USA: Micromeritics Instrument Corporation.
- Xia, F., Zhang, X., Cai, T., Wu, S. & Zhao, D. (2020). Identification of key industries sector with energy-related CO<sub>2</sub> emission and analysis of their potential for energy conservation and emission reduction in Xinjiang, China. *Science of the total environment*, 708, 134587. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134587>
- Xie, W., Zhou, F., Bi, X., Chen, D., Li, J., Sun, S. & Chen, X. (2018). Accelerated crystallization of magnetic 4A zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 358, 441-449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.007>
- Yeste, M., Gatica, J., Ahrouch, M. & Vidal, H. (2017). Clay honeycomb monoliths as low cost CO<sub>2</sub> adsorbents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 415-423. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.07.031>
- Yu, C., Huang, C. & Tan, C. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745-769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Yuan, Y. & Rochelle, G. (2019). CO<sub>2</sub> absorption rate and capacity of semi-aqueous piperazine for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 85, 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.ijgge.2019.03.007>.
- Zhao, P., Zhang, G., Xu, Y. & Lv, Y. (2019). Amine functionalized hierarchical bimodal mesoporous silicas as a promising nanocomposite for highly efficient CO<sub>2</sub> capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 543-557. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.001>