



UNIVERSITAT
JAUME·I

UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ
ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGIA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Ingeniería Química

**APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR
USADO DE F.C.C. DE REFINERIAS.**

TESIS DOCTORAL
ENRIQUE SANCHEZ VILCHES

Castellón, 1994

AGUSTÍN ESCARDINO BENLLOCH, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DIRECTOR DEL INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN Y JOSÉ LUIS AMORÓS ALBARO, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN.

CERTIFICAN: Que D. ENRIQUE SANCHEZ VILCHES, ha realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Jaume I de Castellón, el trabajo que bajo el título «APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR USADO DE F.C.C. DE REFINERIAS», presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón, a veintinueve de Septiembre de mil novecientos noventa y cuatro.

Fdo. *Agustín Escardino Benlloch*
Catedrático de Ingeniería Química

Fdo. *José Luis Amorós Albaro*
Catedrático de Ingeniería Química

A Paloma y mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado íntegramente en los laboratorios del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón, concertado con la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, por lo que quiero que conste mi agradecimiento a ambas instituciones, por permitirme disponer de los medios necesarios para llevarlo a cabo. Así mismo quiero expresar mi gratitud a la empresa BP Oil España, S. A. por su disponibilidad y colaboración en la realización de este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento personal, para los Drs. D. Agustín Escardino Benloch y D. José Luis Amorós Albaro, a quienes he tenido la suerte de conocer y en los que siempre he encontrado el estímulo, la ayuda y los consejos que han hecho posible mi labor.

Por último, quiero agradecer a todos los compañeros del Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, de la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas y del Departamento de Ingeniería Química, la colaboración y el apoyo que me han prestado en cuantas ocasiones ha sido necesario.

Indice

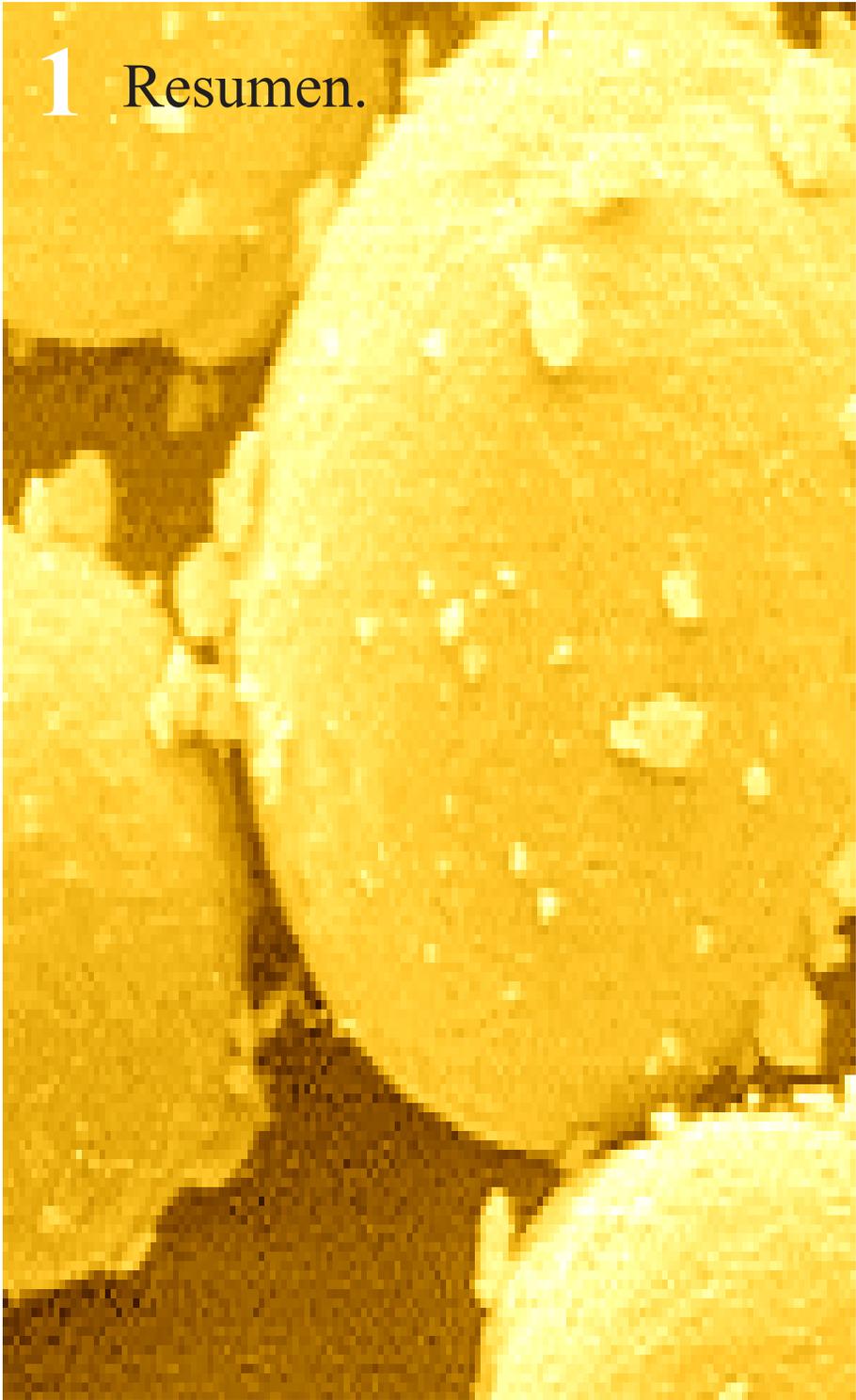
1 Resumen	1
2 Introducción	5
2.1. Residuos industriales	7
2.1.1. Generalidades	
2.1.2. Gestión de residuos industriales	
2.1.2.1. Residuos a valorizar	
2.1.2.2. Residuos a transformar o destruir	
2.1.2.3. Residuos a depositar	
2.2. Posible utilización del catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinерías como materia prima	13
2.2.1. Fabricación de fritas cerámicas	
2.2.2. Obtención de vidriados cerámicos para pavimento gresificado	
2.2.3. Síntesis de Zeolita 4A	
2.3. Fritas y vidriados cerámicos	14
2.3.1. El proceso de fabricación de fritas	
2.3.1.1. Razones que justifican el empleo de fritas	
2.3.1.2. Materias primas	
2.3.1.3. El fritado	
2.3.1.4. Clasificación	
2.3.2. Vidriados cerámicos	
2.3.2.1. Aplicación de las materias primas y cocción de las mismas junto con el soporte (monococción) o con el soporte cocido previamente (bicocción) para obtener el recubrimiento vidriado	
2.3.2.2. Formulación de la composición de la capa o capas que se aplican para obtener el recubrimiento vidriado	
2.3.2.3. Clasificación de los esmaltes empleados en el recubri- miento de baldosas cerámicas	
2.4. Zeolitas	39
2.4.1. Composición y estructura	
2.4.2. Zeolitas naturales y sintéticas	
2.4.3. Propiedades	
2.4.3.1. Fenómenos de adsorción	
2.4.3.2. Intercambio iónico	
2.4.3.3. Efecto de tamiz molecular	
2.4.3.4. Elevada superficie específica	

2.4.4.	Usos y aplicaciones	
2.4.4.1.	Aplicaciones como adsorbentes	
2.4.4.2.	Aplicaciones catalíticas	
2.4.4.3.	Aplicaciones como intercambiadores iónicos	
2.4.5.	Datos económicos	
2.4.6.	Obtención	
2.4.6.1.	Síntesis tradicional	
2.4.6.2.	Síntesis a partir de materias primas naturales y subproductos de la industria química	
2.4.7.	Mecanismo y cinética de la cristalización de zeolitas	
2.4.7.1.	Introducción	
2.4.7.2.	Modelo cinético aplicable a la cristalización de zeolitas	
2.5.	Objeto y alcance de esta investigación	81
2.5.1.	En la industria de baldosas cerámicas	
2.5.2.	Fabricación de Zeolita 4A	
3	Materiales, aparato y técnica experimental	85
3.1.	Materiales	87
3.1.1.	Catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinerías	
3.1.2.	Materias primas utilizadas para la obtención de las fritas	
3.1.3.	Materiales utilizados para la obtención de los recubrimientos vidriados	
3.2.	Aparatos y Técnica experimental	97
3.2.1.	Fusión de fritas	
3.2.2.	Obtención de los vidriados	
3.2.3.	Medida de propiedades de los vidriados obtenidos	
3.2.3.1.	Blancura	
3.2.3.2.	Brillo	
3.2.3.3.	Microdureza	
3.2.3.4.	Resistencia a la abrasión	
3.2.3.5.	Resistencia química	
3.2.4.	Síntesis de Zeolita 4A	
3.2.4.1.	Aparato y técnica experimental para la síntesis de Zeolita 4A a escala de laboratorio	
3.2.4.2.	Determinación cualitativa y cuantitativa de Zeolita 4A	
3.2.4.3.	Aparato y técnica experimental para la obtención de Zeolita 4A a escala piloto	

3.2.5.	Características y propiedades de la Zeolita 4A obtenida	
3.2.5.1.	Características morfológicas	
3.2.5.2.	Capacidad de intercambio iónico	
3.2.5.3.	Distribución de tamaño de partícula	
3.2.5.4.	Blancura	
4	Resultados y discusión	115
4.1.	Utilización del catalizador usado como sustituto del caolín en la fabricación de fritas	117
4.1.1.	Aspecto de las fritas	
4.1.2.	Fusión a escala de laboratorio	
4.1.2.1.	Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas utilizadas para preparar vidriados opacos en azulejos	
4.1.2.2.	Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas utilizadas para preparar vidriados transparentes en azulejos	
4.1.3.	Fusión a escala semi-industrial (Horno continuo de gas)	
4.1.3.1.	Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas obtenidas a escala semi-industrial (horno continuo de gas) utilizadas para preparar vidriados opacos brillantes en pavimento gresificado	
4.2.	Utilización del catalizador usado para la obtención de vidriados de pavimento gresificado	122
4.2.1.	Obtención de vidriados a partir de la frita FD1 fundida a escala semi-industrial (horno continuo de gas)	
4.2.1.1.	Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado	
4.2.1.2.	Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de caolín por catalizador usado	
4.2.2.	Obtención de vidriados a partir de la frita FD2 fundida a escala semi-industrial (horno continuo de gas)	
4.2.2.1.	Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado	
4.2.2.2.	Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de caolín por catalizador usado	

4.3. Utilización del catalizador usado para la obtención de Zeolita 4A	131
4.3.1. Síntesis a escala de laboratorio	
4.3.1.1. Experimentos previos para la determinación de la velocidad de giro del agitador	
4.3.1.2. Experimentos realizados con catalizador usado, tratado térmicamente a 900°C	
4.3.1.3. Experimentos realizados con catalizador usado sin tratamiento térmico	
4.3.1.4. Experimentos realizados con catalizador usado tratado térmicamente a 800°C	
4.3.2. Características del producto obtenido	
4.3.2.1. Caracterización morfológica	
4.3.2.2. Capacidad de intercambio iónico	
4.3.2.3. Distribución de tamaño de partícula (DTP)	
4.3.2.4. Blancura	
4.3.3. Estudio cinético	
4.3.3.1. Consideraciones generales	
4.3.3.2. Modelo cinético elegido	
4.3.4. Obtención de Zeolita 4A en planta piloto	
5 Conclusiones	171
6 Recomendaciones	179
7 Apéndice	183
7.1 Determinación del elemento limitante del proceso	185
7.2. Cálculo del rendimiento de la reacción	188
8 Bibliografía	191

1 Resumen.



Se ha tratado de encontrar nuevas aplicaciones para el catalizador usado de las Unidades de F.C.C. de Refinerías (en adelante CUR).

Dadas las características de este residuo industrial inerte (distribución granulométrica, superficie específica elevada y relación Si:Al en su composición), se ha estudiado la posibilidad de: a) utilizarlo como materia prima, sustituyendo al caolín en la fabricación de fritas cerámicas; b) emplearlo como materia prima, sustituyendo al caolín que se adiciona a las suspensiones acuosas de esmaltes cerámicos para mantener la estabilidad de las mismas o sustituyendo a Si y Al, en la formulación de los esmaltes; c) como material de partida para la obtención de zeolita 4A.

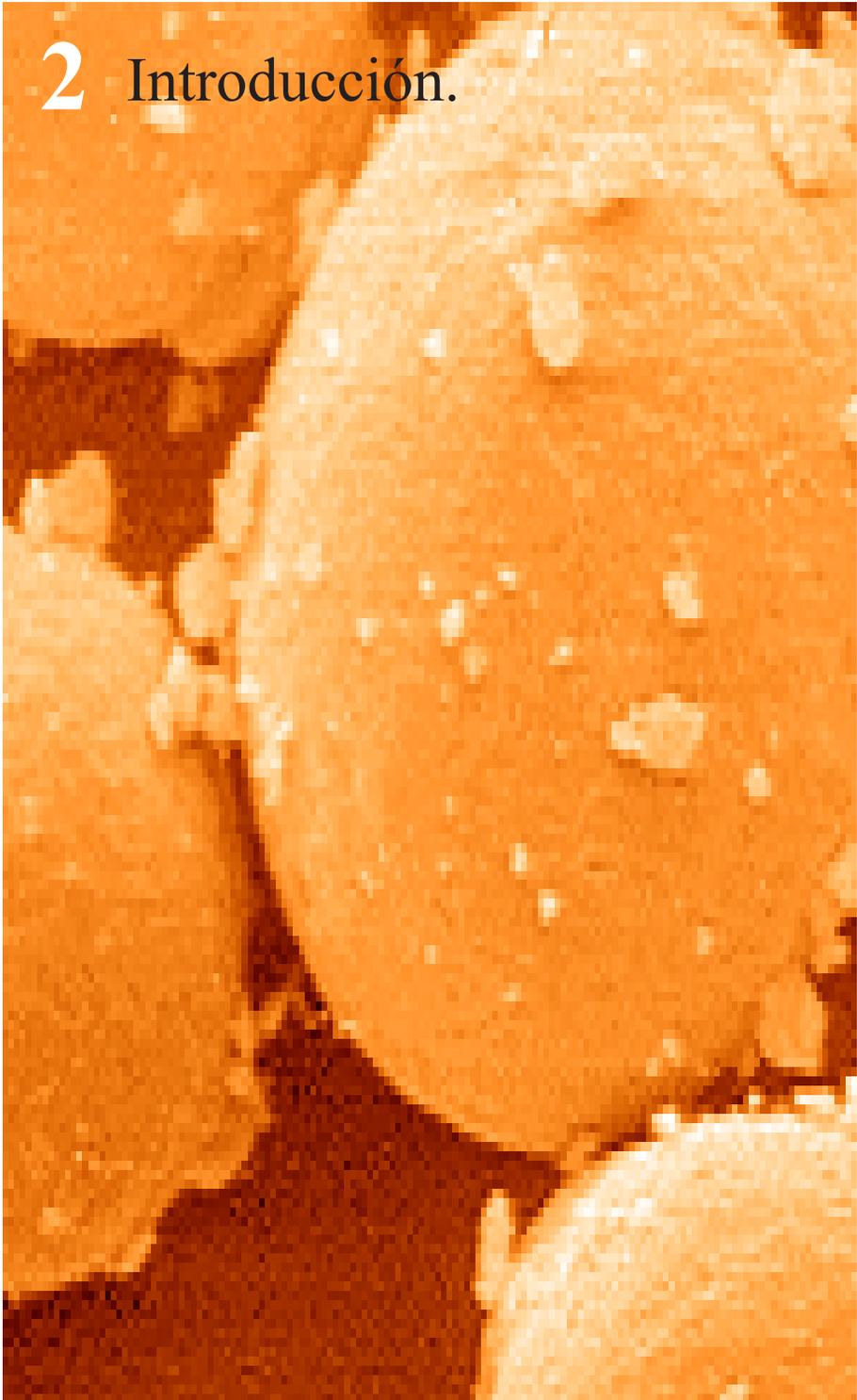
En primer lugar, se han comparado las propiedades de los vidriados obtenidos a partir de cuatro fritas industriales diferentes y las características de los vidriados que resultan de aplicar fritas análogas, que se han preparado en el laboratorio, sustituyendo el caolín, presente en las materias primas de éstas, por CUR. Los resultados obtenidos han sido valorados positivamente.

Posteriormente, utilizando CUR en vez de caolín, se preparó una de estas fritas, fundiéndola en un horno semiindustrial y aplicándola posteriormente. Los vidriados obtenidos presentaron también buenas cualidades técnicas y estéticas.

A continuación, se han comparado las propiedades de los vidriados obtenidos con un esmalte industrial, que se emplea para obtener recubrimientos vidriados en piezas de pavimento cerámico, con las propiedades de los vidriados resultantes de sustituir, en la composición de dicho esmalte: a) el caolín por CUR; b) parte de la mezcla $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por CUR. Los vidriados obtenidos tienen, en ambos casos, propiedades adecuadas para ser utilizados como recubrimiento en piezas de pavimento cerámico.

Finalmente, se ha puesto a punto un procedimiento mediante el cual se puede obtener zeolita 4A, con un grado de cristalinidad superior al 90%, a partir de CUR. Este método, desarrollado a escala de laboratorio, se ha ensayado en planta piloto, habiéndose logrado unos excelentes resultados. La zeolita 4A obtenida posee una capacidad de intercambio iónico análoga a la de la zeolita 4A comercial y un índice de blancura y distribución de tamaño de partícula que se encuentran dentro del límite recomendado para utilizarla como aditivo (para la captación de iones Ca^{2+}) en la fabricación de detergentes.

2 Introducción.



2.1. RESIDUOS INDUSTRIALES

2.1.1. Generalidades

Dada la creciente preocupación de la humanidad por la protección del medio ambiente, uno de los temas de mayor actualidad, por su evidente incidencia sobre dicho medio es, sin duda, la problemática de la contaminación por residuos, su evacuación y/o tratamiento y la potencial recuperación de recursos a partir de dichos residuos [1-7].

La Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (O.C.D.E.) define los residuos sólidos (en adelante R.S.) como «aquellas materias generadas en las actividades de producción y consumo, que no han alcanzado un valor económico en el contexto en que son producidas». Esta falta de valoración económica puede ser debida a que no existe una tecnología adecuada para su aprovechamiento o a la dificultad para comercializar los productos recuperados, bien por el elevado coste del proceso de recuperación, bien porque no existan mercados para dichos productos o por rechazo de los mismos.

Los residuos industriales se definen, de forma genérica, como cualquier material sólido, pastoso o líquido, resultante de un proceso de fabricación, transformación, utilización, consumo o limpieza cuyo productor o poseedor destina al abandono.

Un material es o no residual en función de que, en un momento determinado, se le atribuya un valor. En consecuencia:

- el concepto de residuo es variable en el tiempo y en el espacio.
- un residuo, al cual se le atribuye un valor, deja de serlo.

Los residuos industriales se pueden clasificar siguiendo varios criterios, aunque generalmente la clasificación se efectúa en base al tipo de tratamiento al que pueden ser sometidos. De acuerdo con este concepto se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1. *Residuos asimilables a urbanos (RAU)*: son aquellos que por su características pueden ser gestionados junto a los residuos urbanos. Fundamentalmente están constituidos por plásticos, maderas, papel y cartón. Su deposición se realiza en vertederos urbanos.

2. *Residuos inertes (RI)*: engloba aquellas sustancias que presentan insolubilidad prácticamente total en agua y cualquier ácido diluido: chatarras, vidrios, cenizas, refractarios, arenas de moldeos, etc.

Se caracterizan por su inocuidad y no ser nocivos para el medio ambiente, siendo posible su depósito en vertederos controlados sin necesidad de tratamiento e incluso como relleno en obras públicas [8][9].

3. *Residuos tóxicos y peligrosos (RTPs)*: son catalogados así los que presentan ciertas características de toxicidad y peligrosidad. El problema de estos residuos radica en su diversidad y concentración.

Además de la distribución sectorial de la producción de RTPs existe también una distribución geográfica que, en nuestro país, es muy irregular y está muy relacionada con la implantación industrial.

El creciente interés social por los residuos se manifiesta en la intensa actividad legislativa que se ha desarrollado en los últimos años y en el incremento de la producción científica sobre temas relacionados con ellos [10]. En España, según el Centro de Información y Documentación Científica del CSIC (CINDOC), se ha pasado de unos 70 trabajos publicados en revistas españolas de carácter científico y tecnológico en 1979, a los 117 trabajos publicados en 1988, de los cuales, un 49% se ha ocupado de los residuos industriales. No obstante, todavía existe un alto porcentaje de trabajos que solo tratan aspectos generales, sin abordar problemas concretos.

2.1.2. Gestión de residuos industriales

Una vez fijada la idea de que el residuo es un producto no deseado por su poseedor y que como consecuencia de ello va a ser abandonado, será preciso estudiar la mejor forma de orientar ese abandono hacia una menor repercusión en el medio receptor o mejor aún, buscar su re inserción en el medio productivo o de consumo.

El tratamiento de los residuos industriales incluye el conjunto de acciones encaminadas a buscar soluciones válidas a los problemas que éste presenta a la industria productora.

Las soluciones adoptadas en una planta o en un sector pueden no resultar válidas para otra de características aparentemente similares. Por ello es impor-

tante establecer, antes de escoger una estrategia concreta de actuación, procesos alternativos de gestión [11-13].

Desde el punto de vista del residuo y sobre todo, considerando el destino final del mismo, se pueden establecer tres categorías:

- Residuos a valorizar
- Residuos a transformar o destruir
- Residuos a depositar

Esta distribución es exclusivamente de orden práctico, al considerar que lo único definitivo en todo el proceso de gestión de un residuo es que finalmente hay que hacer algo con él, independientemente de cuál haya sido su trayectoria de formación, si bien es cierto que su almacenamiento, transporte y manipulación estará condicionado al grado de peligrosidad que presente.

El Consejo de la Unión Europea considera que un residuo es peligroso «cuando contiene o está contaminado por las sustancias señaladas en el Anexo a la directiva 78/319/CEE, relativa a los residuos tóxicos y peligrosos de tal forma, en tales cantidades o en tales concentraciones, que constituya un riesgo para la salud o el Medio Ambiente».

La peligrosidad de un residuo no implica necesariamente una mayor complejidad en su tratamiento, sino simplemente que es necesario adoptar una serie de medidas adicionales de seguridad, tanto en su manipulación, como en su disposición final.

2.1.2.1. Residuos a valorizar

Independientemente de la reutilización directa del subproducto, se pueden prever tres formas de valoración, según las características, cantidad y situación geográfica del residuo.

i) Valoración energética

Se aplica fundamentalmente a residuos orgánicos, siendo la incineración el procedimiento más representativo de los de este grupo. Con él se trata de aprovechar el calor generado en la combustión de los residuos para la producción de vapor.

La característica fundamental en este tipo de valorización es el poder calorífico del residuo.

Con una tecnología apropiada, se puede incluso pensar en la utilización directa del residuo como combustible secundario en determinados procesos industriales.

ii) Recuperación de materias primas no energéticas

Los métodos de tratamiento son muy variados, en función de que se realicen sobre residuos orgánicos o minerales y del valor de la sustancia que se quiera recuperar.

iii) Valoración como materias primas auxiliares

La valoración de los residuos como materias primas alternativas se aplica en la medida en que los productos que se deseen fabricar no precisen estar sometidos a criterios de calidad muy rigurosos. Su ámbito se extiende a los materiales de gran difusión, fabricados en gran tonelaje y a precios muy bajos (materiales para estructuras, vidrio, cerámica, plástico, etc.).

La amplitud de este campo es infinita, ya que el único límite en la búsqueda de aplicaciones es el de la imaginación del productor-consumidor.

2.1.2.2. Residuos a transformar o destruir

Los tratamientos convencionales de destrucción o transformación de residuos, se pueden dividir en dos grandes grupos:

- Tratamientos térmicos
- Tratamientos físico-químicos

i) Tratamientos térmicos: La incineración

La incineración es un procedimiento susceptible de ser utilizado para la eliminación de residuos cuando éstos son combustibles. Puede aplicarse a desechos sólidos, líquidos o gaseosos, si bien estos últimos no suelen formar parte de los que típicamente son tratados en una planta de este tipo.

La destrucción térmica de los residuos tóxicos y peligrosos implica la exposición controlada de los mismos a elevadas temperaturas (normalmente a 900°C o incluso superiores) y generalmente, en un medio oxidante.

Los procesos de incineración incluyen: sistemas de oxidación térmica, de aire enrarecido o de incineración pirolítica; procesos industriales a altas temperaturas en los que se utilizan los residuos como combustible (que son los universalmente empleados), y tecnologías de vanguardia que utilizan altas temperaturas, tales como sales licuadas, plasma u hornos eléctricos.

La incineración es el tratamiento térmico más utilizado en la destrucción de residuos no recuperables.

ii) *Tratamiento físico-químico*

El tratamiento físico, químico y biológico comprende un conjunto de técnicas que pueden ser utilizadas para prevenir la descarga de materiales peligrosos en el medio ambiente o alterar su propia composición. Así, pueden utilizarse métodos químicos para recuperar metales de los residuos, como el cromo, por ejemplo. El tratamiento químico no sólo elimina metales tóxicos de los efluentes descargados al medio ambiente, sino que, al mismo tiempo, permite conservar y reciclar recursos naturales, con frecuencia escasos.

Por otra parte, las bacterias y otros organismos generan proteínas fijadoras de metales y otras sustancias que son capaces de eliminarlas con un alto grado de especificidad. Mientras los métodos químicos son los más útiles para destruir la mayor parte de los metales en los residuos, los procesos biológicos son más eficaces para eliminar bajas concentraciones de metales, que aún son tóxicos. De esta manera, los métodos químicos y biológicos se complementan frecuentemente, constituyendo un sistema de tratamiento primario y secundario, respectivamente.

Los métodos físicos de tratamiento pueden utilizarse como técnicas separadas o complementarias a los métodos químico o biológico.

La luz ultravioleta, por ejemplo, destruye dioxinas. El calentamiento por microondas, a su vez, resulta ser una forma práctica para aumentar la

temperatura de suelos contaminados y favorecer, de este modo, la destrucción química o biológica de dioxinas. Por otra parte, las técnicas de separación física pueden utilizarse para concentrar grandes volúmenes de residuos diluidos y aplicar eficazmente las técnicas de destoxificación. La osmosis inversa, filtración por presión, sedimentación, etc., son ejemplos de métodos físicos de separación de contaminantes para su posterior tratamiento, almacenamiento o eliminación.

Si no se logra alcanzar la inertización total del material, o como consecuencia del tratamiento se obtiene una cierta cantidad de residuo que posee características que todavía lo hacen tóxico y peligroso, se deberá eliminar de forma adecuada en el tipo de vertido controlado que requieran sus características.

2.1.2.3. Residuos a depositar

Este apartado se puede subdividir en dos grandes bloques:

- Residuos inertes propiamente dichos: escorias, escombros, fangos, arcillas, arenas, etc.
- Residuos fangosos procedentes de tratamiento de agua de procesos: fangos de descarbonatación, clarificación, filtración, desendurecimiento, etc.

Los residuos del primer grupo pueden ser depositados en los vertederos correspondientes, sin más medidas de seguridad que las propias de una correcta explotación [14][15].

Los segundos, precisan de una cierta desecación antes de ser depositados, puesto que de no ser así, podrían ocasionar problemas de escapes y fluidificación del resto de residuos.

El acondicionamiento de estos residuos es muy sencillo. En la mayoría de las ocasiones es suficiente con una concentración de la materia seca, ya sea por espesamiento, filtración, centrifugación, lechos de secado, o si se dispone de almacenamiento impermeable y la climatología lo permite, por evaporación.

Hay un tercer grupo que está compuesto por materiales que, depositados sin protección, pueden ocasionar problemas de arrastre, pero que si se envasan convenientemente, bien sea en bidones, garrafas, o cualquier otro recipiente

totalmente estanco, pueden ser depositados en el terreno, siempre que se actúe siguiendo un riguroso y perfectamente controlado plan de explotación [16].

Este tercer grupo requiere, además, que el lugar de almacenamiento cumpla una serie de condiciones que aseguren el total aislamiento hídrico de la cuenca de vertido con los acuíferos circundantes.

2.2. POSIBLE UTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO DE LA UNIDAD DE F.C.C. DE REFINERÍAS COMO MATERIA PRIMA

El catalizador usado de la unidad de FCC (craqueo catalítico en lecho fluidizado) de refinerías de petróleo puede encuadrarse en el grupo de residuos inertes, susceptibles de depositar (Apartado 2.1.2.3). Habitualmente se utiliza como árido, junto con otros materiales y alquitrán, para el pavimentado de carreteras o en la fabricación de cemento. En la Refinería BP Oil de Castellón, es evacuado por una empresa que lo emplea, junto con otros áridos, para la fabricación de bovedillas para la construcción.

Ahora bien, este residuo inerte, dadas sus características, podría ser empleado en el área geográfica próxima a la refinería de Castellón, como materia prima, junto con otros materiales, para la fabricación de fritas cerámicas y como aditivo inorgánico en la composición de las suspensiones que se aplican para la obtención de los recubrimientos vidriados de las piezas de pavimento gresificado. Así mismo podría utilizarse, en lugar de caolín, para la obtención de zeolitas.

2.2.1. Fabricación de fritas cerámicas

Dado que el catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinerías de petróleo posee un elevado contenido en óxido de silicio y en óxido de aluminio (46.0% de Al_2O_3 y 48.1% de SiO_2 , en peso), se consideró posible utilizarlo como materia prima aportadora de estos dos óxidos en la preparación de fritas cerámicas, en sustitución del caolín (material habitualmente empleado en la fabricación de fritas cerámicas), debido a la similitud de composición química entre ambas materias primas (la composición química teórica, en peso, de la caolinita, componente mayoritario del caolín es: 39,5% de Al_2O_3 , 46,5% de SiO_2 y 14% de H_2O). Los otros componentes que contiene (Fe_2O_3 , V_2O_5 , Pr_2O_5 , La_2O_3 , TiO_2 , etc.) no era de esperar que crearan dificultades, al encontrarse en muy baja proporción.

2.2.2. Obtención de vidriados cerámicos para pavimento gresificado

Dada la composición química y las características físicas (distribución de tamaño de partícula, superficie específica, etc.) del catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinería, se consideró la posibilidad de utilizarlo como materia prima minoritaria en las composiciones que se utilizan para obtener los recubrimientos vidriados de las piezas de pavimento gresificado, en sustitución de algunas materias primas cristalinas como caolín y mezclas de cuarzo y alúmina, que suelen emplearse habitualmente.

2.2.3. Síntesis de Zeolita 4A

A la vista de la composición química (con un bajo contenido en impurezas de óxidos como MgO, CaO y Fe₂O₃) y características físicas del catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinerías y dado que el material debe contener «Zeolita Y» de fórmula molecular Na₅₆ [(AlO₂)₅₆ (SiO₂)₁₃₆] 250H₂O, con los iones Na⁺ intercambiados casi completamente por iones H⁺, es posible afirmar que dicha zeolita debe encontrarse diluida en un silicato aluminico, de elevada superficie específica, que actúa como soporte. El conjunto tiene una composición química global muy próxima a la de la caolinita, como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto y según se desprende de los resultados obtenidos utilizando caolines españoles para la síntesis de Zeolita 4A [17-19], el material podría someterse a un tratamiento controlado en caliente (80-90°C) con soluciones acuosas de NaOH (del 10 a 20% en peso) con la finalidad de tratar de obtener Zeolita 4A, de múltiples aplicaciones, entre las que se encuentra la de aditivo en los detergentes comerciales como intercambiador iónico.

2.3. FRITAS Y VIDRIADOS CERÁMICOS

Las fritas cerámicas son materiales de naturaleza vítrea preparados por fusión, a temperaturas elevadas (alrededor de 1500°C), de una mezcla de materias primas de naturaleza cristalina. Estas, durante el proceso de fritado, forman progresivamente una masa fundida que, al final del proceso, es enfriada instantáneamente con aire o agua, dando lugar a la frita propiamente dicha.

Los vidriados son capas delgadas de material (de 200-300µm de espesor) que recubren la superficie de una pieza cerámica, denominada soporte. Su naturaleza puede ser exclusivamente vítrea, constituida por una sola o varias fases inmiscibles, o vitrocristalina, conteniendo una matriz vítrea que ocupa del 80 al 90% de dicha capa y una o varias fases cristalinas.

2.3.1. El proceso de fabricación de fritas

La elaboración de fritas y esmaltes a comienzos de este siglo se realizaba en la propia empresa que fabricaba los azulejos. En la década de los 40 esta situación había cambiado sustancialmente, ya que, de una producción que en 1946 ascendía a más de 3700 Tm/año, el 35% se fabricaba por empresas especializadas. Esta tendencia fue en aumento y motivó la creación de un potente sector industrial que en 1969 produjo más de 45000 Tm. No obstante, aún existían algunas fábricas de azulejos que elaboraban sus propias fritas y esmaltes [20]. En la actualidad todas las fritas se fabrican en empresas destinadas exclusivamente a este fin. Únicamente algunas fábricas de azulejos obtienen sus propios esmaltes a partir de fritas y pigmentos ya elaborados. La importancia económica que ha alcanzado en la última década el sector de fritas y esmaltes cerámicos queda reflejado en la Figura 2.1.

2.3.1.1. Razones que justifican el empleo de fritas

La razón fundamental de la utilización de fritas es la de convertir los componentes solubles en agua, presentes en las materias primas que se van a utilizar para obtener los recubrimientos vidriados, en un vidrio insoluble mediante fusión con otros componentes. La utilización de fritas conlleva ciertas ventajas que justifican, por un lado, que en la fabricación de revestimiento cerámico se utilice exclusivamente este tipo de materias primas y por otro, la tendencia a incrementar el contenido en fritas en la mezcla de materiales que se utiliza para obtener los vidriados de pavimento cerámico. Las razones más importantes son las siguientes [21]:

- i) Permite el empleo de PbO en la composición, ya que su solubilidad y por tanto, su toxicidad, se reduce a valores mínimos, si se utiliza en fritas de composición adecuada.
- ii) A igualdad de composición, las materias primas fritadas funden y maduran a temperaturas y/o tiempos de cocción más bajos que las que no lo están y además, confieren al recubrimiento vidriado una textura superficial más lisa y brillante.
- iii) La utilización de materias primas fritadas reduce la temperatura y/o tiempo de cocción de los vidriados, por lo que posibilita el empleo de composiciones con contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 más altos. Esto permite obtener vidriados con mejores propiedades mecánicas y químicas.

- iv) Los vidriados que resultan cuando se parte de fritas que contienen ZrO_2 en su composición, son de mejor calidad y más opacos que los que se producen adicionando una cantidad equivalente de silicato de circonio a la mezcla de materias primas que se aplica sobre el soporte para obtenerlos.
- v) Reduce la tendencia a la sedimentación y/o segregación que presentan las suspensiones de materias primas utilizadas para obtener vidriados, las cuales contienen materiales de tamaños de partícula y densidades muy diferentes.

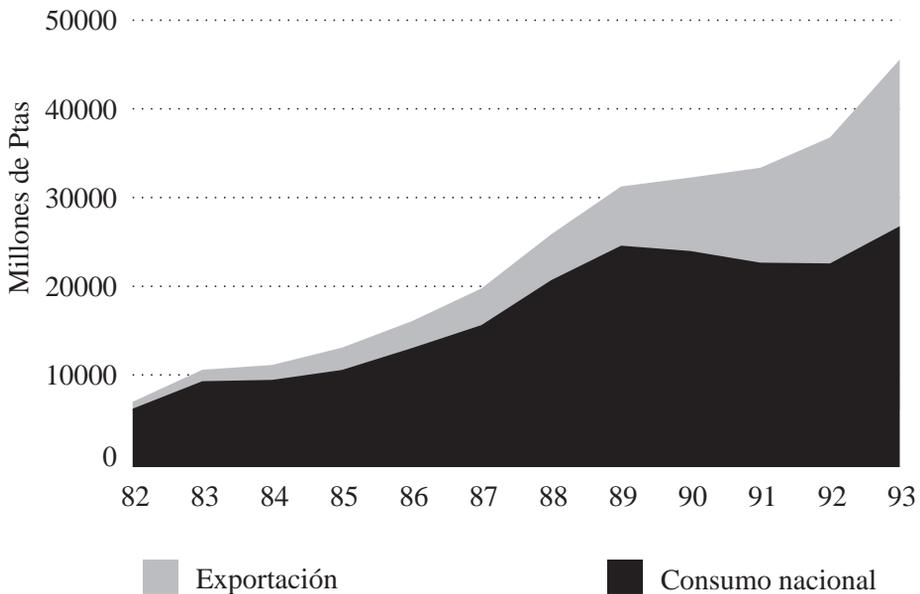


Figura 2.1. *Subsector español de fritas, esmaltes y colores cerámicos. Evolución de las ventas. (Según ANFFECC)*

2.3.1.2. Materias primas

Para la fabricación de fritas cerámicas se utilizan materias primas muy diferentes, tanto en lo que se refiere a composición, como a características físicas y mineralógicas. Los criterios más importantes que suelen emplearse para seleccionar las materias primas que intervienen en la composición de una fritas son:

- Coste global de la mezcla de partida.
- Posibles impurezas que puedan deteriorar la calidad de la frita que se obtenga (compuestos de hierro y otros óxidos colorantes).
- Características físico-químicas y mineralógicas que determinan el comportamiento de la mezcla durante la fusión y la calidad de la frita resultante.
- Homogeneidad y continuidad en la calidad y en el suministro de dichas materias primas.

El consumo relativo estimado de materias primas correspondiente a los años 1984 y 1993 se ha representado en la Figura 2.2*).

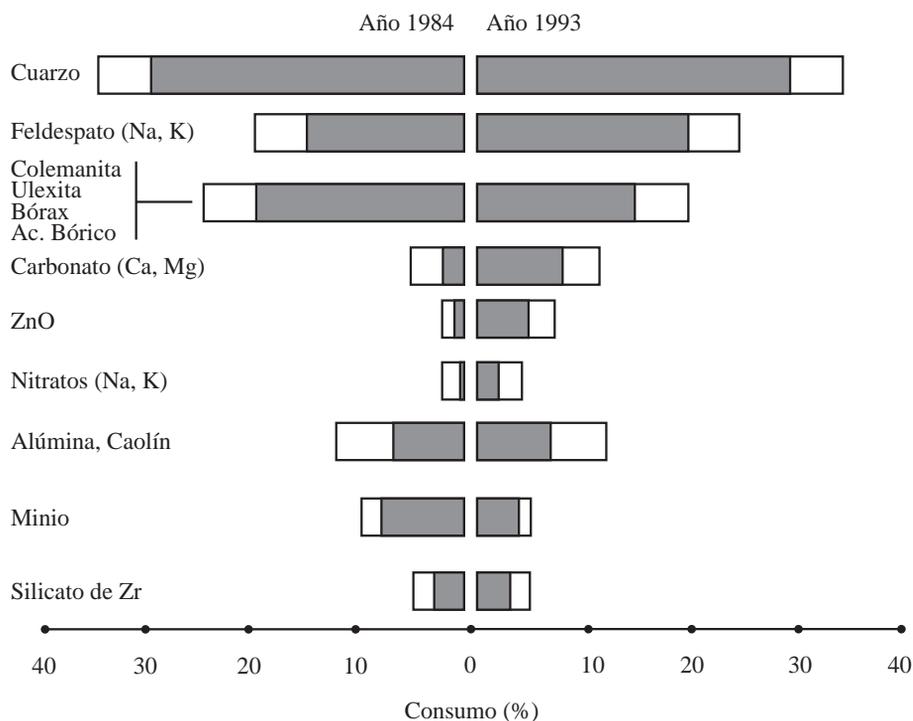


Figura 2.2. Consumo relativo de materias primas para la fabricación de fritas.

En esta figura se observa una considerable reducción del consumo relativo de minio y una ligera disminución del porcentaje de materiales borácicos. Por contra, se ha incrementado el consumo de ZnO, de carbonatos alcalinotérreos, feldespatos y de nitratos alcalinos (fundamentalmente de potasio).

(*) Se ha estimado a partir de los datos de consumo suministrados por varias empresas

Este cambio en el consumo de materias primas se corresponde con el que ha experimentado la producción relativa de los diferentes tipos de fritas (apartado 2.3.1.4).

2.3.1.3. El fritado

La dosificación y mezclado de las materias primas y la fusión posterior de la mezcla, inicialmente en hornos de reverbero y más tarde en hornos rotatorios, son operaciones que tradicionalmente se realizaban en discontinuo.

La incorporación de los hornos continuos de balsa supuso el primer paso para alcanzar un proceso de fabricación de fritas continuo y automatizado como el que se utiliza actualmente (Figura 2.3)

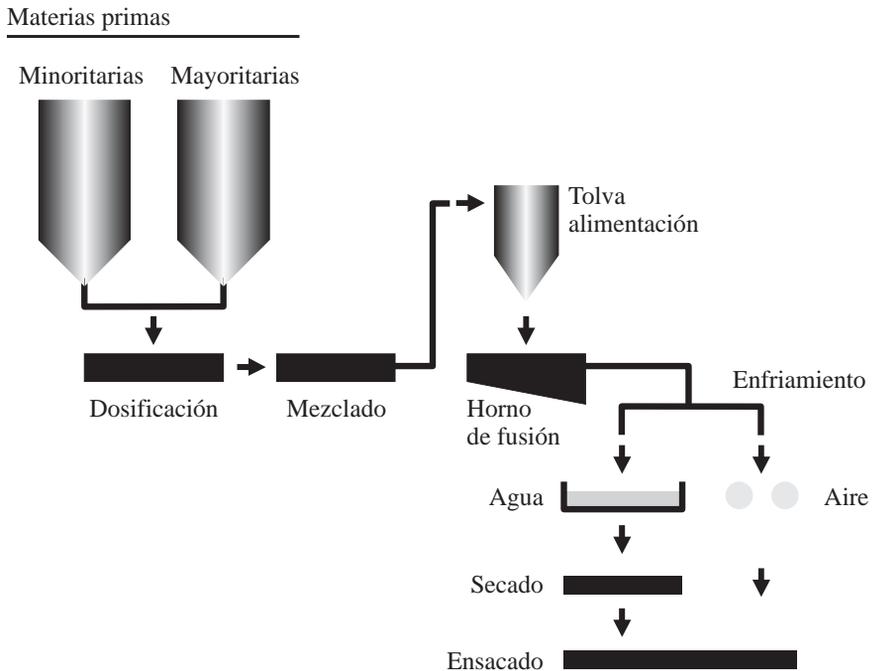


Figura 2.3. Diagrama del proceso de fabricación de fritas.

Las materias primas, en estado pulverulento, se dosifican gravimétricamente y se transportan por arrastre neumático a una mezcladora, que permite conseguir en pocos minutos una mezcla homogénea de los componentes. El material resultante se almacena en una tolva y se introduce a velocidad uniforme (variable de una frita a otra) en el horno de fusión mediante un tornillo sinfín. En la pila

de material que se forma a la entrada del horno comienzan a desarrollarse las reacciones de descomposición de las materias primas, con desprendimientos gaseosos, la formación de fases líquidas por reacción entre los componentes más fundentes y la disolución en el fundido de los más refractarios (cuarzo, alúmina, silicato de circonio). La fusión parcial de algunos de los componentes permite que la capa superficial de la pila se deslice continuamente. Durante su recorrido por el interior del horno, deben completarse las transformaciones anteriores, para conseguir una buena frita. El material fundido se enfría bruscamente vertiéndolo sobre agua o mediante rodillos refrigerados por agua.

La corrosión que sufre el refractario, fundamentalmente por disolución parcial de algunos de sus componentes en el vidrio fundido, ha sido y es uno de los problemas más graves de la fabricación de vidrios y fritas. En efecto, por una parte este deterioro permanente del revestimiento interno del horno obliga a su reparación periódica, por otra, las partículas más resistentes al ataque químico son arrancadas y arrastradas por el vidrio fundido, contaminando la frita resultante.

Para reducir al máximo estos problemas, los fabricantes de fritas han seguido un camino paralelo al de los fabricantes de vidrios, sustituyendo progresivamente los refractarios tradicionales (sinterizados) por nuevos refractarios avanzados (electrofundidos), de porosidad abierta prácticamente nula y composición más adecuada, a medida que éstos se iban desarrollando [22-25].

La fusión de muchas de las mezclas de materias primas que actualmente se emplean no podría llevarse a cabo adecuadamente en los hornos tradicionales, debido a las altas temperaturas de fusión (1500°C) que se requieren y a su elevada viscosidad.

La disolución incompleta de los componentes más refractarios de la mezcla en el líquido viscoso que se va formando durante la fusión, provoca la aparición de infundidos en la frita resultante. La presencia de estas partículas o de refractario en la frita puede deteriorar la calidad del vidrio resultante, sobre todo si se aplica en forma de granilla (en seco). Para reducir o eliminar la presencia de estos infundidos es necesario optimizar y controlar, no solo la composición y distribución granulométrica de la mezcla de materias primas, sino también todas las variables de operación del proceso (mezclado y fusión).

La contaminación de la frita, durante el proceso, por partículas metálicas (hierro, acero) es otra causa de defectos que ha obligado a instalar equipos de desferritización en las plantas de fabricación de fritas y esmaltes.

La calidad que requieren las fritas que actualmente se emplean en los nuevos procesos de fabricación de azulejos, ha reducido aún más los intervalos de variación permisibles, tanto en lo que respecta a las materias primas, como a las variables de operación del proceso. En la Figura 2.4 se detallan los controles que actualmente se realizan en las plantas de fabricación de fritas y esmaltes.

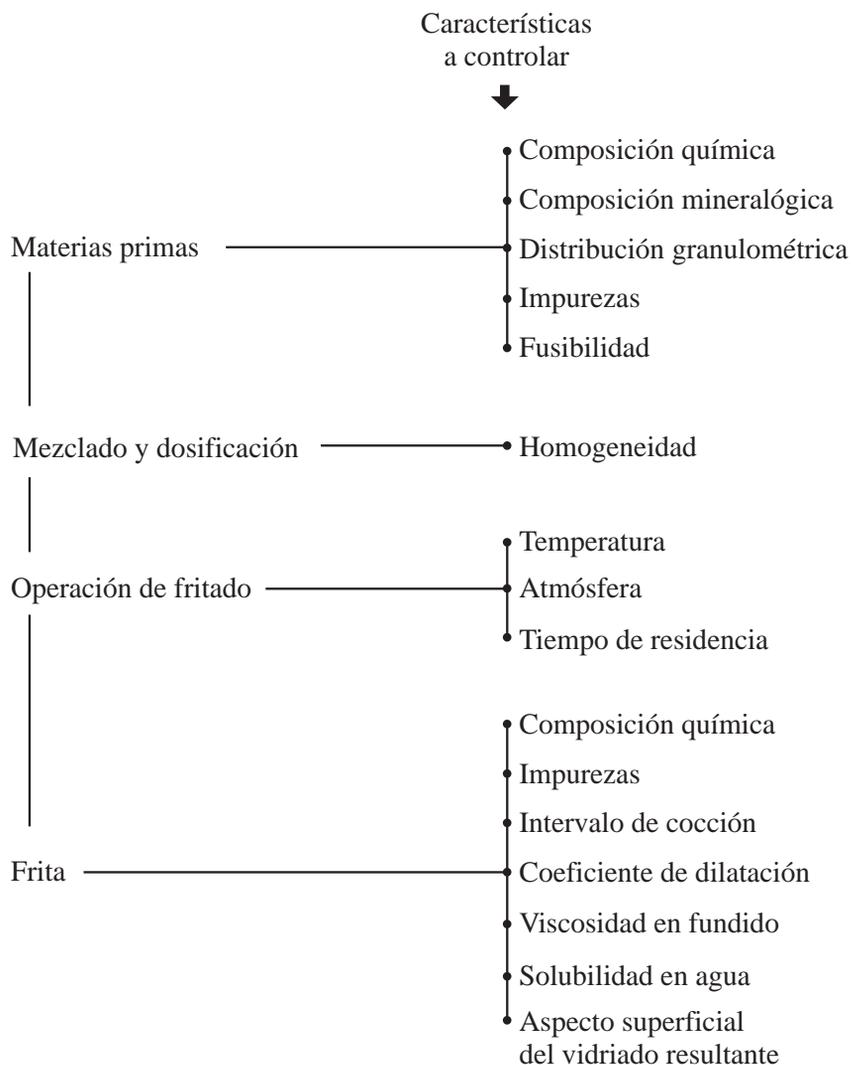


Figura 2.4. Controles que se realizan en la fabricación de fritas.

2.3.1.4. Clasificación

El alto grado de diversificación, tanto estético como técnico, que progresivamente ha ido alcanzando la superficie vidriada de los pavimentos y revestimientos, las distintas técnicas de cocción que se han ido implantando, junto con la necesidad de adaptar cada vidriado a la composición y variables de fabricación de cada soporte, son las causas que justifican la elevada cantidad de composiciones de fritas que se formulan en la actualidad [26-29].

Por ello, se ha considerado más apropiado a la hora de analizar y discutir la composición de las fritas cerámicas, clasificarlas por grupos basados en el proceso de cocción a que van a ser sometidas y en el uso a que se destine el producto acabado que se obtenga [27][28]. Así pues, en lo sucesivo, nos referiremos a fritas empleadas para la elaboración de recubrimientos vidriados para:

- Revestimiento cerámico obtenido por bicocción tradicional
- Revestimiento cerámico obtenido por bicocción rápida
- Revestimiento cerámico obtenido por monococción
- Pavimento cerámico obtenido por monococción rápida

i) Fritas para obtener vidriados de revestimiento por bicocción tradicional

Para obtener recubrimientos vidriados transparentes, en un principio se utilizaban fundamentalmente fritas de alto contenido en plomo debido, por una parte, a que este óxido ya venía utilizándose desde la antigüedad [26] y por otra, a las ventajas (Tabla 2.1) que éste presentaba respecto a los otros fundentes, para conseguir vidriados en los que la dureza no es una característica fundamental y que se obtienen por cocción a bajas temperaturas (aprox. 950°C) siguiendo ciclos lentos.

Entre las fritas de más alto contenido en plomo es necesario resaltar los silicatos y borosilicatos de plomo (Figuras 2.5 y 2.6). Estas, debido a su elevada reactividad (son las fritas más fundentes), han sido ampliamente utilizadas durante la década de los 70 para lograr efectos decorativos tales como las «serigrafías reactivas», «azul eléctrico», «efecto pergamino», etc.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas del óxido de plomo frente a otros fundentes

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> - Fundente enérgico, similar a los alcalinos, pero aporta a los vidriados resultantes un coeficiente de expansión térmica menor. - Imparte a los vidriados un amplio intervalo de temperaturas de maduración (*). - Confiere a la capa de recubrimiento fundida una tensión superficial baja, lo que favorece la obtención de superficies lisas. - Proporciona al vidriado un elevado índice de refracción, lo que favorece su brillo y potencia su color. - Reduce la tendencia a la cristalización superficial en los vidriados. 	<ul style="list-style-type: none"> - Volatilidad elevada a temperaturas superiores a 1150°C. - Disminuye la dureza de los vidriados. - Los vidriados son altamente solubles en medio ácido. - Toxicidad de las materias primas y algunas fritas.

(*) Temperatura a la que el vidriado alcanza el aspecto deseado

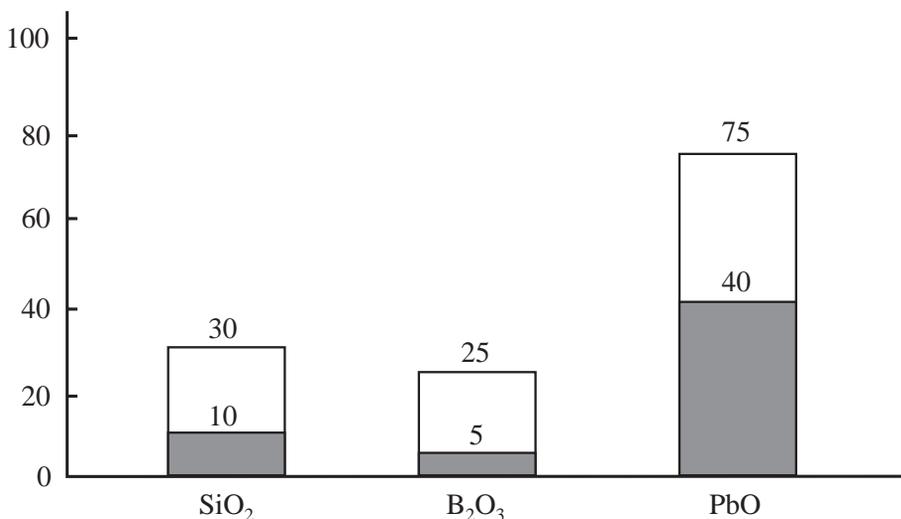


Figura 2.5. Fritas de borosilicato de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

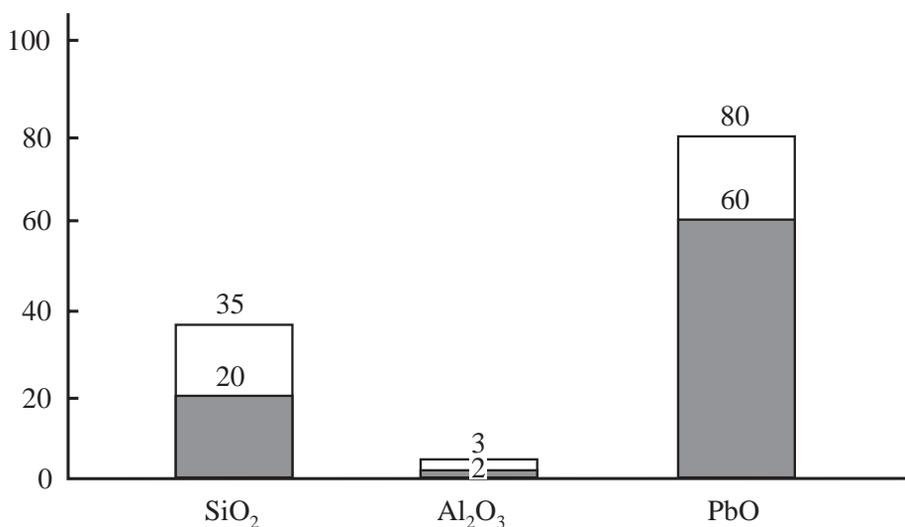


Figura 2.6. Fritas de silicato de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

Progresivamente, se ha tendido a reducir el contenido en plomo en los vidriados, debido fundamentalmente a su toxicidad, sustituyendo este fundente por óxidos de boro y de metales alcalinos y alcalinotérreos. En las Figuras 2.7 y 2.8, a efectos comparativos, se ha representado el intervalo de composiciones de las fritas transparentes, con y sin plomo, que actualmente se emplean como vidriado base para revestimiento cerámico.

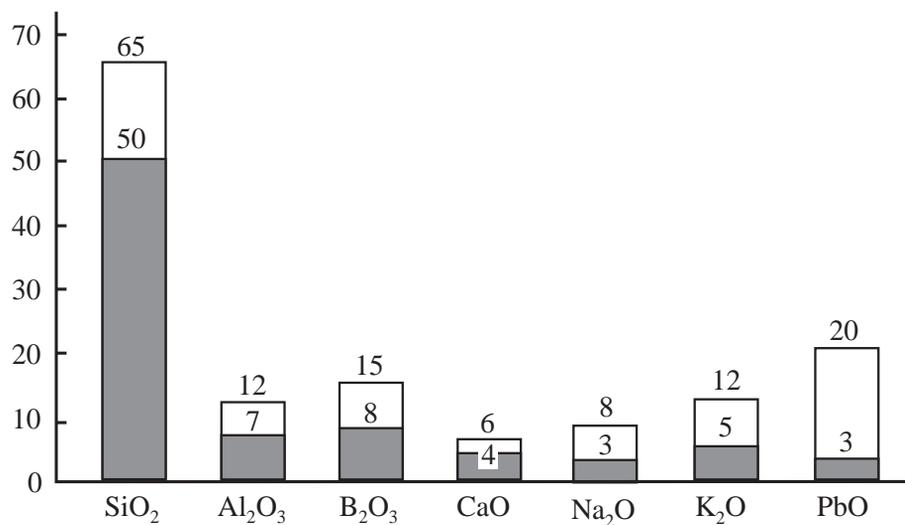


Figura 2.7. Fritas borácicas con óxido de plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

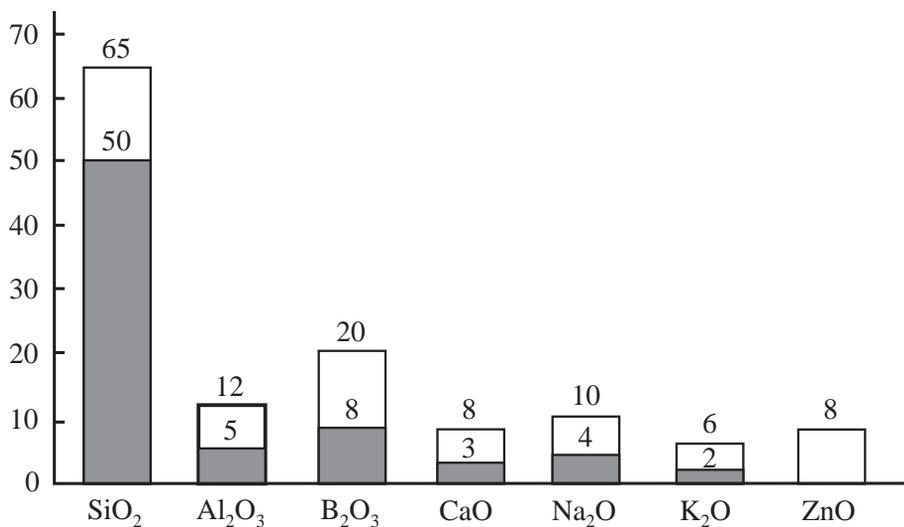


Figura 2.8. Fritas transparentes sin plomo. Intervalo de composiciones (% en peso).

Los vidriados opacos se obtienen, desde los años sesenta [30], a partir de fritas conteniendo circonio. Su intervalo de composiciones es similar al de las fritas transparentes antes mencionadas, con un contenido en óxido de circonio que suele estar comprendido entre el 8 y el 14% en peso. La opacidad se consigue durante la cocción del vidriado, principalmente por la formación de cristales de silicato de circonio que previamente se había disuelto en la frita durante la fusión [31][32]. Las fritas de circonio han sustituido totalmente, tanto a los vidriados opacos que se obtenían adicionando en molienda óxido de estaño a las fritas transparentes [30], como a los que se conseguían a partir de fritas con alto contenido en arsénico y flúor [20].

ii) Fritas para obtener vidriados de revestimiento por bicocción rápida

Estos vidriados, al cocerse con ciclos de cocción reducidos (30-50 min.), disponen de períodos de maduración extremadamente cortos (2-4 min.). En consecuencia, las fritas que se utilizan deben reblandecer a temperaturas moderadas y presentar bajas viscosidades en fundido a la temperatura máxima de cocción (aprox. 1050°C). Para conseguir estos objetivos se utilizaron, en un principio, como fundentes, óxidos alcalinos (Na₂O y K₂O) y B₂O₃. Mas recientemente se ha tendido a incrementar la proporción de óxidos alcalinotérreos (fundamentalmente CaO) y de ZnO a expensas de los óxidos alcalinos (principalmente del Na₂O).

En la Figura 2.9 se representa el intervalo de composiciones característico de las fritas transparentes de bicocción rápida (cristalinas) que se utilizan actualmente. Para conseguir vidriados opacos se emplean fritas de composición muy similar a las transparentes, conteniendo porcentajes en óxido de circonio comprendidos entre el 8 y el 14%.

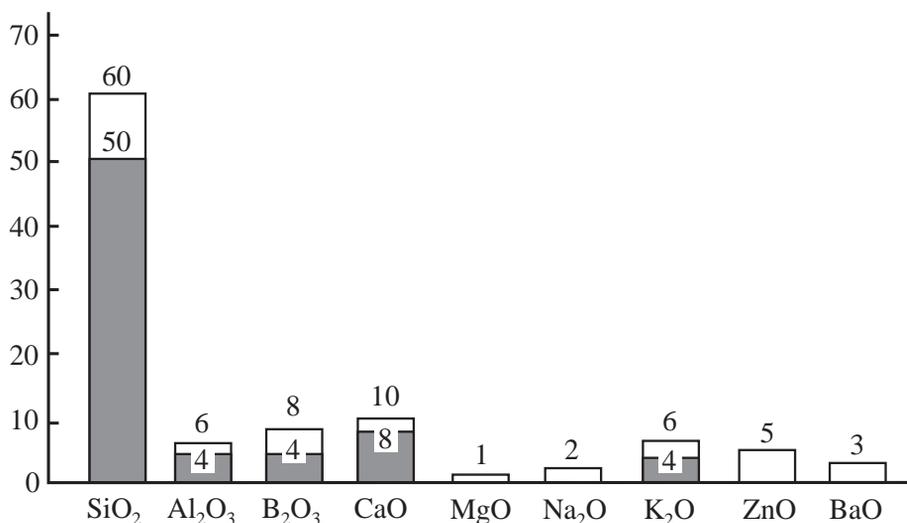


Figura 2.9. Fritas transparentes (cristalinas) de bicocción rápida. Intervalo de composiciones (% en peso).

iii) Fritas para obtener vidriados de revestimiento por monococción

Debido al desprendimiento de CO₂ procedente de la descomposición de los carbonatos del soporte en el proceso de monococción de revestimiento, donde se cuecen simultáneamente la capa de fritas aplicada y el soporte, es necesario que la fusión de dicha fritas, que trae consigo la impermeabilización del soporte (temperatura de sellado) tenga lugar a una temperatura más alta que la temperatura a la que se completa dicha reacción de descomposición, para facilitar el desprendimiento del gas a través de la capa de recubrimiento aplicada. Esto trae consigo que la fusión y maduración de la fritas aplicada en este tipo de proceso se ha de realizar en un período de tiempo muy reducido (apartado 2.3.2.2).

Para que se cumplan ambos requisitos es imprescindible utilizar, como fundentes mayoritarios, óxidos alcalinotérreos (principalmente CaO) y ZnO en proporciones elevadas ya que, su introducción en la composición

de la frita, además de aumentar su temperatura de sellado (apartado 2.3.2.2), le proporciona una viscosidad lo suficientemente baja a la temperatura de cocción para que la maduración se complete rápidamente [26][27]. El porcentaje de óxidos alcalinos y de B_2O_3 , en este tipo de fritas, debe ser menor que en las de bicocción rápida y bicocción tradicional, debido a que dichos fundentes, al igual que el PbO , disminuyen la temperatura de sellado (Figura 2.10).

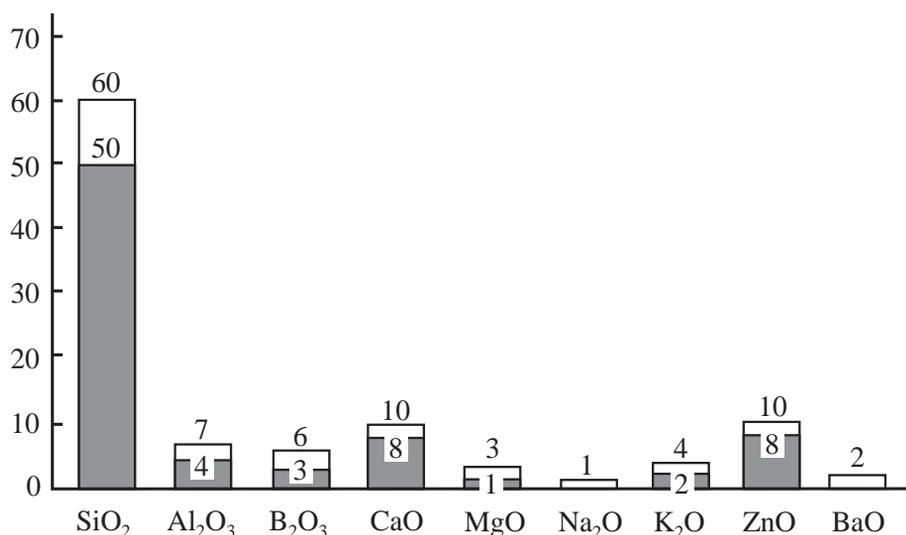


Figura 2.10. Fritas transparentes (cristalinas) para vidriados de revestimientos por monococción. Intervalo de composiciones (% en peso).

En la Figura 2.11 se representa la evolución de la fusión de dos probetas cilíndricas de frita diferentes, observadas en un microscopio de calefacción: una de ellas empleada para la elaboración de recubrimientos vidriados de piezas de revestimiento obtenidas por monococción (M) y la otra, con la misma finalidad, pero utilizando la técnica de bicocción tradicional (B). Se comprueba que, aunque a la máxima temperatura ensayada ($1050^{\circ}C$) las dos fritas presentan la misma fluidez, el intervalo de fusión de la frita utilizada para monococción es mucho más reducido. En efecto, la probeta de la frita de bicocción se hace esférica a $870^{\circ}C$, mientras que la de monococción lo hace a $1000^{\circ}C$.

Uno de los principales inconvenientes que tiene el empleo de las fritas mencionadas para obtener vidriados transparentes, deriva de la tendencia que tienen estos sistemas vítreos a separar fases líquidas inmiscibles du-

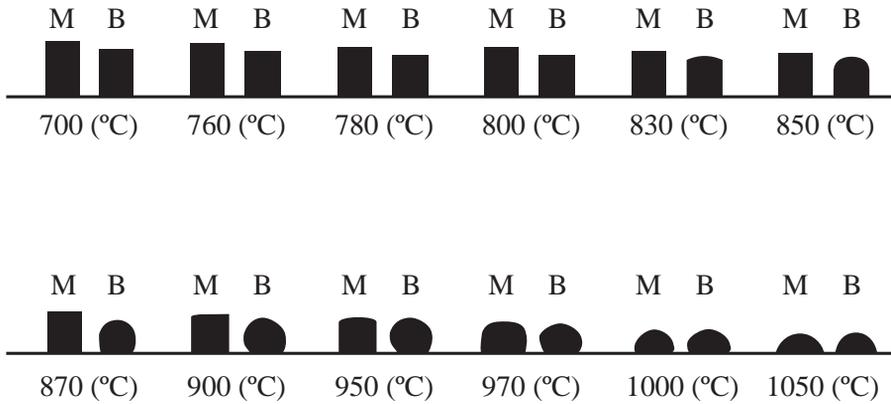


Figura 2.11. Diagramas de fusión de una frita para un vidriado de bicocion tradicional (B) y de uno de monococion (M).

rante su cocción, lo que puede ocasionar problemas de dispersión de tono en el producto acabado [33-36].

Para obtener vidriados opacos más o menos brillantes, para este tipo de producto, se emplean fritas de composición muy similar a las transparentes, añadiendo un porcentaje de óxido de circonio comprendido entre el 8 y el 14%.

Existe un grupo de fritas que se emplea para la fabricación de vidriados blancos mate en azulejos de revestimiento poroso. Se denominan comúnmente fritas «mate» aún cuando todas ellas, como tales fritas, son transparentes y solo adquieren el aspecto con las que se definen cuando son sometidas a un segundo ciclo térmico, tras ser aplicadas sobre un soporte cerámico. Entre este grupo de fritas cabe distinguir dos tipos principales: «fritas mate de zinc» y «fritas mate de cal», caracterizadas cada una de ellas por la presencia en su composición de proporciones importantes de uno u otro óxido.

En las Figuras 2.12 y 2.13 se representa el intervalo de composiciones de fritas «mates de zinc» y «mates de cal» respectivamente, que se utilizan en la actualidad para la fabricación de vidriados blancos mate de revestimiento poroso, dependiendo de que el proceso de cocción sea monococion, o bicocion tradicional o rápida.

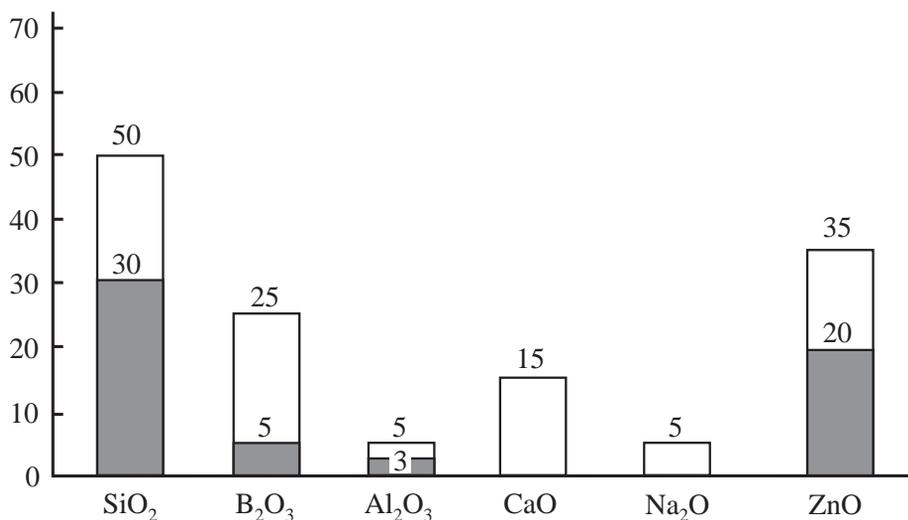


Figura 2.12. Fritas "mates de Zn". Intervalo de composiciones (% en peso).

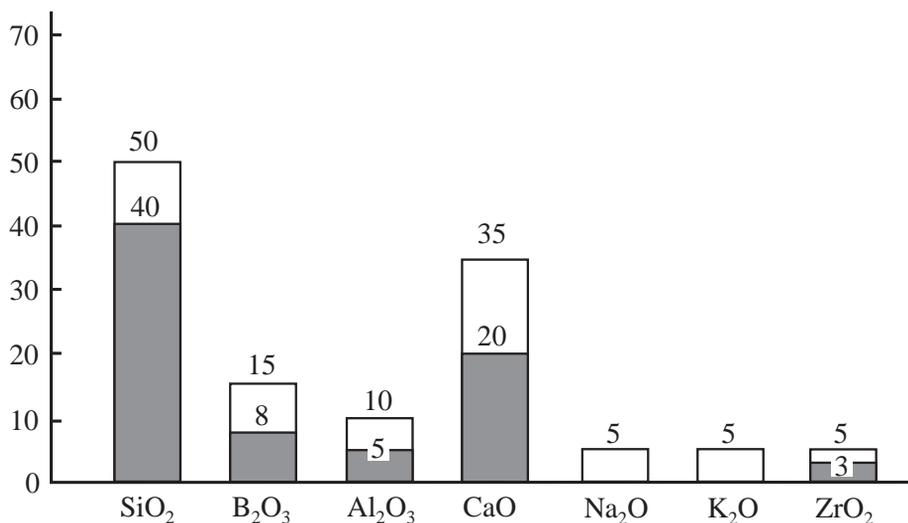


Figura 2.13. Fritas "mates de Cal". Intervalo de composiciones (% en peso).

iv) Fritas para obtener vidriados de pavimento gresificado

Los vidriados empleados como recubrimiento de las piezas de pavimento gresificado, se obtienen partiendo de una capa de materiales que contiene un porcentaje variable de frita (30-70%) y una serie de materias primas de naturaleza muy diversa (feldespatos, caolín, carbonatos alcalinos y

alcalinotérreos, cuarzo, alúmina, etc.) que contribuyen de diferente manera a dotar, al vidriado resultante, de las características técnicas y estéticas requeridas.

Para conseguir que los vidriados de pavimento gresificado cumplan todos los requisitos establecidos por la normativa vigente y además, posean las cualidades estéticas deseadas, se emplean fritas de muy diversa naturaleza, desde fritas plúmbicas, hasta fritas opacas brillantes o mates o en pequeña proporción, fritas correctoras o modificadoras de determinadas propiedades muy concretas (coeficiente de dilatación, fundencia, etc.).

2.3.2. Vidriados cerámicos

Aún cuando la composición química de los vidriados es muy compleja (suelen contener hasta 10 óxidos diferentes) y muy diversa (varía sustancialmente de uno a otro), todos ellos se caracterizan por presentar una proporción elevada de sílice (generalmente más del 50% en peso), ya que dicho óxido es el principal formador de la red vítrea. La naturaleza y proporción de los restantes óxidos que contienen (óxidos alcalinos, alcalinotérreos, ZnO, B₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂, etc.) varía de un vidriado a otro, dependiendo de las características del producto que se desea obtener.

El vidriado, además de impermeabilizar al soporte cerámico, debe poseer unas características técnicas y estéticas que sean adecuadas al uso al que se destina el producto.

Los vidriados preparados a partir exclusivamente de fritas, se utilizan fundamentalmente en piezas cerámicas en las que prima más la componente estética que la técnica, como baldosas de recubrimiento de paredes, en vajillas, objetos decorativos, etc.

Los vidriados obtenidos a partir de fritas y otras materias primas o incluso sin fritas, se utilizan mayoritariamente para baldosas de recubrimiento de suelos, donde son necesarias unas características técnicas mucho más exigentes (resistencia elevada al desgaste mecánico, al ataque químico, etc), que deben compaginarse con las estéticas para obtener un producto adecuado a su uso.

2.3.2.1. Aplicación de las materias primas y cocción de las mismas junto con el soporte (monococción) o con el soporte cocido previamente (bicocción) para obtener el recubrimiento vidriado

En la Figura 2.14 se detalla el esquema del proceso de fabricación de pavimentos y revestimientos vidriados, a fin de ilustrar las etapas del mismo que se comentan a continuación.

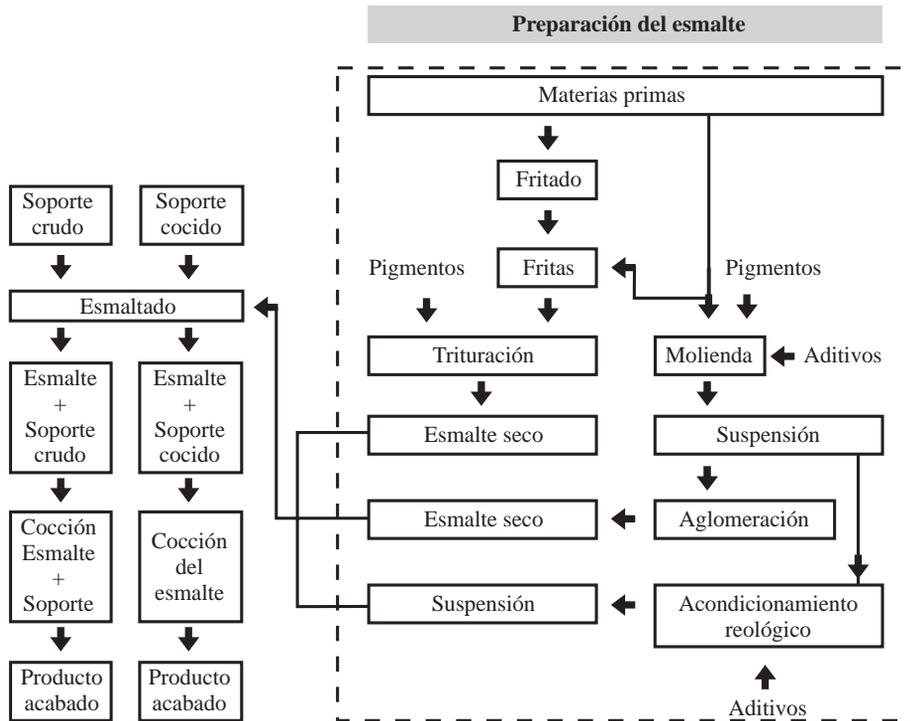


Figura 2.14. Diagrama del proceso de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.

i) *Preparación de la suspensión de frita o mezcla de fritas y aplicación sobre el soporte cerámico*

La frita o mezcla de fritas y materias primas a la que se añade una pequeña cantidad de caolín (5% en peso) y otros aditivos (ligantes, desfloculantes, etc.) se muelen por vía húmeda para conseguir una suspensión estable de partículas, con las características reológicas apropiadas. En general, el contenido en sólidos de la suspensión es del 70% y la distribución de tamaños de partícula suele ser inferior a 40µm. Esta suspensión se aplica en forma de una película fina sobre un soporte cerámico crudo y caliente (100°C) o cocido, según se trate de un proceso de

monococción o bicocción respectivamente. Por succión capilar del agua aplicada, en el caso de soportes previamente cocidos y por succión y evaporación superficial, en el caso de soportes crudos, la capa de suspensión aplicada, que es inicialmente plástica, se va convirtiendo en un recubrimiento compacto de partículas, poroso, consistente y de espesor uniforme (capa consolidada).

ii) *Cocción del recubrimiento de partículas de frita simultáneamente con el soporte cerámico (monococción) o en una segunda cocción (bicocción)*

A medida que se aumente la temperatura, las partículas de frita inicialmente rígidas, se van haciendo más deformables (va disminuyendo la viscosidad efectiva del vidrio), lo que conduce a que el recubrimiento (inicialmente de alta porosidad) vaya sinterizando, por un mecanismo de flujo viscoso y a que se vaya reduciendo paulatinamente la rugosidad de la superficie de la capa aplicada. Simultáneamente y en el caso de partir de un soporte crudo, las partículas de frita van interaccionando con las del soporte cerámico para formar una zona difusa, intermedia de unión, necesaria para que la superficie vidriada y el soporte cerámico cocido estén perfectamente adheridos en el producto acabado. Además de estas transformaciones físicas, si se cuecen fritas con altos contenidos en óxidos alcalinotérreos y/o en ZnO se forman cristales de silicato de calcio y/o de cinc (Wollastonita, Willemita, etc). Si la frita contiene una cantidad apreciable de ZrO_2 (9-10%) cristaliza silicato de circonio. Ambas transformaciones conducen a vidriados de aspecto mate u opaco respectivamente, con propiedades mecánicas mejores que la de los vidriados homogéneos de naturaleza exclusivamente vítrea.

Cuando se parte de soportes cerámicos en crudo (monococción), entre los 750 y 900°C se desarrollan toda una serie de reacciones gas-sólido tales como, la descomposición de los minerales arcillosos, descomposición de carbonato cálcico y oxidación de la materia orgánica, que deben completarse antes de que el recubrimiento de partículas de frita funda e impermeabilice la superficie del soporte. De no ser así, la superficie vidriada resultante se deteriora por formación de pinchados provocados por los gases que se desprenden a su través [37][38] o la pieza resulta defectuosa porque se forma el defecto denominado corazón negro.

Cuando se efectúa la cocción simultánea de la capa consolidada de frita y del soporte cerámico, es preciso que en el intervalo de temperaturas de cocción (alrededor de los 1100°C) en el que el soporte cerámico cocido

ha adquirido la porosidad requerida, el recubrimiento vidriado posea las características necesarias para que su aspecto, porosidad, dureza y resistencia a la abrasión, cuando se enfría la pieza, sean los adecuados.

Durante el enfriamiento de la pieza en el horno, cuando la capa de vidriado y el soporte ya están completamente rígidos, conviene que las curvas de expansión térmica de ambos materiales sean parecidas, para evitar que se produzcan tensiones entre las dos capas. Si las curvas de expansión térmica son muy diferentes, pueden producirse curvaturas de la pieza o incluso cuarteos y desconchados del vidriado. Debido a que los vidriados cerámicos son más resistentes a los esfuerzos de compresión que a los de tracción, conviene que sus coeficientes de expansión térmica sean ligeramente inferiores a los del soporte, para que el vidriado quede sometido a un pequeño esfuerzo de compresión [39].

2.3.2.2. Formulación de la composición de la capa o capas que se aplican para obtener el recubrimiento vidriado

El material que durante la operación de esmaltado se aplica, en una o varias capas sucesivas, sobre un soporte, crudo o cocido, está constituido por varios componentes (fritas, aditivos, etc.), cada uno de los cuales tiene una misión concreta, bien para la correcta realización de una o varias de las etapas del proceso, bien para conferir determinadas características técnicas y estéticas a la superficie del vidriado resultante. La selección de estos componentes y la proporción en la que intervienen en la composición de cada una de las capas que se aplican, debe realizarse, por lo tanto, teniendo en cuenta ambas finalidades.

La optimización de una composición resulta a menudo complicada, debido a que muchos de los componentes que mejoran algunas características del producto (brillo, textura, etc.) resultan perjudiciales para otras (dureza, resistencia a los ácidos). En consecuencia, la composición óptima es aquella que, adaptándose a los requerimientos del proceso de fabricación, confiere al vidriado resultante las características técnicas y estéticas requeridas.

Entre los factores a tener en cuenta para formular la composición adecuada, cabe destacar los siguientes (Figura 2.15):

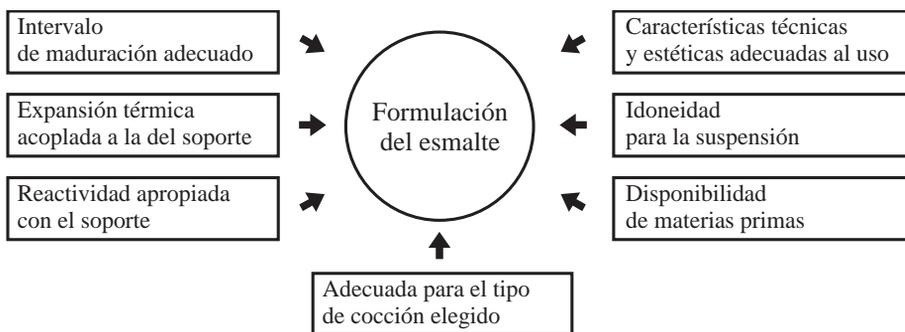


Figura 2.15. Factores a considerar al formular la composición del vidriado.

i) Intervalo de maduración adecuado

Durante la cocción del esmalte se desarrollan una serie de transformaciones físicas (sinterización, transformaciones de fase) y reacciones químicas (disolución de componentes, separación de fases inmiscibles, cristalizaciones) que determinan las propiedades técnicas y el aspecto de la superficie del recubrimiento vidriado. Para que dicha superficie posea las características deseadas, no solo es imprescindible que a las temperaturas y ciclos de cocción utilizados la porosidad del vidriado sea mínima y que las transformaciones antes citadas se produzcan en la extensión requerida, sino también que las propiedades del vidriado a alta temperatura apenas se modifiquen al alterar ligeramente la temperatura de cocción. Para ello es preciso que los valores de la viscosidad, tensión superficial y cantidad de fase líquida a la temperatura de cocción sean los adecuados y que su variación con dicha variable sea lo más pequeña posible [37][38].

ii) Expansión térmica adecuada

Si las curvas de expansión térmica del vidriado y soporte cocidos son bastante diferentes, durante el enfriamiento de la pieza en el horno, se desarrollan tensiones entre ambas capas que se traducirán en curvaturas o incluso en cuarteos y desconchados del vidriado. Debido a que los vidriados cerámicos son más resistentes a los esfuerzos de compresión que a los de tracción, se suelen emplear vidriados que posean coeficientes de expansión térmica ligeramente inferiores a los del soporte, para que de esta forma el vidriado quede sometido a un esfuerzo de compresión. Además, en este caso, se retarda o incluso se anula la posible aparición de un

cuarteo en el azulejo colocado, como consecuencia de que se produzca una ligera expansión del soporte por adsorción de humedad o de que contraiga la capa de mortero que está en contacto con el azulejo instalado [39].

iii) Reactividad apropiada con el soporte

Durante la cocción, el esmalte debe reaccionar con la superficie del soporte (o con el engobe y este último con el soporte) para lograr una zona intermedia de unión [40]. Dicha interacción es imprescindible para evitar cuarteos y desconchados. Sin embargo, una excesiva reactividad entre ambas capas puede deteriorar la calidad del recubrimiento.

iv) Idoneidad de la suspensión

Para conseguir suspensiones estables con las características reológicas que requiere cada tipo de aplicación y para que la capa que se va formando durante el esmaltado tenga las propiedades adecuadas (adhesión, permeabilidad, porosidad, etc.) es imprescindible usar aditivos para controlar las propiedades reológicas y que la relación entre materiales plásticos (arcillas, caolines)/materiales desgrasantes sea la idónea [41]. Además, tanto los componentes fritos como los no fritos deben ser totalmente insolubles en agua. La solubilidad en agua, aun en escasa extensión, altera considerablemente las características reológicas de la suspensión y, en consecuencia, su comportamiento durante el esmaltado y la cocción.

v) Características técnicas y estéticas

El aspecto (brillante, mate, opaco, transparente) y las propiedades técnicas de la superficie del recubrimiento vidriado son características que, aunque están afectadas por las etapas de aplicación y cocción del esmalte, dependen considerablemente de la composición de partida [42][43].

En la Figura 2.16 se muestran las propiedades mecánicas, químicas y estéticas que determinan las prestaciones de un recubrimiento vidriado en pavimento cerámico.

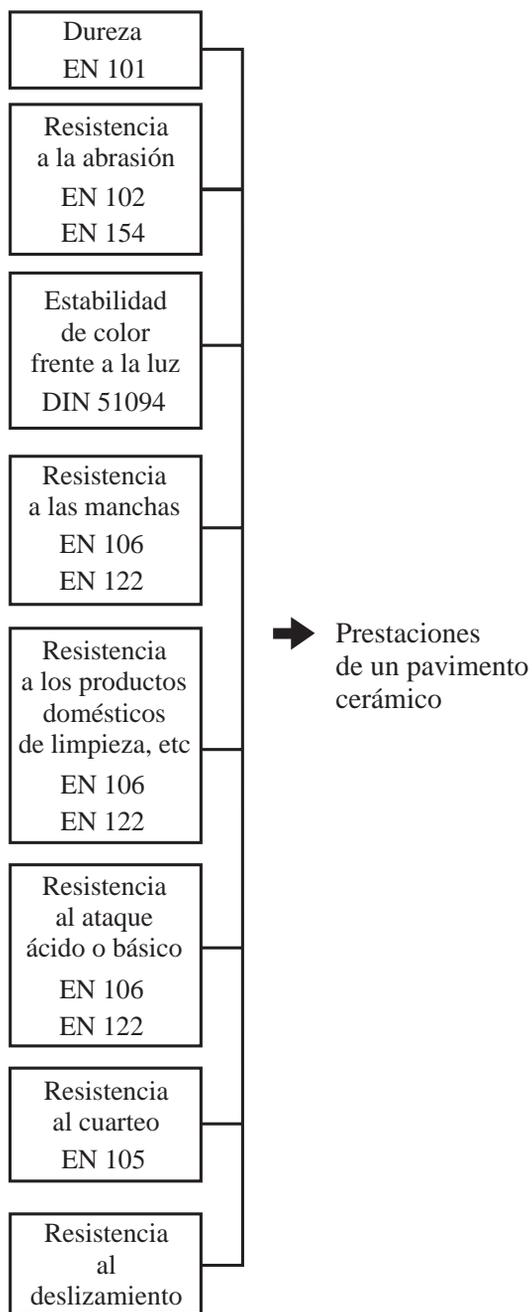


Figura 2.16. Características de la superficie vidriada que definen las prestaciones de un pavimento cerámico.

vi) Disponibilidad de materias primas

El coste de las materias primas no debe ser elevado a fin de que el producto final resulte competitivo. Es imprescindible una uniformidad y una continuidad en la calidad y en el suministro de las materias primas.

vii) Adecuación a la técnica de cocción que se utilice

Para que la superficie esmaltada no resulte deteriorada por pinchados provocados por desprendimientos gaseosos procedentes del soporte y para facilitar la oxidación interna de las piezas y evitar con ello el defecto de corazón negro [44][45], el vidriado debe de impermeabilizar la superficie del soporte (temperatura de sellado) a temperaturas a las que las reacciones de descomposición de los minerales arcillosos y carbonatos y de oxidación de la materia orgánica que contiene la pieza se hayan completado, como ya se ha indicado anteriormente.

Al comparar los termogramas (Figura 2.17) de un soporte de bicocción cocido y saturado de humedad y de soportes en crudo para utilizar en monococción, con vistas a obtener piezas de baja porosidad (pavimento) o de porosidad más alta (revestimiento), se aprecia que, en el caso de los soportes en crudo, se producen desprendimientos gaseosos a temperaturas superiores a 400°C. En efecto, la descomposición de los carbonatos en el soporte de monococción de alta porosidad no se completa hasta alcanzar temperaturas próximas a los 900°C y en el soporte para gres de baja porosidad hasta los 800°C.

2.3.2.3. Clasificación de los esmaltes empleados en el recubrimiento de baldosas cerámicas

Los esmaltes empleados para el recubrimiento de baldosas cerámicas se pueden clasificar, según el proceso utilizado para la fabricación de dicha baldosa, en dos grandes grupos:

i) Esmaltes de revestimiento

Los esmaltes para revestimiento están constituidos mayoritariamente por fritas, que entran a formar parte de la composición en un porcentaje comprendido entre el 80 y el 95% y por pequeñas cantidades de materias primas cristalinas (caolín, silicato de circonio, etc.) que modifican ligera-

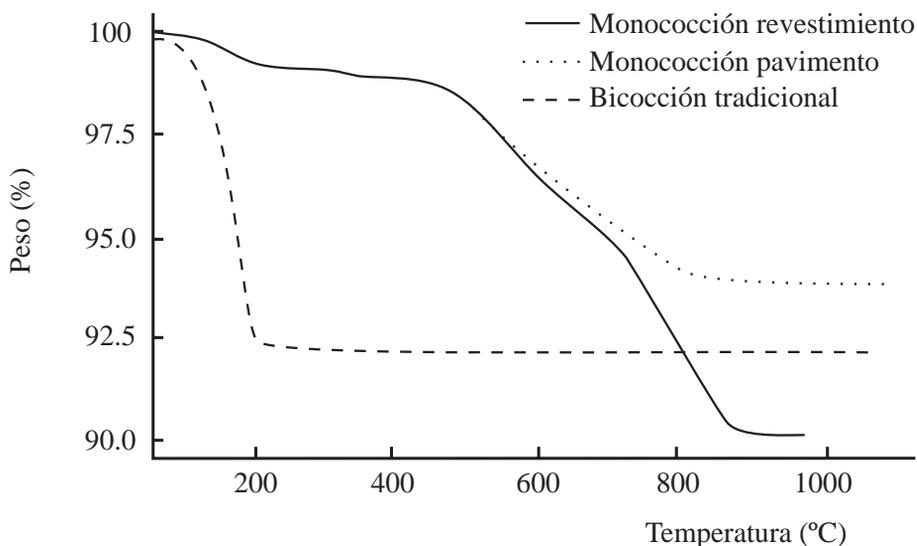


Figura 2.17. Termogramas de diferentes soportes

mente las características técnicas y estéticas de las fritas utilizadas. Debido a que se encuentran en proporción mayoritaria, las fritas utilizadas son las materias primas que más influyen sobre las prestaciones del vidriado final obtenido. Ello se debe a que los requisitos exigibles a un vidriado cerámico para revestimiento, pueden ser alcanzados con relativa facilidad partiendo de un material vítreo, como es una fritas.

Las bases más empleadas para conseguir estos vidriados han sido y aún siguen siendo los vidriados transparentes (cristalinos) y los opacos (blancos fundamentalmente), ambos brillantes. En la actualidad, alrededor del 90% de los vidriados de revestimiento que se fabrican, se elaboran aplicando serigrafías sobre estas bases.

En cuanto a las propiedades técnicas más importantes que han de poseer los vidriados de revestimiento son:

- Resistencia al cuarteo
- Resistencia al ataque por ácidos y álcalis

Ambas propiedades pueden optimizarse mediante una adecuada formulación y cocción de las fritas que se utilizan como materias primas, ya que el resto de materiales que se añaden, en pequeña proporción, tienen otros fines muy concretos: el caolín actúa como material suspensionante de las

partículas de frita para disminuir su velocidad de sedimentación, el silicato de circonio para aumentar la opacidad del vidriado final, etc.

ii) Esmaltes de pavimento gresificado

Como ya se ha indicado anteriormente, las características del recubrimiento vidriado (Figura 2.16) determinan las prestaciones de un pavimento cerámico para su utilización en diferentes ambientes, en función del deterioro superficial que sufre. En consecuencia, se han desarrollado y aún siguen desarrollándose, recubrimientos vidriados con propiedades mecánicas y químicas que son superiores a las requeridas para los que se utilizan en piezas de revestimiento.

En general, estos vidriados se obtienen aplicando diferentes capas de material por vía húmeda (goteados, pulverizados, serigrafías) o por vía seca (granillas, aglomerados) sobre una base que da lugar (por sí sola) a un vidriado blanco y opaco. Otros están constituidos prácticamente por una base que da lugar a un vidriado de color y textura variables (mate, satinado, granular, rústico, semibrillante) según su composición. En ambos casos, la superficie del vidriado nunca presenta un brillo especular, ya que cualquier otra textura es más adecuada para conseguir las características que requieren los vidriados de las piezas de pavimento (resistencia a la abrasión, al rayado, al deslizamiento, etc.).

En la formulación de un esmalte base para pavimento gresificado se emplean fritas de diferente naturaleza, en proporción variable (del 30 al 70%) y otros componentes no fritos de naturaleza y características muy distintas, según la textura y propiedades del vidriado que se desea obtener.

Algunos de estos componentes no fritos, como los feldespatos, las nefelinas y el óxido de cinc, contribuyen junto con las fritas a formar la matriz vítrea, mejoran dentro de ciertos límites la resistencia a la abrasión del vidriado y además opacifican ($ZrSiO_4$) o actúan como matificantes (Al_2O_3).

Otros componentes que se introducen frecuentemente en estos esmaltes son la anatasa, que además de ser un matificante, ejerce un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas y químicas del vidriado y minerales portadores de óxidos alcalinotérreos (wollastonita y carbonatos de calcio y/o magnesio) que actúan como matificantes y también contribuyen a formar parte de la matriz vítrea.

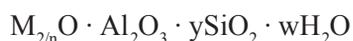
Aunque en la actualidad se dispone de vidriados de altas prestaciones mecánicas (resistencia a la abrasión y dureza elevadas), hay una cierta tendencia a obtener nuevos vidriados que presenten una superficie más lisa que los anteriores y que posean mejores propiedades mecánicas y químicas. Para alcanzar este objetivo, los vidriados deben estar exentos de porosidad (interna y externa) y contener una alta proporción de microcristales de elevada dureza, fuertemente unidos (sin tensiones de origen mecánico o térmico) a una matriz vítrea también dura y resistente [46-48].

2.4. ZEOLITAS

2.4.1. Composición y estructura

Las zeolitas son sólidos cristalinos que contienen cavidades y canales de dimensiones moleculares (entre 3 y 10 Å de diámetro, supuesto cilíndrico); por esta razón se utiliza como sinónimo de zeolita el término de «tamiz molecular».

Por su composición química, las zeolitas son aluminosilicatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, fundamentalmente de Na, K, Mg y Ca, pudiéndose representar por la fórmula empírica:



siendo:

M = catión alcalino o alcalinotérreo

y ≥ 2

n = valencia del catión (1 ó 2)

w = agua contenida en los huecos de la zeolita.

Desde un punto de vista estructural, las zeolitas son polímeros inorgánicos cristalinos muy complejos, que se pueden describir mediante un retículo tridimensional infinito, constituido por unidades AlO_4 y SiO_4 de geometría tetraédrica, las cuales se unen entre sí compartiendo los cuatro átomos de oxígeno situados en los vértices de cada unidad [49].

La unión de varios tetraedros (unidades primarias) a través de sus vértices da una amplia variedad de unidades secundarias, las cuales se interconectan

formando una gran diversidad de poliedros o unidades terciarias, que se vuelven a interconectar formando el definitivo retículo tridimensional infinito [50]. En la Figura 2.18 se representa las unidades primarias, secundarias y terciarias, así como la estructura final de dos zeolitas.

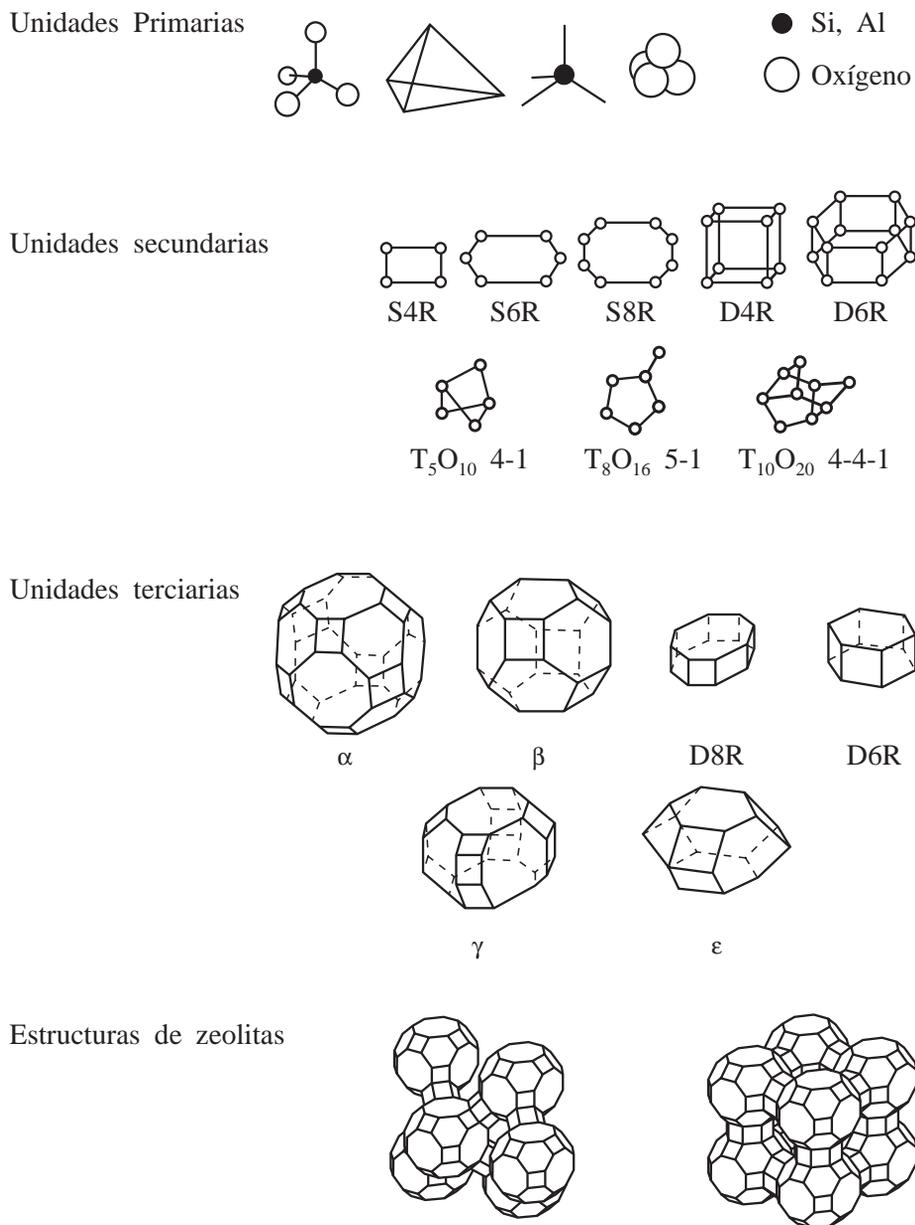
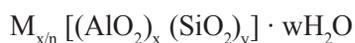


Figura 2.18. Unidades utilizadas en la descripción de las estructuras cristalinas de las zeolitas.

La estructura tridimensional contiene canales y huecos interconectados, ocupados por moléculas de agua y cationes susceptibles de generar fenómenos de intercambio iónico. El agua se puede eliminar, en general de forma reversible, por aplicación de calor; de esta forma se mantiene intacta la estructura cristalina, junto con la red de microporos que puede, en algunos casos, representar el 50% del volumen del sólido cristalino. En algunas zeolitas la deshidratación puede provocar una perturbación de la estructura cristalina, como consecuencia del movimiento de cationes o la distorsión del retículo cristalino [49].

La fórmula estructural [51][52] de una zeolita se basa en la celda unidad (o unidad estructural más pequeña, que por repetición traslacional genera toda la estructura cristalina), que se puede representar mediante la expresión:



donde:

n: carga eléctrica del catión M (1 ó 2)

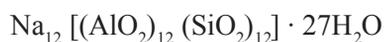
w: número de moléculas de agua por celda unidad

x: número total de unidades de AlO_4 presentes en una celda unidad

y: número total de unidades de SiO_4 presentes en una celda unidad

Muchas de las estructuras conocidas tienen gran estabilidad térmica y química, lo que las hace útiles en gran número de procesos industriales como catálisis, separaciones, purificaciones, intercambio iónico, etc.

La zeolita A sódica tiene como composición la expresada por la fórmula empírica:



Su estructura es cúbica [53][54], con una longitud de la arista de la celda unidad de 12.32 Å. El retículo tridimensional está formado por cavidades de 11.4 Å de diámetro, interconectadas por canales de 4.2 Å de diámetro. Al eliminar el agua de cristalización, se obtiene un sólido cristalino estable que contiene huecos intracrystalinos interconectados, constituyendo el 45% del volumen de la zeolita. La secuencia de unidades estructurales que conduce a la formación de zeolita A [50] se esquematiza en la Figura 2.19.

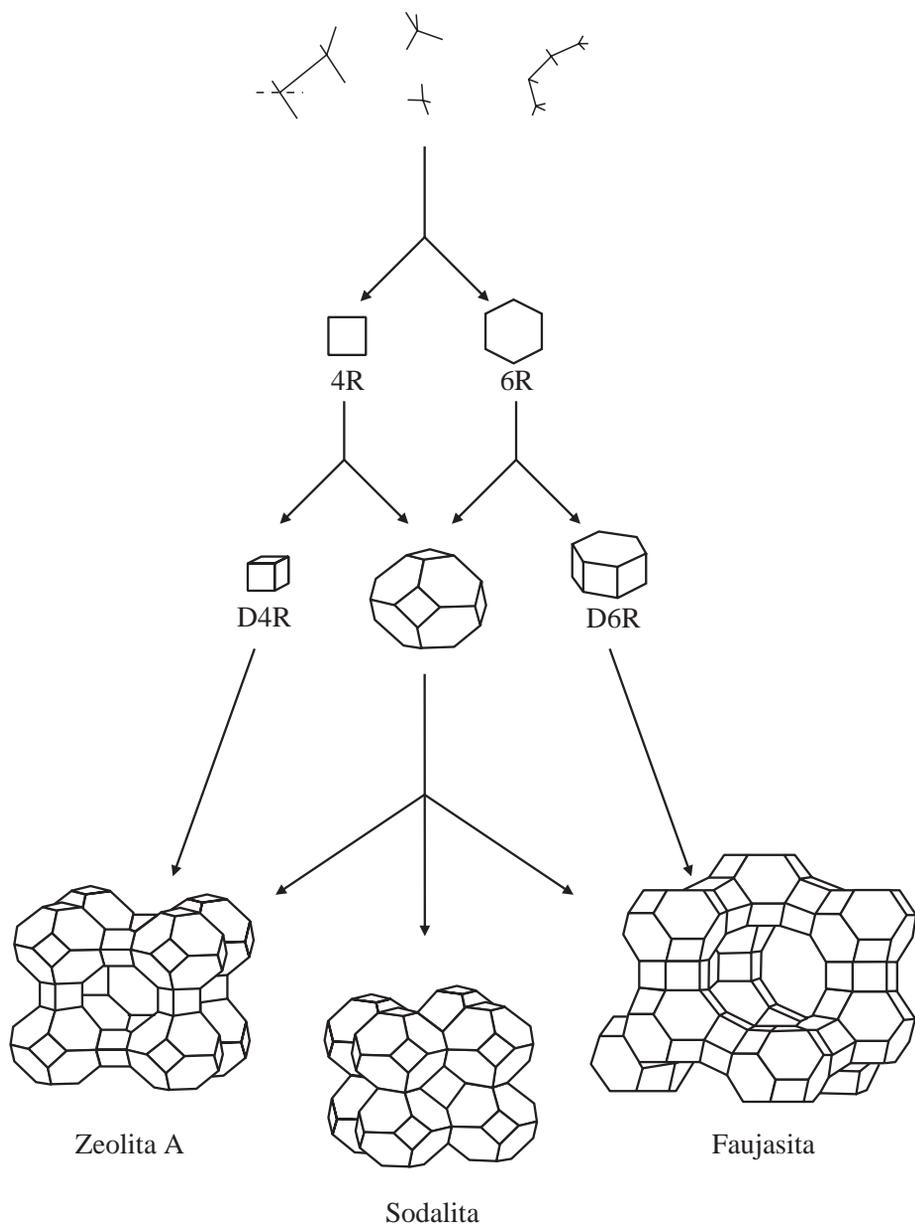


Figura 2.19. Secuencia de unidades estructurales que representa la formación de tres zeolitas basadas en un mismo poliedro.

2.4.2. Zeolitas naturales y sintéticas

Las zeolitas se encuentran en una gran parte de la superficie terrestre [49][51][52] [55], pero sólo unos pocos minerales se presentan en estado de elevada pureza y pueden usarse en algunas aplicaciones comerciales sin ser sometidos previamente a un proceso de beneficio.

Los minerales más comunes son: clinoptilolita, mordenita, chabazita y erionita [56] (en la Tabla 2.2 se muestra su composición química). Estos cuatro minerales se encuentran en la naturaleza en cantidad y pureza razonable y están comercializados. En general, estas zeolitas naturales se han originado por alteración de aluminosilicatos presentes en cenizas de origen volcánico. Muchas otras zeolitas deben sintetizarse industrialmente para obtenerlas con la pureza adecuada. Es el caso, por ejemplo, de las zeolitas A, X, Y, etc., cuya composición química también se detalla en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composiciones de algunas zeolitas

Zeolita	Fórmula
Chabazita	$\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} [(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{29.5} [(\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Y	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
L	$\text{K}_9 [(\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Omega	$\text{Na}_{6.8} \text{TMA}^*_{1.6} [(\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
ZSM-5	$(\text{TPA}^{**}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5-100\text{SiO}_2 \cdot \text{YH}_2\text{O}$

* Tetrametilamonio

** Tetrapropilamonio

Tanto las zeolitas sintéticas como las naturales se pueden clasificar en tres grupos, según su contenido en silicio [57]:

a. Zeolitas de bajo contenido en silicio (ricas en aluminio).

Cabe destacar fundamentalmente las zeolitas A y X. Ambas están prácticamente saturadas de Al ya que, según la regla de Loewenstein [58], la relación molar mínima Si/Al posible en aluminosilicatos, cuando ambos metales ocupan posiciones de coordinación de geometría tetraédrica, es la unidad. En consecuencia, estas zeolitas contienen el mayor número posible de cationes intercambiables, que son los necesarios para alcanzar la neutralidad eléctrica del retículo tridimensional y poseen las mayores capacidades de intercambio iónico.

Esta característica, relativa a su composición química, provoca la existencia de las superficies más heterogéneas que se conocen en materiales porosos, siendo muy selectivas para las moléculas de agua, las moléculas polares y las moléculas polarizables. En esta selectividad se basan la mayoría de las aplicaciones de estas zeolitas, fundamentalmente cuando se utilizan en procesos de secado y purificación.

Las zeolitas de este grupo se caracterizan porque el volumen de poros supone casi el 50% del volumen aparente, siendo el mayor conocido. Esto representa una gran ventaja económica en los procesos de separación por tamaños y purificación, donde resulta esencial el uso de materiales con gran capacidad para poder realizar un diseño económico. Por otra parte, el tamaño de poro depende del catión que da neutralidad eléctrica a la estructura [59].

b. Zeolitas con un contenido intermedio de silicio.

Al aumentar el contenido en Si de las zeolitas se produce un incremento de la estabilidad térmica y de la resistencia a los ácidos. Cabe destacar de este grupo la zeolita Y y el mineral faujasita. Otras zeolitas con relaciones Si/Al comprendidas entre 2 y 5 son los minerales mordenita, erionita, chabazita y clinoptilolita.

La superficie de estas zeolitas intermedias es todavía heterogénea y ejerce una elevada selectividad sobre el agua y otras moléculas polares.

c. Zeolitas con elevado contenido en silicio.

Destaca fundamentalmente la zeolita ZSM-5, y otras de la misma serie, en las que la relación Si/Al oscila entre los valores de 10 a 100 o incluso mayores. En contraste con las zeolitas descritas previamente, que poseían superficies heterogéneas e hidrofílicas, éstas tienen superficies más homogéneas y su comportamiento es hidrofóbico y organofílico. Por tanto, adsorben más fuertemente las moléculas orgánicas menos polares, mientras que interaccionan débilmente con el agua y otras moléculas fuertemente polares.

Además, debido a la pequeña cantidad de Al presente en la estructura, la capacidad de intercambio catiónico es pequeña.

d. Zeolitas de silicio.

La zeolita más importante de las que no contienen Al, es la silicalita [52] y se caracteriza por su gran carácter hidrofóbico y organofílico.

En la Tabla 2.3 se muestra la clasificación de las zeolitas en los cuatro grupos citados, según la relación Si/Al.

En la Tabla 2.4 se detalla una relación de las zeolitas habitualmente disponibles comercialmente. Las más usadas en los procesos de adsorción y catálisis son las zeolitas A, X e Y.

Tabla 2.3. Clasificación de las zeolitas según la relación Si/Al

Relación Si/Al	Zeolitas
Baja 1-1.5	A,X
Intermedia 2-5	Naturales: Erionita, chabazita, clinoptilolita, mordenita Sintéticas: Y, L
Alta 10-100	ZSM - 5
∞	Silicalita

Tabla 2.4 Zeolitas habitualmente disponibles comercialmente

Zeolita	Tamaño de poro (Å)	Relación Si / Al	Cation alcalino o alcalinotérreo	Capacidad de adsorción (%)			Vendedor
				H ₂ O	n-C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	
X	7.4	1-1.5	Na	28	14.5	16.6	GLPTU
Y	7.4	1.5-3	Na	26	18.1	19.5	GLPTU
US-Y	7.4	>3	H	11	15.8	18.3	GLPTU
A	3	1.0	K, Na	22	0	0	GLPTU
A	4	1.0	Na	23	0	0	GLPTU
A	4.5	1.0	Ca, Na	23	12.5	0	GLPTU
ZSM-5	5.5	10-500	H	4	12.4	5.9	M
SILICALITA	5.5	∞	H	1	10.1	0	U
CHABAZITA	4	4	M*	15	6.7	1	GU
CLINOPTILOLITA	4x5	5.5	M*	10	1.8	0	A
ERIONITA	3.8	4	M*	9	2.4	0	AM
FERRIERITA	5.5x4.8	5-10	H	10	2.1	1.3	T
TIPO L	6	3-3.5	K	12	8	7.4	LTU
MAZZITA	5.8	3.4	Na, H	11	4.3	4.1	U
MORDENITA	6x7	5.5	M*	6	2.1	2.1	AU
MORDENITA	6x7	5-6	Na	14	4.0	4.5	PTU
MORDENITA	6x7	5-10	H	12	4.2	7.5	PTU
OFREBITA	5.8	4	K, H	13	5.7	2.0	U
PHILLIPSITA	3	2	M*	15	1.3	0	A

P = PQ Corp.

A = Anaconda Minerals, Letcher Minerals, Double Eagle Mining, y otras.

T = Toyo Soda.

U = Union Carbide.

G = W. R. Grace and Co.

L = Laporte PLC.

M* = Cationes varios, ya que se trata de zeolitas naturales.

M = Mobil Oil Co.

La variación de la relación Si/Al (desde 1 hasta ∞) en las zeolitas provoca una modificación secuencial de sus propiedades, que se resume en la Tabla 2.5:

Tabla 2.5. Evolución de las propiedades de las zeolitas con la relación Si/Al

	Desde	Hasta
Relación Si/Al	1	∞
Estabilidad térmica	700°C	1300°C
Selectividad superficial	Hidrofílica	Hidrofóbica
Resistencia a la acidez	Baja	Alta
Contenido en cationes alcalinos o alcalinotérreos	Alta	Baja

2.4.3. Propiedades

Las zeolitas se caracterizan por presentar una estructura abierta cuyo armazón está cargado negativamente (como consecuencia de la presencia de unidades de SiO_4 y AlO_4) y neutralizado por cationes alcalinos o alcalinotérreos que se sitúan en cavidades o intersticios. De acuerdo con estas características estructurales, todas las zeolitas presentan las siguientes propiedades [56]:

- a. Fenómenos de adsorción.
- b. Capacidad de intercambio iónico.
- c. Efecto de tamiz molecular.
- d. Elevada superficie específica.

2.4.3.1. Fenómenos de adsorción

Una característica propia de las zeolitas es la facilidad que tienen para tomar y perder agua, la cual está débilmente retenida en la estructura; además, también pueden adsorber otra gran variedad de sustancias como CO_2 , NH_3 , compuestos orgánicos e incluso mercurio.

Durante el proceso de adsorción, los microporos de las zeolitas se llenan de forma reversible. Las isotermas de adsorción no presentan ciclo de histéresis, al contrario de lo que sucede en muchos sólidos microporosos no cristalinos usados como adsorbentes; es decir, dado que tanto el proceso de adsorción como el de

desorción son reversibles, los contornos de las isothermas de adsorción y desorción coinciden.

En general, las zeolitas pueden adsorber cualquier tipo de molécula pero, de modo particularmente importante, aquéllas que poseen un momento dipolar permanente. También los cationes, dependiendo de su localización concreta en la estructura de la zeolita, influyen en el campo eléctrico que interacciona con las moléculas adsorbidas.

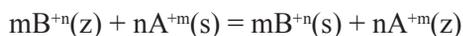
En los procesos de adsorción destinados a la separación de mezclas, las moléculas tienen que migrar al interior de los cristales de zeolita. En primer lugar debe existir un transporte de materia entre los cristales de zeolita contenidos en un aglomerado o «pellet» y en segundo lugar una difusión en el interior de los cristales. Los factores que afectan a la cinética del proceso son: geometría y dimensiones de los poros; tamaño, forma y polaridad de las moléculas; distribución y carga de cationes en la zeolita; temperatura; concentración de adsorbato y presencia de impurezas y defectos de la superficie de los cristales.

2.4.3.2. Intercambio iónico

Todos los cationes presentes en una zeolita se pueden intercambiar por otros, simplemente sumergiendo el cristal de zeolita en una solución de la sal apropiada. Por ejemplo, las permutitas son zeolitas sódicas que toman el Ca^{2+} de las aguas duras y desprenden Na^+ , ablandando de esta manera el agua. En este intercambio de iones positivos, el número total de ellos en un cristal puede alterarse, aunque la carga total debe permanecer constante.

El intercambio de cationes, por lo que se refiere a su localización específica en la estructura, su cantidad, carga y tamaño, afecta tanto a los fenómenos de adsorción como al efecto de tamiz molecular de las zeolitas. Modificando el tipo y número de cationes, se puede alterar la capacidad selectiva en los procesos de separación.

El comportamiento de las zeolitas, en lo que al intercambio iónico se refiere, depende de la naturaleza del catión (tamaño y carga), de la temperatura, de la concentración y en cierta medida, de las especies aniónicas presentes. El proceso de intercambio se puede representar mediante la ecuación:



siendo:

s = solución

z = zeolita

B^{+n} , A^{+m} = cationes intercambiables

m, n = cargas eléctricas de los cationes y coeficientes estequiométricos.

La isoterma de equilibrio correspondiente al intercambio iónico se construye representando la fracción molar de A(z) frente a A(s). La preferencia de la zeolita por el catión A queda caracterizada por el factor de separación α definido como:

$$\alpha_{B}^A = \frac{A(z) \cdot B(s)}{B(z) \cdot A(s)}$$

Las isotermas de equilibrio del intercambio iónico adoptan formas diferentes, dependiendo del factor de selectividad y de las variaciones de A(s) y A(z) con el nivel de intercambio. El coeficiente de selectividad se expresa mediante la ecuación:

$$K_{B}^A = \frac{A^n(z) \cdot B^m(s)}{B^m(z) \cdot A^n(s)}$$

En la Figura 2.20 se ha representado una isoterma de equilibrio característica del intercambio iónico. Las capacidades de intercambio iónico de algunas zeolitas se detallan en la Tabla 2.6.

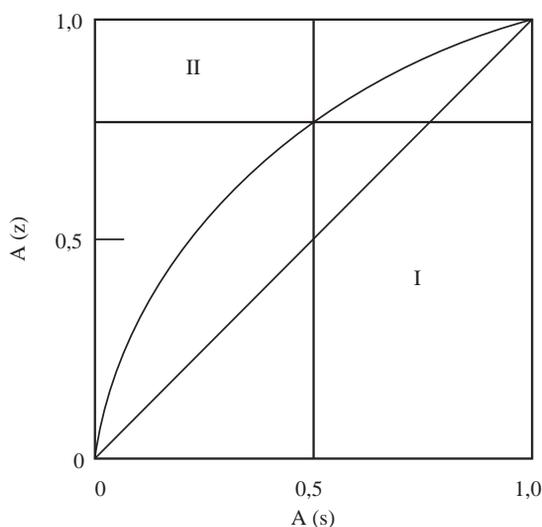


Figura 2.20. Isoterma de intercambio iónico. El factor de separación α_{B}^A viene dado por la razón: Area I/Area II.

Tabla 2.6. Máxima capacidad de intercambio iónico de algunas zeolitas hidratadas

Zeolita	Relación Si/Al	meq/g
A	1	5.5
X	1.25	4.7
Y	2	3.7
CHABAZITA	2	3.9
ERIONITA	3	3.1
CLINOPTILOLITA	4.5	2.2
MORDENITA	5	2.3

La velocidad a la que se desarrollan los procesos de intercambio iónico en zeolitas está controlada por la difusión de los iones a través de la estructura de la misma y depende del radio medio de poro, de los coeficientes de difusión y de la temperatura.

El coeficiente de selectividad K_B^A varía con la razón Si/Al de la zeolita. Así, por ejemplo, en la zeolita A (Si/Al = 1) y en la zeolita X (Si/Al = 1.25), la selectividad de intercambio de los iones monovalentes varía según el orden secuencial:



En cambio, para la zeolita Y (Si/Al = 2.8) la secuencia de dicha selectividad es:



Incluso en las reacciones de intercambio entre cationes mono y divalentes, la preferencia de las zeolitas A y X por los cationes divalentes es la contraria que la de las zeolitas en las que la razón Si/Al alcanza el valor de 3.

2.4.3.3. Efecto de tamiz molecular

Otro comportamiento característico de las zeolitas es el conocido con el nombre de «efecto de tamiz molecular». Este término define a un material sólido y poroso que exhibe la propiedad de actuar como tamiz a escala molecular, siendo este efecto más acusado cuando la zeolita está deshidratada.

En consecuencia, las zeolitas tienen una gran capacidad selectiva en los procesos de adsorción, ya que separan moléculas en función de la relación que existe entre el tamaño y configuración de la molécula de adsorbato y el tamaño y geometría de los poros de la estructura molecular. Tanto el tamaño de los poros, como la porosidad total de la zeolita, queda determinada por su estructura cristalina.

La operación de tamizado utilizando cristales de zeolita deshidratada, está basada en las diferencias de tamaño y forma entre las aberturas de los poros del cristal y las moléculas que se han de adsorber. Este tamaño y forma de la abertura de poro puede cambiar durante el proceso de deshidratación y adsorción a causa de la generación de distorsiones en la estructura cristalina o por el movimiento de cationes.

En algunas zeolitas la abertura de poro es circular, como en el caso de la zeolita A; en otros casos puede adoptar la forma de elipse, como en la chabazita. Este factor de forma puede provocar diferencias en los procesos de adsorción.

La forma cálcica de la zeolita A (CaA) tiene un diámetro de poro de 0.42 nm, muy parecido al diámetro molecular de los hidrocarburos parafínicos y del diclorometano (0.43 nm). El tamaño aparente de poro varía entre 0.42 y 0.44 nm, denominándose ésta 5A. La zeolita A sódica (NaA) presenta un diámetro de poro comprendido entre 0.36 y 0.40 nm, y su referencia es zeolita 4A. La forma potásica de la zeolita A (KA), presenta un diámetro de poro de 0.33 nm y se denomina 3A.

En la Figura 2.21 se muestran los diámetros de poro de algunas zeolitas junto con los diámetros moleculares de algunos compuestos.

Conforme el tamaño de las moléculas que se adsorben se aproxima al diámetro de poro de la zeolita, la interacción entre ambos se hace más importante. Si la abertura de poro es relativamente pequeña (respecto al tamaño de la molécula que se adsorbe), predomina una interacción repulsiva y las especies que se tienen que difundir necesitan una energía de activación específica para pasar a través de la abertura de los poros. Esta característica se conoce con el nombre de factor estereoespecífico [60].

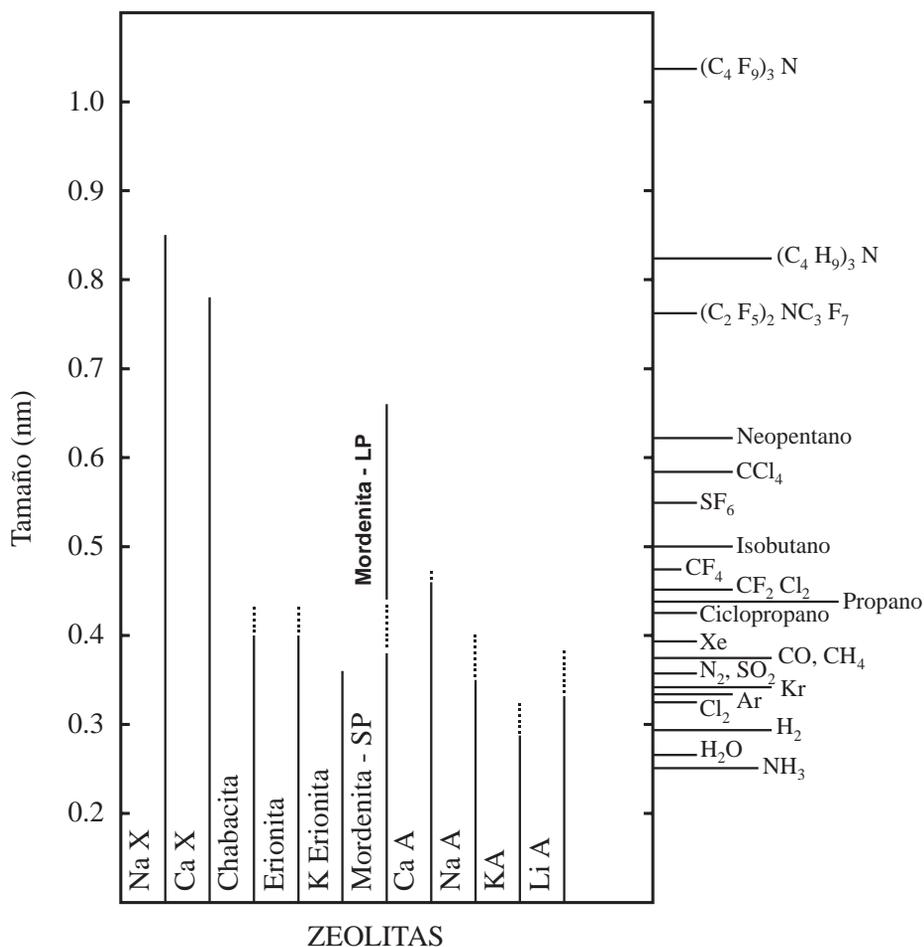


Figura 2.21. Diámetros de poro de algunas zeolitas y diámetros moleculares de algunas compuestos.

Cuando la zeolita puede adsorber dos o más especies químicas implicadas en un proceso de separación, la selectividad respecto a cada especie química dependerá de la interacción entre la zeolita y las moléculas correspondientes.

En consecuencia, el efecto de tamiz molecular puede ser total o parcial. Tomando como ejemplo una mezcla binaria de componentes, la acción será total si una de las especies se difunde por el interior del sólido (zeolita), mientras se impide la difusión de la otra especie. Por el contrario, la acción del tamiz molecular será parcial si las dos especies se difunden hacia el interior del sólido, aunque con diferentes velocidades, según las condiciones.

2.4.3.4. Elevada superficie específica

Las zeolitas tienen una gran superficie interna, disponible para la adsorción, debido a su estructura porosa distribuida uniformemente por todo el volumen del sólido. Por lo tanto, la superficie externa de las partículas de zeolita constituye sólo una pequeña parte de la superficie total del sólido disponible.

2.4.4. Usos y aplicaciones

Con la comercialización de las zeolitas en el año 1954, se pudo disponer de una nueva clase de materiales con estructura, composición y propiedades previamente establecidas [57]. Sus aplicaciones en ingeniería se siguen desarrollando actualmente, de forma especial en el área de adsorbentes, donde se combinan las propiedades de adsorción, únicas de las zeolitas, con el diseño de procesos que permitan una optimización global.

2.4.4.1. Aplicaciones como adsorbentes

En la industria química se están utilizando, cada vez más, las zeolitas como adsorbentes en muchos procesos de separación y purificación [61]. En la Tabla 2.7 se detalla una serie de procesos y operaciones en los que las zeolitas se utilizan como adsorbentes.

Tabla 2.7. Aplicaciones de zeolitas comerciales como adsorbentes

a. Purificación	b. Separación por tamaños
1. Deshidratación - Gas natural - Gas de craqueo (plantas de etileno)	1. Separación n-parafinas e isoparafinas
2. Eliminación de CO ₂ - Gas natural - Separación criogénica del aire	2. Separación de xilenos
3. Eliminación de compuestos de azufre	3. Separación de olefina
4. Eliminación de contaminantes - Hg - NO _x - SO _x	4. Separación de O ₂ del aire
	5. Purificación de azúcar

Se observa que, actualmente, todas las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes se agrupan en dos categorías:

- Procesos de purificación, que dependen en general de la selectividad superficial hacia moléculas polares o polarizables como H_2O , CO_2 , etc.
- Separaciones por tamaños, basadas en los principios de tamizado a escala molecular.

Muchos procesos de purificación también suponen un tamizado molecular, ya que la selección de una zeolita como adsorbente implica la existencia de un tamaño de poro determinado que sirve para excluir moléculas que pueden ser potencialmente coadsorbidas; por ejemplo, el uso de la zeolita 3A en el secado del gas procedente del craqueo evita la coadsorción de etileno e hidrocarburos insaturados más pesados.

Recientemente la utilidad como adsorbente se ha extendido a sistemas acuosos en fase líquida como, por ejemplo, en la separación de fructosa de mezclas de polisacáridos fructosa-dextrosa.

2.4.4.2. Aplicaciones catalíticas

Durante los años cincuenta se realizaron una serie de hallazgos que han permitido la aplicación de zeolitas en reacciones catalíticas de hidrocarburos [62], reconociendo las propiedades ácidas de las zeolitas X e Y [63-65] en sus diferentes formas (protonadas o con cationes metálicos multivalentes) y las propiedades selectivas de la zeolita A [66].

La primera zeolita que se introdujo en procesos catalíticos en la industria del petróleo fue la zeolita Y (como catalizador de procesos de isomerización) [67]. La primera gran aplicación industrial fue la de la zeolita X, que se utilizó al principio en el proceso de craqueo catalítico del petróleo para producir combustibles líquidos.

Las zeolitas se han introducido como catalizadores debido, al aumento de actividad catalítica que representan en comparación con los catalizadores de sílice-alúmina amorfos tradicionalmente utilizados [68].

Desde 1962 se ha desarrollado de forma importante el craqueo catalítico mediante zeolitas, tanto en lo que se refiere al material, como al proceso [69]. En

este proceso la zeolita X ha sido sustituida por la Y, que es mucho más estable y activa.

Otros procesos industriales que utilizan zeolitas como catalizadores son el hidrocrqueo catalítico y la isomerización de parafinas [70]. Ambos están basados en la existencia de centros activos muy ácidos y en la selectividad relacionada con las fuerzas de adsorción muy grandes en el interior de las zeolitas; se utilizan zeolitas en forma ácida, hidrotermalmente estables y de gran tamaño de poro. Algunas de las zeolitas utilizadas en estos procesos son: oferita, erionita, mordenita, etc.

Las propiedades catalíticas de la zeolita ZSM-5, con elevado contenido en sílice, también han recibido mucha atención. Sus primeras aplicaciones comerciales fueron [70]:

- Isomerización de compuestos aromáticos C_8 para producir xileno isoméricamente puro, especialmente p-xileno, para su posterior utilización en la síntesis de poliéster.
- Síntesis de etilbenceno para la fabricación de estireno.
- Desparafinización catalítica

Estos ejemplos reflejan la selectividad por tamaños de este catalizador, provocada por su estructura cristalina con poros de 6 Å. Además, también influyen factores como las propiedades muy ácidas de la zeolita ZSM-5, en forma protonada y la concentración de reactantes. Su selectividad organofílica e hidrofóbica contribuye a la excepcional aplicación de la zeolita ZSM-5 para las reacciones de conversión de hidrocarburos oxigenados a parafinas y compuestos aromáticos.

La introducción de la zeolita ZSM-5 en muchos procesos industriales ha supuesto la sustitución prácticamente completa de otros catalizadores empleados anteriormente [70]. Por ejemplo, en la isomerización de compuestos aromáticos C_8 , la zeolita ZSM-5 ha sustituido al catalizador de Pt/sílice/alúmina; en la síntesis de etilbenceno ha sustituido al $AlCl_3$ y BF_3 sobre soporte de alúmina; en la desparafinización catalítica ha sustituido a zeolitas recubiertas de metal (como la mordenita).

En la Tabla 2.8 se recogen las aplicaciones más importantes de las zeolitas en catálisis.

Tabla 2.8. Aplicaciones de las zeolitas en catálisis

<ul style="list-style-type: none">* Conversión de hidrocarburos<ul style="list-style-type: none">- Alquilación- Craqueo- Hidrocraqueo- Isomerización * Hidrogenación y deshidrogenación * Hidrodesalquilación * Metanación * Deshidratación * Conversión de metanol a gasolina * Otras reacciones orgánicas * Reacciones inorgánicas<ul style="list-style-type: none">- Oxidación de H₂S- Reducción de NO a NH₃- Oxidación de CO- Descomposición H₂O = H₂ + 1/2 O₂
--

Por tanto, puede afirmarse que las zeolitas, en general, son de amplio uso, tanto en los procesos catalíticos heterogéneos, como en los de separación por adsorción. Estos materiales han ido desplazando progresivamente a los catalizadores de carácter no zeolítico, con actividades catalíticas análogas, que se venían empleando.

2.4.4.3. Aplicaciones como intercambiadores iónicos

La tercera propiedad de las zeolitas, el intercambio selectivo de cationes, tuvo un desarrollo histórico diferente. Las primeras investigaciones se realizaron sobre las zeolitas A, B y X y su posible aplicación para el ablandamiento de aguas, tanto domésticas como industriales. Sin embargo, las resinas de intercambio catiónico, formadas por polímeros sintéticos, presentaban ventajas técnicas frente a las zeolitas A y X por ser posible y sencilla su regeneración tras el uso, circunstancia que no se daba en el caso de las zeolitas. Por tanto, las ventajas que el uso de las zeolitas introducía en los procesos de adsorción y catálisis, no existían aparentemente en su aplicación como intercambiadores iónicos, ya que, al no poder regenerarlas, su utilización no era rentable.

La capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas es una característica que se venía utilizando, de forma rutinaria, para modificar las propiedades de aquellas que se iban a utilizar en procesos de adsorción y catálisis.

Recientemente se ha incrementado el uso de zeolitas como intercambiadores iónicos, a consecuencia del aumento de la contaminación ambiental que se ha venido produciendo a partir de la década de los 60. En la Tabla 2.9 se detallan las aplicaciones actuales y futuras de las zeolitas basadas en sus propiedades de intercambio iónico [71].

La aplicación actual más importante de las zeolitas, basada en las propiedades de intercambio iónico, es su uso en los detergentes como secuestrante del ión Ca^{2+} para producir el ablandamiento del agua [72]. Ello es debido fundamentalmente a dos factores:

- a. La necesidad de sustituir los fosfatos, que se venían utilizando en la composición de los detergentes, como secuestrante del ión Ca^{2+} , por otros componentes no contaminantes, ya que la presencia de iones fosfato favorece la proliferación de algas rojas en las aguas del mar [73].
- b. El empleo de zeolitas en la composición de detergentes no exige una ulterior regeneración. Dado que su coste es inferior al de las resinas de intercambio iónico, hace ventajosa su utilización con esta finalidad, hasta el punto de que la zeolita A se viene utilizando en porcentajes del orden del 20%, en peso, en la formulación de detergentes [72].

Aparentemente, tras muchos esfuerzos de investigación, sólo las zeolitas sintéticas A y X pueden sustituir a los fosfatos en los detergentes. La sustitución de los fosfatos en los detergentes por intercambiadores iónicos tipo zeolita está basada, tanto en su actuación, como en su coste. Las zeolitas en forma de polvo realizan la misma función que los fosfatos, eliminando los iones duros (Ca^{2+} y Mg^{2+} , principalmente el primero) en el agua de lavado. La máxima capacidad de intercambio de la zeolita A saturada de aluminio, teóricamente la más alta posible de todas las zeolitas, junto con su elevada selectividad por el Ca^{2+} , controlada por sus características estructurales, hace que sea única en esta aplicación. Además su coste es menor que el de los fosfatos.

El uso de zeolitas naturales [71] ha jugado un papel importante en el desarrollo de las aplicaciones basadas en las propiedades de intercambio iónico. Cabe destacar el uso de minerales como chabazita, mordenita y clinoptilolita para la

Tabla 2.9. Aplicaciones de las zeolitas basadas en las propiedades de intercambio.

Aplicaciones actuales	Zeolitas	Ventajas
Eliminación de radioisótopos de Cs^+ y Sr^{2+}	LINDE AW-500 Mordenita Clinoptilolita	Estable a la radiación ionizante Baja solubilidad Estabilidad dimensional Elevada selectividad
Eliminación de NH_4^+ de aguas residuales	LINDE F LINDE W Clinoptilolita	Selectividad por el ión NH_4^+ frente a otros cationes competitivos
Aplicaciones futuras	Zeolitas	Ventajas
Almacenamiento de residuos radiactivos	AW-500 Clinoptilolita	Estable a la radiación ionizante Baja solubilidad Estabilidad dimensional Elevada selectividad
Agricultura	AW-500 Clinoptilolita	Selectividad por el ión NH_4^+
Eliminación de metales y recubrimientos		Elevada selectividad con diferentes materiales
Fertilizantes de intercambio iónico		Intercambio de nutrientes de plantas en los suelos, como NH_4^+ y K^+

eliminación de radioisótopos de Cs^+ y Sr^{2+} en la industria nuclear y el uso de la clinoptilolita en la eliminación de NH_4^+ de aguas residuales, debido a su elevada selectividad.

2.4.5. Datos económicos

Desde la comercialización de las zeolitas en los años 50 hasta la actualidad, la producción mundial ha experimentado un crecimiento de forma exponencial. Así, en el periodo 1955-1960 la producción mundial se reducía a unos cientos de toneladas; sin embargo, en 1978 había crecido a 146.000 Tm y en 1990 alcanzaba el valor de 720.000 Tm. Este crecimiento [74] queda reflejado en la Figura 2.22.

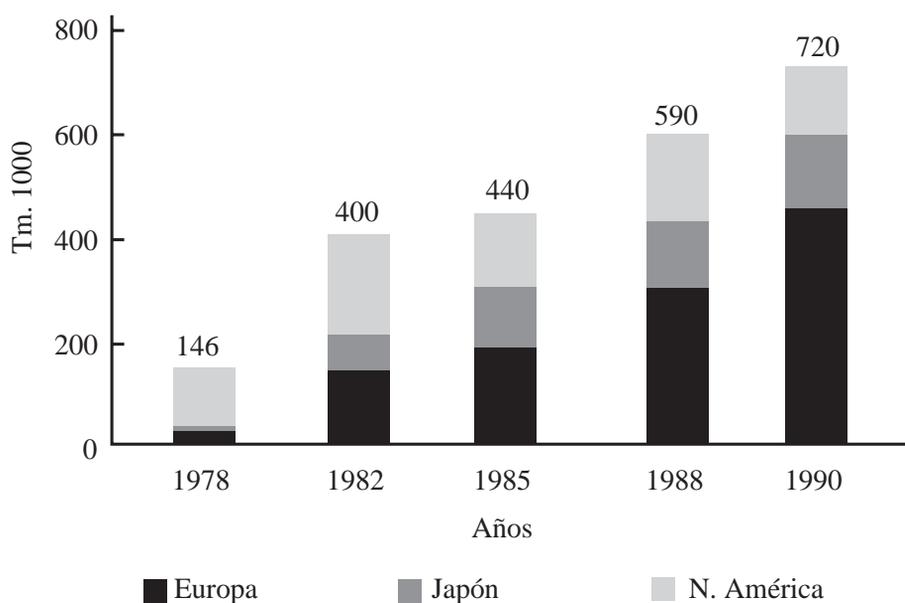


Figura 2.22. Crecimiento de la producción mundial de zeolitas desde el año 1978.

La tecnología necesaria para la fabricación de zeolitas ha alcanzado un gran desarrollo, posibilitando el uso extensivo de las mismas. En la Tabla 2.10 se detalla una estimación de las cantidades consumidas de cada tipo de zeolita (en cantidades superiores a 100 Tm/año).

Tabla 2.10. Consumo anual de diferentes zeolitas

Zeolita	Consumo año 1990 (Miles Tm)	Campos de mayor aplicación
A	625	Detergentes Adsorción
Y	80-95	FCC
X	3	Adsorción
ZSM-5 y análogas	1.5	Catálisis de procesos petroquímicos
Mordenita	0.4	Isomerización Desparafinización

En la Tabla 2.11 se detalla una orientación sobre el precio de diferentes materiales zeolíticos [50], desde los utilizados como catalizadores de craqueo de hidrocarburos (que pueden contener un 10% de zeolita) hasta los adsorbentes y catalizadores de hidrocrqueo (que pueden contener casi un 100% de zeolita).

Tabla 2.11. Precio de algunos materiales zeolíticos

Zeolita	Proceso	Precio (\$/Tm)
Faujasita	Craqueo Hidrocrqueo	1.5-3000 12000(*)
ZSM-5	Desparafinización Alquilación Isomerización	60000(*) 60000(*) 60000(*)
Mordenita	Hidroisomerización Desparafinización	12000(*) 14000(*)
CaA	Iso/n-parafinas	5000
KA	Secado	4000

(*) No incluye el precio del recubrimiento de Pt o Pd.

La fabricación de catalizadores zeolíticos para ser utilizados en la industria de refino del petróleo, a escala mundial, alcanza un valor de unos 800 millones de dólares (correspondiendo el 50% a los Estados Unidos) y presenta un crecimiento anual del 5%.

La lista de procesos catalíticos que utilizan zeolitas continua creciendo rápidamente. Un indicador importante de este hecho es el aumento experimentado por el número de patentes registrado por año, tal y como se observa en la Figura 2.23. Después de 30 años de desarrollo, cada año se inscriben nuevas patentes sobre procedimientos de síntesis y modificaciones de las mismas. Esto muestra claramente que todavía existen muchas posibilidades si se mejoran los productos zeolíticos que se emplean actualmente [75].

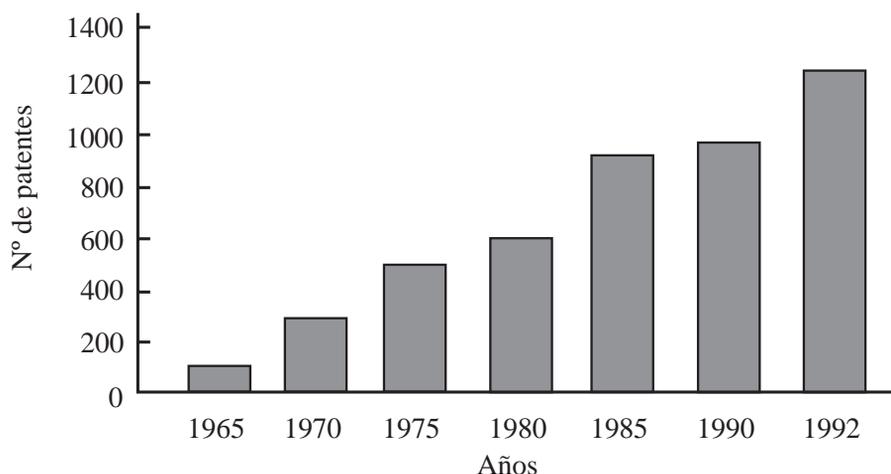


Figura 2.23. Crecimiento del número de patentes anuales sobre procesos de síntesis y aplicación de zeolitas.

Las zeolitas A, X e Y fueron las primeras que se introdujeron en la industria química, entre 1954 y 1960 y actualmente representan más del 99% del total de zeolitas producidas [72].

La mayor parte de la zeolita NaA se consume en la fabricación de detergentes, como sustituto de los fosfatos, para reducir la dureza del agua. Así, en 1990 se produjeron 500.000 Tm de zeolita NaA sólo para la industria del detergente, [76]. El éxito comercial de esta zeolita se debe a que ha sido posible desarrollarla con las propiedades características de un secuestrante para detergentes:

- elevada capacidad y velocidad de adsorción de Ca^{2+} .
- buena dispersabilidad.
- baja tendencia a la sedimentación.
- baja abrasividad.

Todo ello implica que:

- la zeolita NaA debe estar libre de impurezas (generalmente hidroxisodalita)
- la zeolita debe tener un tamaño de partícula pequeño ($< 4 \mu\text{m}$)
- la distribución de tamaño de partícula debe ser estrecha
- los cristales de zeolita no deben tener esquinas o aristas agudas

Para la síntesis de la zeolita A para detergentes se utilizan dos vías:

- A partir de soluciones de aluminato y silicato, que es el método empleado por empresas como Henkel, Degussa y PQ [72].
- A partir de minerales arcillosos, que es el método empleado por empresas como Huber y Ethyl [72].

También se utiliza la zeolita A como aditivo deshidratante en pinturas y barnices.

La zeolita Y se utiliza fundamentalmente como un componente del catalizador de FCC, el cual puede contener desde un 15 hasta un 40% de zeolita. Para su aplicación, se somete previamente a intercambio de cationes con tierras raras y NH_4^+ y a diferentes calcinaciones [72]. Para que la zeolita NaY pueda utilizarse como catalizador de FCC necesita cumplir las siguientes especificaciones:

- elevada pureza.
- buena cristalinidad.
- elevada superficie específica.
- elevada estabilidad térmica.

Suele sintetizarse a partir de soluciones de aluminato y silicato, como es el caso de la empresa Grace [77].

En España se han creado dos nuevas plantas para la fabricación de zeolita 4A, con una inversión de 4000 millones de pesetas. Una factoría, que produce unas 50000 toneladas anuales de zeolita y entró en funcionamiento el año 1991, ha

sido construida por la empresa química Foret en sus instalaciones de Barcelona. La otra factoría ha sido construida por Degussa, con una capacidad también de 50000 toneladas anuales y comenzó su producción a finales de 1991 [78].

2.4.6. Obtención

2.4.6.1. Síntesis tradicional

Las condiciones generales utilizadas en la síntesis de zeolitas [56] son:

- * Materiales reactantes de partida: geles recientemente coprecipitados o sólidos amorfos.
- * pH elevado, obtenido mediante la disolución de un hidróxido de un metal alcalino u otra base fuerte, incluidos los hidróxidos de tetralquilamonio.
- * Condiciones hidrotermales de baja temperatura.
- * Elevado grado de sobresaturación de los componentes del gel, para que se produzca la nucleación de un gran número de cristales.

Los geles habitualmente utilizados se preparan a partir de soluciones acuosas de reactantes como NaAlO_2 , NaOH y Na_2SiO_3 ; otros reactivos habituales son la alúmina trihidrato ($\text{AlO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la sílice coloidal y el ácido silícico. La composición de los geles que se utilizan para la síntesis de algunas zeolitas se detalla en la Tabla 2.12.

El proceso más habitual de obtención de zeolitas es el denominado hidrogel [79][80]. Comienza con la preparación de tres o cuatro componentes básicos: formas reactivas de la sílice y la alúmina, soluciones básicas y en algunos casos, una fuente de núcleos (sembrado). Los reactivos más comunes son:

- * Silicio proveniente de Na_2SiO_3 o de SiO_2 coloidal acuoso.
- * Aluminio proveniente de NaAlO_2 , alúmina coloidal, alúmina trihidrato, etc.
- * NaOH o KOH

Tabla 2.12. Algunas zeolitas sintéticas preparadas a partir de gels de aluminosilicato sódico

Zeolita	Relaciones molares en el gel de partida (moles / Al ₂ O ₃)					T (°C)	Reactivos	Relaciones molares en la zeolita final (moles / Al ₂ O ₃)			
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	Si/Al			Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O
A	1	2	2	35	1	20-175	NaAlO ₂ NaOH Na ₂ SiO ₃	1	2	4.5	1
X	1	3.6	3	144	1.5	20-120	NaAlO ₂ NaOH Na ₂ SiO ₃ SiO ₂ coloidal	1	2-3	6	1-1.5
Y	1	8	20	320	10	20-175	NaAlO ₂ SiO ₂ coloidal NaOH Na ₂ SiO ₃	1	3-6	9	1.5-3
ZSM-5	1	10	27.7	453	13.85	150	NaAlO ₂ SiO ₂ TPAOH	1	0.89	31.1	15.55

El metacaolín, obtenido por calcinación del caolín entre 500-600°C, también es una fuente de Si y Al, simultáneamente, por su elevada reactividad [17-19][81][82].

En la Figura 2.24 se esquematiza el proceso de producción de las zeolitas 4A, 13X e Y, en forma de polvo cristalino de alta pureza.

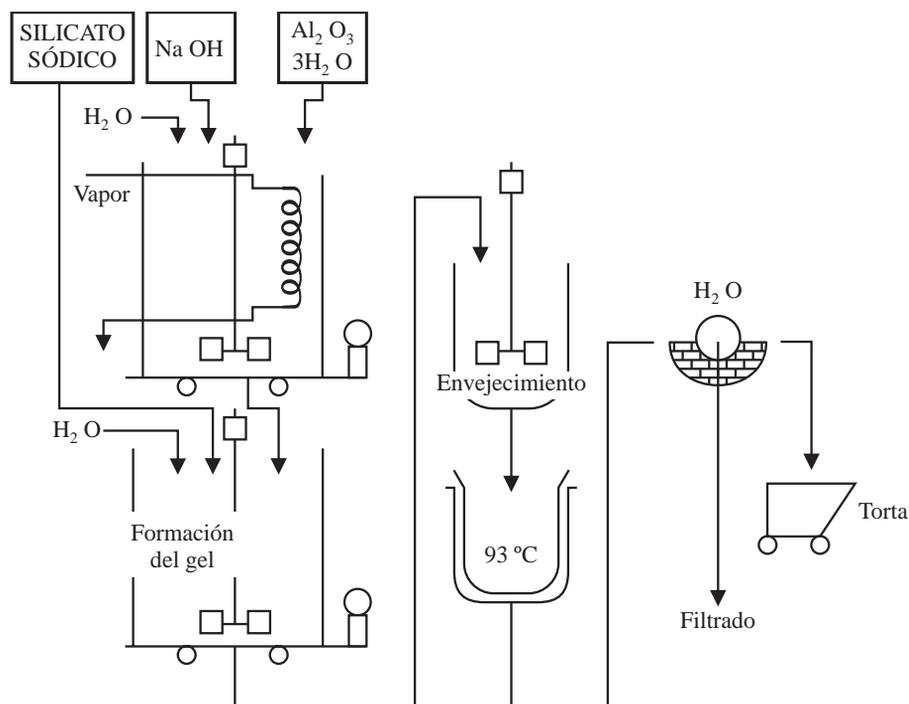


Figura 2.24. Proceso hidrogel: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de Zeolitas tipo 4A, 13X e Y a partir de hidrogeles.

En el proceso hidrogel [50], los reactivos pueden ser añadidos y mezclados simultáneamente, en forma secuencial o según una amplia variedad de homogeneizadores en línea. En algunos casos, la forma o la secuencia de la adición de reactivos puede afectar a la estructura del gel resultante y por tanto, a la velocidad de la reacción de cristalización e incluso, a la naturaleza del producto final, incluyendo en esta última el tamaño y forma de los cristales y la naturaleza y nivel de impurezas. Los reactores empleados son muy variados, desde tanques abiertos con una capacidad de 38 m³, hasta autoclaves de alta presión de unos pocos metros cúbicos de capacidad. Generalmente la cantidad

de zeolita obtenida oscila alrededor de los 120 kg/m³. Dichos reactores suelen trabajar bajo una de las siguientes condiciones:

- i) T = 90-100°C, p= 1 atm., pH > 10
- ii) T = 140-180°C, p= 5-10 atm. (presión de vapor de agua), pH>10
- iii) T = 100-180°C, presión de vapor de agua y amina, pH >10

La metaestabilidad de las cristalizaciones y la tendencia a que la etapa de nucleación controle la velocidad global del proceso, permite la aparición de impurezas de forma imprevisible. Sin embargo, en la síntesis de la zeolita A, para su uso en detergentes, es necesario un tiempo de cristalización inferior a una hora, por lo que es la zeolita más factible de obtener mediante un proceso continuo.

Tras el período de reacción que conduce al producto deseado, es necesario detener la reacción para que tenga lugar una cristalización secuencial de las fases más estables. Esto se consigue reduciendo la temperatura a menos de 50°C, frecuentemente por dilución, lo que además reduce la reactividad de las aguas madres o por eliminación inmediata de las aguas madres mediante filtrado o centrifugado. El producto se separa de las aguas madres por filtración (normalmente se utilizan filtros de banda continua, de tambor giratorio o filtros-prensa), luego se lava con agua para eliminar reactantes en exceso y finalmente, se seca para eliminar la humedad residual, quedando listo para su uso.

Las aguas madres que contienen el exceso de base y de silicio (el aluminio generalmente se convierte totalmente en producto), se neutralizan primero con ácido y posteriormente se filtran para eliminar la sílice precipitada. El reciclado directo de las aguas madres sin este procesado previo, conduce frecuentemente a la formación de impurezas. El pH tan elevado de las aguas madres también permite su utilización en las industrias que poseen efluentes ácidos.

Las zeolitas se caracterizan por una estructura y composición específicas y por unas propiedades de intercambio catiónico. En general, el mejor método de síntesis no suele necesariamente conducir al producto que tiene las mejores propiedades deseadas. En consecuencia, el producto cristalizado requiere un tratamiento adicional, que puede cambiar la composición del retículo y los cationes intercambiables. Todos los procedimientos patentados especifican y definen los límites deseables de estas propiedades (estructura, composición y cationes intercambiables) y pequeñas modificaciones de las mismas pueden afectar profundamente a la utilidad o aplicaciones de la zeolita [50].

La zeolita final, en forma de polvo cristalino, queda pues definida por las siguientes propiedades:

- i) Estructura cristalina.
- ii) Composición.
- iii) Naturaleza y cantidad de los cationes intercambiables.
- iv) Tamaño y forma de los cristales.

Cuando la zeolita se ha convertido en el producto final tratado, tiene ciertas cualidades o características adicionales como:

- i) Contiene algunos componentes adicionales: ligantes, diluyentes, etc..
- ii) El tamaño y la forma de las piezas conformadas: cilindros extrudidos, esferas, etc.
- iii) Ciertas propiedades físicas, como resistencia a la abrasión y a la fricción, densidad, etc.
- iv) Otras características tales como: capacidad de adsorción, difusión y actividad de intercambio iónico.

2.4.6.2. Síntesis a partir de materias primas naturales y subproductos de la industria química

La aplicación de las zeolitas A, X, e Y ha aumentado enormemente en los últimos años. Este rápido aumento en la producción, ha originado una creciente búsqueda de materias primas que abaraten el proceso de síntesis. Los minerales arcillosos pueden constituir un importante grupo de tales materias primas.

La síntesis de zeolitas a partir de caolines es bien conocida y está descrita en la bibliografía [17-19][81][82]. A fin de facilitar la adecuada formación del gel de partida, es necesario desestructurar el caolín por calcinación a temperaturas comprendidas entre 600-900°C, para transformar la caolinita en metacaolín y luego moler y tamizar en húmedo hasta un tamaño de partícula adecuado (normalmente inferior a 40µm). Costa y col.[17][19] concluyen que es posible obtener zeolita 4A a partir de un caolín español, con un grado de cristalinidad del 98% y además, la zeolita así obtenida, cumple las especificaciones requeridas de capacidad de intercambio iónico, distribución de tamaño de partícula y blancura.

El uso de otras materias primas de silicato y silico-aluminato (diferentes tipos de arcillas y rocas volcánicas) origina serios problemas, debido a que estos materiales son en realidad poliminerales conteniendo diferentes impurezas.

En el trabajo antes citado [19], Costa y col. concluyen que las materias primas naturales útiles para fabricación de zeolita 4A para detergentes, deben tener en su composición química contenidos totales en MgO y CaO inferiores al menos al 5% y de Fe_2O_3 inferiores al 1%.

Una regla general para la síntesis de zeolitas a partir de aluminosilicatos naturales es destruir la estructura existente del mineral y entonces seleccionar aquellas condiciones hidrotermales de cristalización y concentraciones de reactivos que den lugar a la estructura de zeolita deseada, a partir del mineral arcilloso en estado amorfo.

Drag y col. [81] han desarrollado un método de síntesis de zeolita A y X utilizando bentonitas de diferentes regiones de la antigua Yugoslavia como material de partida. Los productos obtenidos contenían entre un 60% y un 89% de fase cristalina. Al igual que en el caso del caolín, la bentonita era calcinada previamente entre 400 y 1000°C.

Las posibilidades de utilizar un vidrio volcánico natural en la síntesis de diferentes zeolitas fue investigado por Aiello y col. [84] pero los productos finales no alcanzaron la calidad de los correspondientes comerciales. Donevska y col. [83] sin embargo, obtuvieron un grado de cristalinidad para la zeolita A de alrededor del 95% a partir de, tanto de halloysita, como de rocas volcánicas opalinas.

El alófono es otra materia prima de silicato de características adecuadas para su empleo en la síntesis de zeolitas. Su utilización para la fabricación de zeolita A ha sido patentada en Japón [85][86].

Por otro lado, el tratamiento de diatomitas con una disolución de 10-15% de hidróxido sódico, ha sido empleado en la URSS como método de obtención de zeolita A [87].

En algunas aplicaciones concretas no son necesarias zeolitas de un elevado grado de pureza, tal es el caso de los procesos de adsorción unidireccional sin regeneración. Basándose en este hecho, el espectro de materias primas naturales de bajo coste y de subproductos de la industria química potencialmente utilizables para la síntesis de zeolitas, es todavía mas amplio. Stamboliev y col. [82] obtuvieron hasta un 40% en peso de zeolita A a partir de ceniza volante de lignitos. La ventaja que encontraron estos autores al proceso fue poder partir de sílice y alúmina en forma activada, puesto que la ceniza se encuentra tratada térmicamente.

De todos estos estudios se deduce la gran cantidad de materias primas naturales y residuales que se pueden emplear para la síntesis de materiales que contengan zeolita. La elección de las condiciones de reacción es de primordial importancia a la hora de investigar la formación de una determinada estructura de zeolita, a partir de los constituyentes de diferente reactividad que pueden contener los materiales, tanto naturales, como residuales. La definición de las vías de síntesis de un determinado tipo de zeolita depende más de las condiciones reales de reacción, que de la utilización de materias primas de un alto grado de pureza.

2.4.7. Mecanismo y cinética de la cristalización de zeolitas

2.4.7.1. Introducción

Numerosos datos en la bibliografía [49] relacionan la composición de las mezclas de reacción o geles, el carácter de las fases reactantes y las condiciones de reacción tales como temperatura, presión y tiempo a las especies de zeolita o fases que resultan. Sin embargo, la información concerniente con el mecanismo de cristalización y cinética es bastante limitada.

Se han hecho algunos estudios sobre la velocidad de cristalización de zeolita A, X y mordenita a partir de geles de aluminosilicato [49]. En la figura 2.25 se resumen algunos de los resultados obtenidos. Estas curvas son de forma sigmoidea, lo que implica que es necesario un período de inducción durante el cual, los núcleos cristalinos iniciales crecen hasta un tamaño crítico. El efecto de la temperatura sobre la cristalización de zeolita X es evidente, a partir de la observación de la figura, ya que, el período de inducción disminuye desde un valor de, aproximadamente 60 horas a 50°C, hasta 3 horas a la temperatura de 100°C. Después del rápido crecimiento inicial es difícil mantener un crecimiento de cristal continuado.

Kerr [88] estudió la velocidad de cristalización de zeolita A en una mezcla de reacción preparada a partir de un aluminosilicato sódico amorfo, de composición NaAlO_2 0.82SiO_2 y NaOH acuoso. Este autor descubrió que a 100°C, la velocidad de formación de zeolita A sigue aproximadamente una cinética de primer orden y es proporcional a la cantidad de zeolita cristalina presente en el sistema (reacción autocatalítica). La formación tiene lugar rápidamente después de un período de inducción, el cual es debido a la formación de núcleos. Estos resultados se describen en la Figura 2.26. La conclusión del trabajo fue que el sólido amorfo o gel se disuelve rápidamente en la disolución alcalina para formar

especies activas solubles; la concentración de estas especies disminuye conforme desaparece el sustrato amorfo. Finalmente, la velocidad de crecimiento cristalino aumenta con la concentración de NaOH.

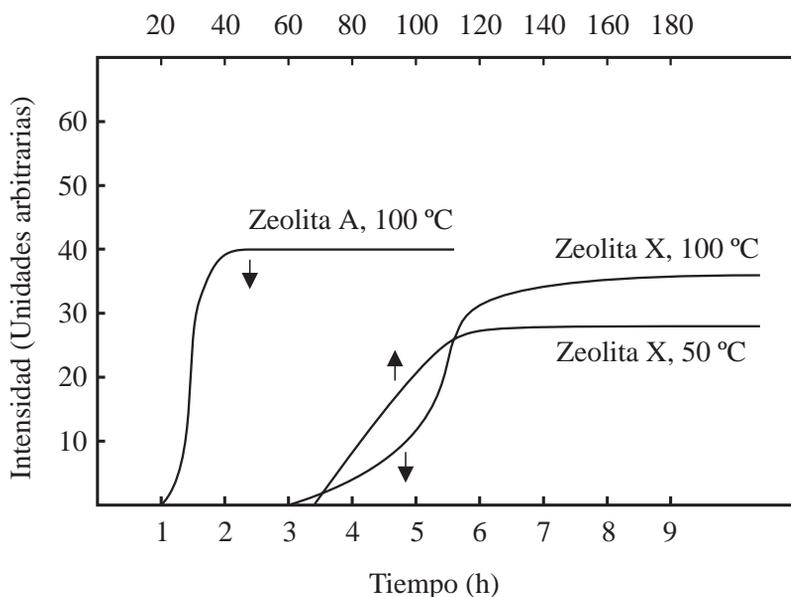


Figura 2.25. *Cristalización de las Zeolitas A y X en función del tiempo. La intensidad indica el grado de cristalinidad determinado por DRX.*

También se han observado curvas del mismo tipo a las descritas en la Figura 2.26 para la cristalización de zeolita X y B a partir de geles, comprobándose que la zeolita B nucleaba más lentamente pero presentaba una velocidad de crecimiento cristalino mayor [89].

Zhdanov [90] estudió la composición química de las fases sólida y líquida de geles de aluminosilicato, formados a partir de disoluciones alcalinas de aluminatos y silicatos sódicos y potásicos. Sus resultados, mostrados en la Figura 2.27, indican la región de formación de gel y la relación entre la composición de la fase líquida y la fase gel de aluminosilicato. Aunque la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la mezcla inicial variaba ampliamente (36.8 a 0.33) la razón en la fase gel, después del lavado del líquido intermicelar, variaba en torno a un intervalo mucho más estrecho de 2.2 a 6.6. Además, la razón $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la fase gel era alrededor de 1. Por lo tanto, estos resultados parecen demostrar que la regla de Loewestein es operativa en los geles de aluminosilicato y que el esqueleto del gel consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 con suficientes cationes alcalinos para compensar el efecto de la carga negativa, originada por los átomos de aluminio.

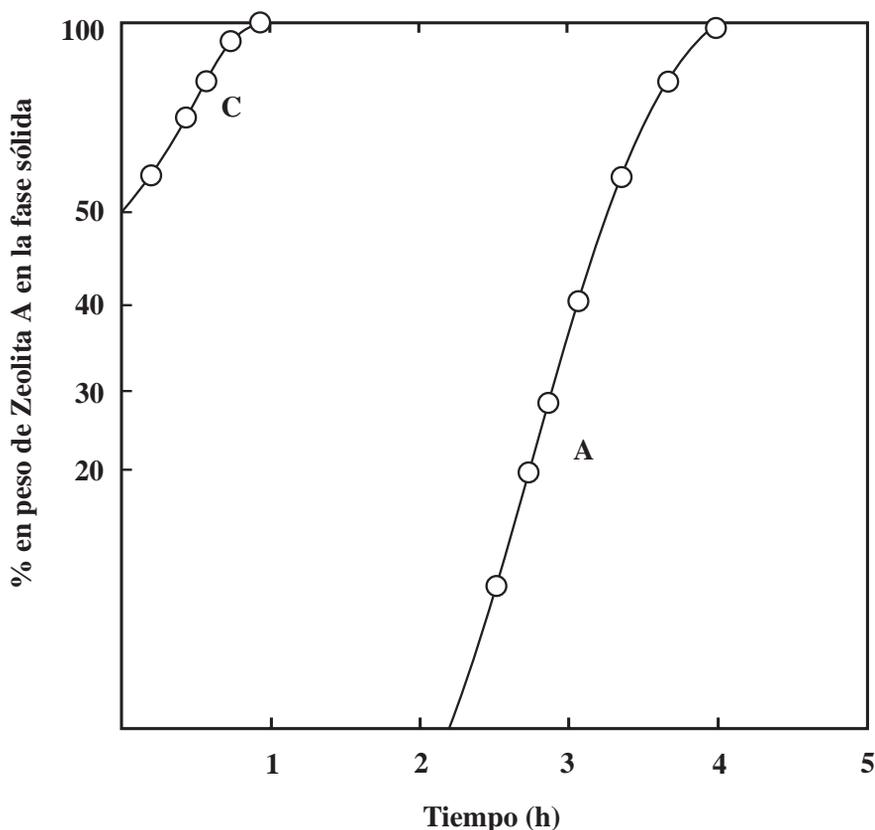


Figura 2.26. Crecimiento cristalino de Zeolita A (A) y crecimiento autocatalizado con un 50% de cristales de la propia zeolita (C)

La importancia de la composición de la fase líquida en los geles sobre la formación y crecimiento de cristales de zeolita, fue señalada por este mismo investigador [90]. Así, por ejemplo, fue posible obtener zeolita A de un gel lavado preparado para la cristalización de zeolita X añadiendo NaOH como fase líquida y zeolita X a partir de esqueletos de gel lavados de una composición de zeolita A.

Las peculiaridades de la cristalización de zeolitas, descrita en numerosos trabajos [79][80][90-92] son: período de inducción, naturaleza autocatalítica del proceso, crecimiento de la velocidad de cristalización con el aumento de la concentración de álcali y efecto positivo de la siembra sobre la cinética de cristalización.

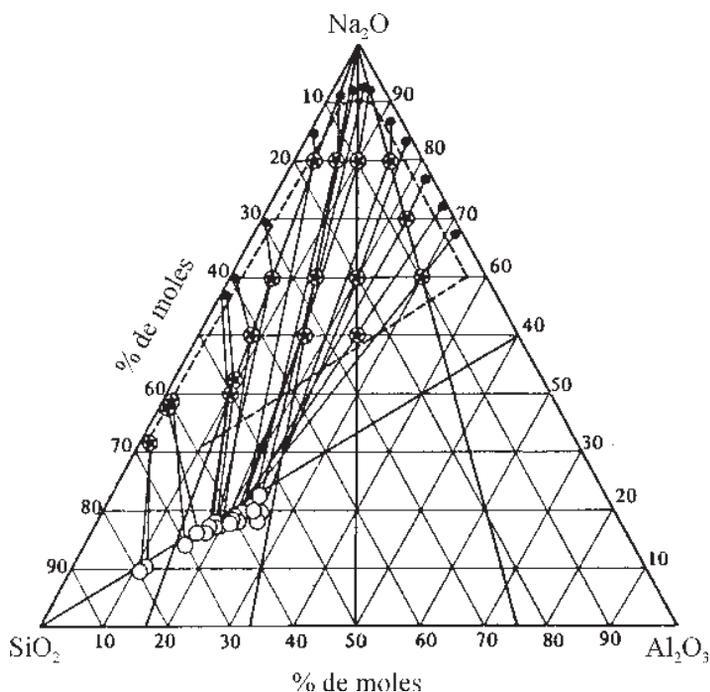
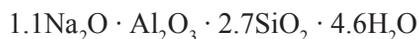


Figura 2.27. Correlación de componentes en geles de aluminosilicato sódico (círculos con estrella), en esqueletos de gel lavado libres de exceso de álcali (círculos huecos) y en fases líquidas de gel (círculos negros) en tanto por ciento de moles

El esquema del proceso global de cristalización de geles de aluminosilicato se resume en la Figura 2.28.

Puesto que un aumento de la temperatura y alcalinidad del medio aumentan la solubilidad de la fase de aluminosilicato sólido, puede suponerse que la composición de la fase líquida en tales sistemas heterogéneos tiene un efecto esencial sobre la cristalización.

Algunos autores [91][93] sugieren que los cristales de zeolita se forman en la fase sólida del gel, considerándose además que la fase líquida no participa directamente en la formación de cristales. De un típico gel que normalmente cristaliza en zeolita X, se eliminaron los sólidos al final del período de inducción y se lavaron, secándose hasta obtener un polvo de cierta fluidez, de composición:



después de 10 días a temperatura ambiente, el sólido contenía un 2% de zeolita X y después de 47 días, 20% de zeolita X.

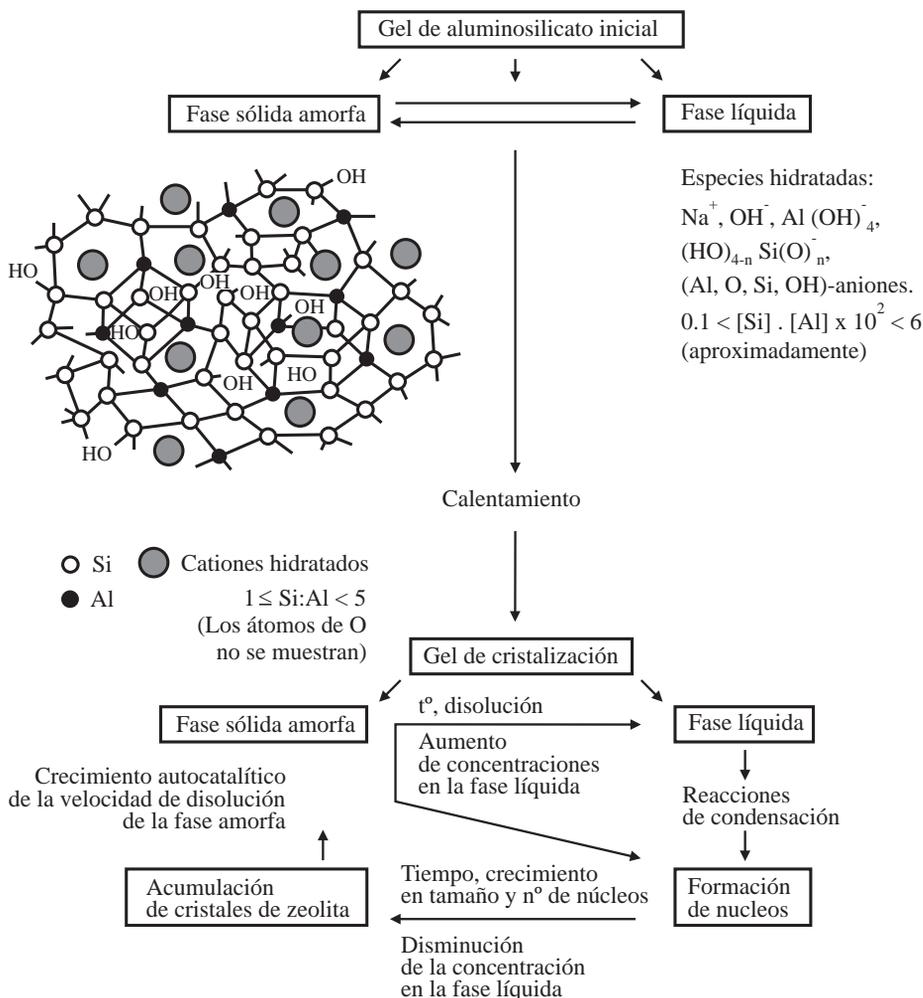


Figura 2.28. Representación esquemática de la cristalización de un gel de aluminosilicato.

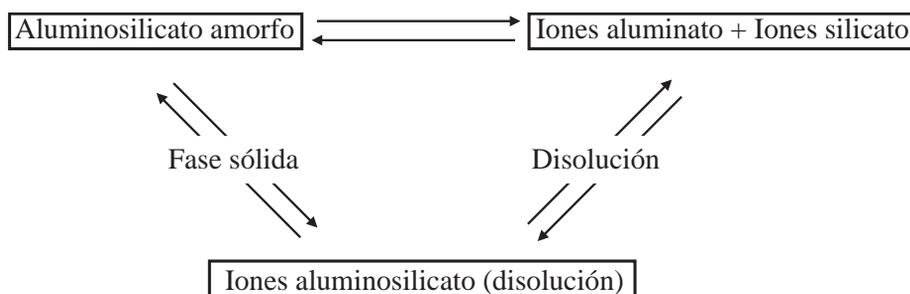
Por otro lado los experimentos de sustitución de la fase líquida en geles de aluminosilicato [90][94][95], claramente demuestran que la cristalización de estas especies no puede ser considerada como una simple ordenación de la estructura del esqueleto del gel, sin ninguna participación de la fase líquida y sin un transporte de los componentes desde la fase sólida a la disolución durante la cristalización.

En estos trabajos, basándose en los resultados de la investigación de la estructura química de geles de aluminosilicato, se pudo deducir que los núcleos de cristales de zeolita empiezan a formarse en la fase líquida de los geles o en la

interfase de las fases gel. El crecimiento de los núcleos de cristal tiene lugar a expensas de los aniones hidratados de aluminosilicato que están presentes en la disolución. Estos aniones representan diferentes combinaciones de tetraedros (Si, O)- y (Al, O)-. Estas unidades pueden ser los bloques estructurales para el crecimiento de los cristales, estando su composición y estructura determinadas por la composición de las fases líquidas. Por lo tanto, el crecimiento de los cristales conduce a la disolución de la fase sólida durante todo el período de cristalización.

Para explicar la naturaleza autocatalítica de la cristalización del gel de aluminosilicato, se admite la suposición de que el esqueleto de gel, de estructura amorfa como se puede comprobar por difracción de Rayos X, contiene, junto con la red (Si, Al, O)- desordenada, los bloques estructurales más simples, por ejemplo, en la forma de anillos simples y dobles de 4 y 6 lados de tetraedros (Si, O)- y (Al, O)-. Estructuralmente, estos bloques de aluminosilicato son similares a aquellos que componen el armazón de zeolitas, pero difieren químicamente por la presencia de grupos Si-OH, Al-OH y Si-O⁻Na⁺ (o generalmente Si-O⁻R⁺) terminales, los cuales no han sido utilizados durante las reacciones de policondensación para la formación del esqueleto del gel debido a su alta velocidad de reacción. La estructura y razón Si/Al de estos bloques, así como la composición global del esqueleto de gel y la de la fase líquida del mismo, vienen determinadas por la composición de la mezcla inicial.

Las fases sólida y líquida de los geles de aluminosilicato están conectadas por su equilibrio de solubilidad:



Debido a esto, tanto el aluminosilicato, como los iones silicato, están siempre presentes en la fase líquida de geles de aluminosilicato y las concentraciones de los productos en el equilibrio dependen de la composición de aluminosilicato amorfo y de la temperatura. Al calentar los geles, el equilibrio de solubilidad se desplaza a la derecha, por lo que la probabilidad de formación de bloques

primarios de aluminosilicato que dan lugar a núcleos de cristales aumenta. Debido a la más baja solubilidad de los cristales de zeolita, en comparación con la del esqueleto de gel de aluminosilicato amorfo a partir del cual se han formado dichos cristales, el proceso de cristalización debe continuar hasta llegar a la completa disolución de la fase amorfa.

En la Figura 2.29 se puede observar una versión esquemática de la cristalización de un gel de aluminosilicato amorfo, representado en dos dimensiones. La estructura del gel es despolimerizada por iones OH⁻; los cuales originan las especies de aluminosilicato solubles que pueden reagruparse para formar el núcleo de la estructura ordenada de la zeolita. En este esquema de reacción, el catión hidratado actúa como plantilla para la fijación de los demás elementos de la estructura. La representación descrita es para el caso de la formación de zeolita X cuya estructura está basada en unidades de octaedros truncados, aunque se pueden establecer mecanismos similares basados en el uso de otras unidades estructurales.

2.4.7.2. Modelo cinético aplicable a la cristalización de zeolitas

Costa y colaboradores [96] han desarrollado un «modelo de reacción autocatalítica» para la interpretación del mecanismo de cristalización de las zeolitas A y X a partir de geles aluminosilíceos, obtenidos a partir de aluminato y silicato sódicos a temperaturas del orden de los 90°C. El estudio de la influencia de las variables controlables en la síntesis de estas zeolitas [80][96] permitió a estos investigadores establecer las siguientes premisas:

1. Siempre se presenta un período de inducción, de duración variable, antes de iniciarse la cristalización de la zeolita.
2. La velocidad de reacción aumenta al hacerlo la temperatura y la concentración de NaOH en la disolución inicial.
3. A cada temperatura, la velocidad de reacción aumenta, pasa por un máximo y luego decrece.
4. Las curvas de distribución, grado de cristalinidad-tiempo, son siempre en forma de S, con un punto de inflexión correspondiente a la velocidad máxima y demuestran que la velocidad de formación de zeolita es proporcional a la cantidad de la misma presente en el sistema en cada momento, es decir, que se trata de un proceso heterogéneo catalítico.

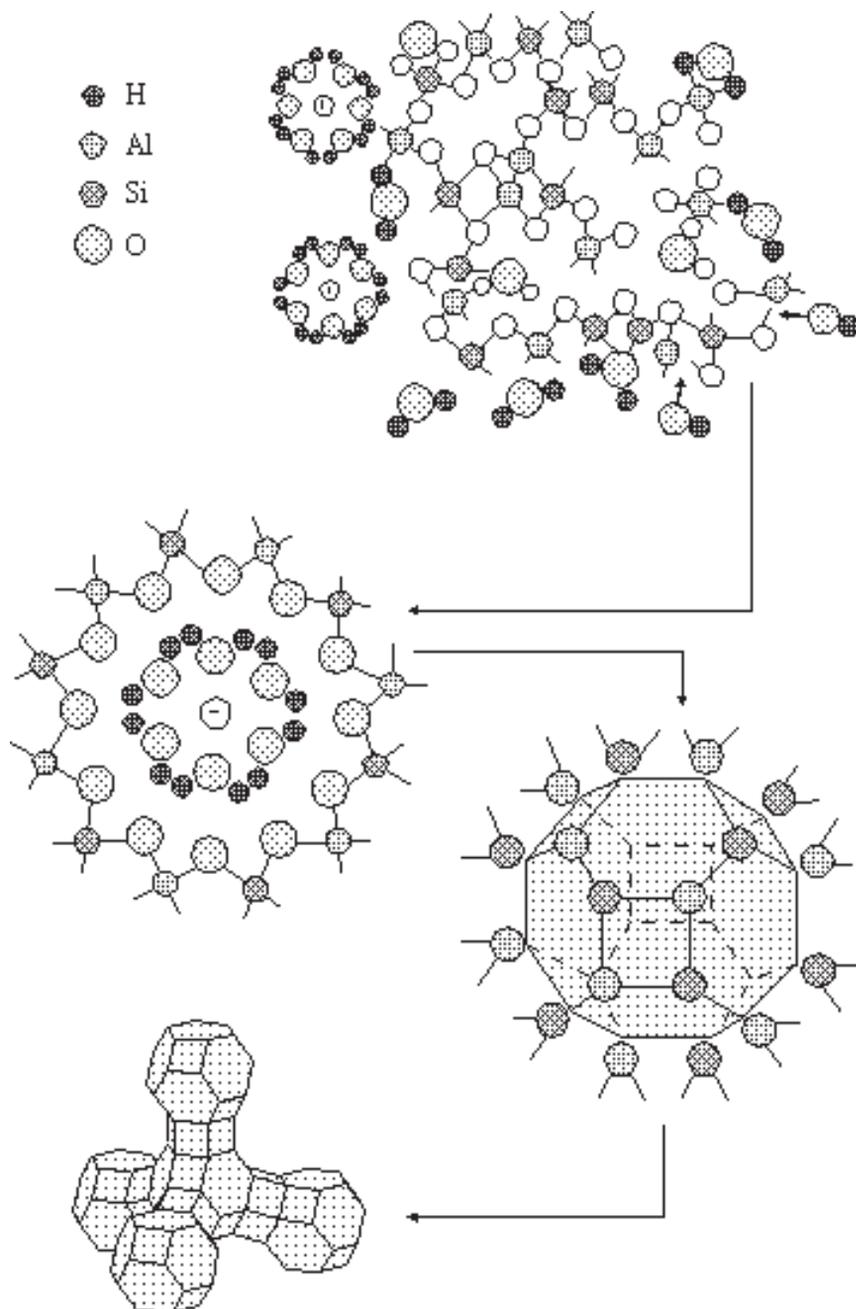


Figura 2.29. Representación esquemática de la formación de núcleos de cristales de zeolita en un gel hidratado. La estructura del gel (centro) es despolimerizada por los iones OH. Los tetraedros se reagrupan alrededor de los iones de sodio hidratados para formar las unidades poliédricas básicas.

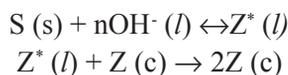
Por otra parte, los escasos datos que sobre la formación de zeolitas se encuentran en la bibliografía [90-92], confirman la hipótesis de la probable disolución del sólido amorfo del gel en la disolución alcalina, para originar una especie activa disuelta, a partir de la que se formará la zeolita (apartado 2.4.7.1).

De acuerdo con lo que antecede, los investigadores citados suponen que el proceso se desarrolla en dos etapas simultáneas y consecutivas:

Sólido amorfo \rightarrow especie activa disuelta
 especie activa disuelta + núcleos cristalinos de zeolita \rightarrow zeolita (cristales)

siendo la primera muy rápida y reversible y la segunda más lenta e irreversible.

Representando estas dos etapas mediante los esquemas de reacción:



cuyas ecuaciones de velocidad serán:

$$r_1 = k_1 \cdot c_s \cdot c_{OH}^n - k'_1 \cdot c_{z^*} \quad (2.1)$$

$$r_2 = k_2 \cdot c_{z^*} \cdot c_z \quad (2.2)$$

donde c_i son concentraciones molares.

Si se supone que la primera reacción (reversible) es muy rápida, puede aceptarse que está siempre en equilibrio, por lo que, en estas circunstancias, de la ecuación (2.1) se obtiene (para $r_1 = 0$):

$$K_1 = \frac{k_1}{k'_1} = \frac{c_{z^*}}{c_s \cdot c_{OH}^n} \quad (2.3)$$

por lo que la concentración de especie química activa en disolución, podrá expresarse mediante la ecuación:

$$c_{z^*} = K_1 \cdot c_s \cdot c_{OH}^n \quad (2.4)$$

de (2.4) y (2.2) se obtiene:

$$r_2 = k_2 \cdot K_1 \cdot c_s \cdot c_{OH}^n \cdot c_z \quad (2.5)$$

Teniendo en cuenta que las transformaciones se desarrollan en un reactor discontinuo de mezcla completa (RDTA), al aplicar el balance de materia a la zeolita cristalizada, producto de la segunda reacción, se obtiene:

$$\frac{dc_z}{dt} = r_2 = k_2 \cdot K_1 \cdot c_s^n \cdot c_s \cdot c_z \quad (2.6)$$

esta expresión, adecuadamente integrada, permitirá calcular la variación con el tiempo de la concentración de cristales de zeolita.

Ahora bien, en el caso de la síntesis de zeolita 4A, resulta comodo manejar el concepto de «grado de cristalinidad» del sólido obtenido (X_c) expresado como kg de zeolita cristalizada/kg de sólido total, en lugar de concentraciones molares o grados de conversión. Para ello hay que utilizar unidades másicas en lugar de unidades molares.

Teniendo en cuenta que para cualquier compuesto se cumple que:

$$c_j = \frac{w_j}{M_j} \quad (2.7)$$

siendo:

c_j = Concentración molar de A_j (kmol A_j /m³)

M_j = Masa molecular de A_j (kg A_j /kmol A_j)

w_j = Concentración másica de A_j (kg A_j /m³)

De (2.6) y (2.7) se obtiene:

$$\frac{d(w_z/M_z)}{dt} = k_2 \cdot K_1 \cdot c_{OH}^n \cdot \frac{w_s}{M_s} \cdot \frac{w_z}{M_z}$$

o también:

$$\frac{dw_z}{dt} = \frac{k_2 \cdot K_1}{M_s} \cdot c_{OH}^n \cdot w_s \cdot w_z = K \cdot c_{OH}^n \cdot w_s \cdot w_z \quad (2.8)$$

donde:

w_z = Masa de cristales de zeolita 4A formados por unidad de volumen de reacción (kg/m^3).

w_s = Masa de sólido de partida que puede transformarse totalmente en zeolita 4A por unidad de volumen de reacción (kg/m^3).

Designando por:

w_I = la concentración másica de inerte, es decir, de sólido de partida que no sufre transformación alguna por no ser atacable por la solución alcalina (kg/m^3)

y por:

w = Masa total de sólidos presente en el sistema por unidad de volumen de reacción (kg/m^3), puede escribirse:

$$w = w_z + w_s + w_I \quad (2.9)$$

Si se define el grado de cristalinidad (X_c) como kgs de zeolita cristalizada/kg de sólido total, puede escribirse:

$$X_c = \frac{w_z}{w_c + w_I + w_s} = \frac{w_z}{w} \quad (2.10)$$

expresión que es válida para cualquier valor del tiempo a lo largo del proceso de cristalización.

Cuando todo el sólido que puede transformarse en zeolita haya reaccionado ($w_s = 0$), se alcanzará el valor máximo posible de w_z (w_{zm}) que, de la ecuación (2.9), puede ponerse en función de w_z y w_I mediante la expresión:

$$w_{zm} = w_m - w_I \quad (2.11)$$

siendo w_m la concentración másica de sólido total presente en el sistema, cuando $w_z = w_{zm}$.

Cuando $w_z = w_{zm}$ ($w_s=0$), la ecuación (2.10) (1^{er} y 3^{er} miembro) puede escribirse en la forma:

$$w_{zm} = X_{cm} \cdot w_m \quad (2.12)$$

y de (2.11) y (2.12):

$$w_l = w_m (1 - X_{cm}) \quad (2.13)$$

De la ecuación (2.9)

$$w_s = w - w_z - w_l \quad (2.14)$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones (2.10) y (2.13) resulta:

$$w_s = w - w \cdot X_c - w_m (1 - X_{cm}) \quad (2.15)$$

Suponiendo que la concentración másica total de sólido prácticamente no varía a lo largo del periodo de desarrollo del proceso, se cumple:

$$w = w_m = \text{constante} \neq f(t) \quad (2.16)$$

De (2.15) y (2.16):

$$w_s = w - w \cdot X_c - w + w \cdot X_{cm} = w(X_{cm} - X_c) \quad (2.17)$$

de las ecuaciones (2.8) (1^{er} y 3^{er} miembro), (2.10) y (2.17) resulta:

$$\frac{dX_c}{dt} = K \cdot c_{OH}^n \cdot w (X_{cm} - X_c) \cdot X_c = BX_c (X_{cm} - X_c) \quad (2.18)$$

donde:

$$B = Kc_{OH}^n \cdot w \quad (2.19)$$

Partiendo de (2.18), separando variables resulta:

$$\frac{dX_c}{X_c(X_{cm} - X_c)} = Bdt \quad (2.20)$$

Esta ecuación no puede integrarse para las condiciones de contorno $t=0; X_c=0$, por lo que se han elegido como límites de integración $t=t_0 > 0$, al que corresponde un grado de cristalinidad de zeolita $X_c = X_c^0$. Para estas condiciones de contorno, al integrar la ecuación (2.20) resulta:

$$\ln \frac{X_c}{X_{cm} - X_c} = \ln \frac{X_c^0}{X_{cm} - X_c^0} - (BX_{cm} \cdot t_0) + (BX_{cm} \cdot t)$$

o bien:

$$\ln \frac{X_{cm} - X_c}{X_c} = \ln \frac{X_{cm} - X_c^0}{X_c^0} + (BX_{cm} \cdot t_0) - (BX_{cm} \cdot t) \quad (2.21)$$

haciendo:

$$A = \frac{X_{cm} - X_c^0}{X_c^0} \cdot \exp(BX_{cm} \cdot t_0) \quad (2.22)$$

resulta:

$$\ln \left[\frac{X_{cm} - X_c}{X_c} \right] = \ln A - (BX_{cm} \cdot t) \quad (2.23)$$

o tambien:

$$\frac{X_{cm} - X_c}{X_c} = A \cdot \exp(- BX_{cm} \cdot t) \quad (2.24)$$

la ecuación (2.23) es una forma linealizada de la relación entre la razón $(X_{cm} - X_c)/X_c$ y el tiempo (t) de duración del proceso.

2.5. OBJETO Y ALCANCE DE ESTA INVESTIGACIÓN

El catalizador usado de las unidades de F.C.C. de refinerías es un residuo inerte cuya única aplicación conocida, hasta el momento, es como árido en la mezcla de materias primas que se utiliza para la fabricación de bovedillas para la construcción o para la preparación de pavimento asfáltico y cementos.

Este material contiene aluminio (46.0% en peso, expresado como Al_2O_3) y silicio (48.1% en peso, expresado como SiO_2) en una proporción parecida a la que se encuentran en el caolín, cuya composición química es próxima a la de la caolinita (39.5% de Al_2O_3 ; 46.5% de SiO_2 en peso). Además, tiene una superficie específica (82.6 m^2/g) mucho mayor que la del caolín (11-14 m^2/g). Por ello se pensó que podría utilizarse, en sustitución de caolín, para alguna de las aplicaciones que éste tiene actualmente.

El 95% de la producción de fritas y esmaltes^(*) cerámicos en España se encuentra ubicada en el área geográfica de Castellón. Para la fabricación de ambos materiales se utiliza el caolín, en diferentes proporciones.

El consumo de zeolita A es muy elevado en nuestro país, ya que se utiliza, en la proporción del 20-22% en peso, para la fabricación de detergentes. Para su obtención también hay fábricas que parten del caolín.

En consecuencia, se consideró que podía ser interesante desarrollar un estudio acerca de las posibilidades de utilizar el catalizador usado de las unidades de F.C.C. de Refinerías de Petróleo, como sustituto del caolín, para las aplicaciones siguientes:

2.5.1. En la industria de baldosas cerámicas

- i) Para la fabricación de fritas cerámicas.
- ii) Como componente de los esmaltes cerámicos.

En estos dos casos, era preciso comprobar que la calidad y propiedades de las fritas resultantes y de los vidriados obtenidos a partir de los esmaltes preparados, no experimentaban cambios importantes (negativos) al sustituir el caolín por el catalizador.

Para desarrollar esta parte del trabajo se disponía del instrumental adecuado y de las técnicas standard, dada la especialización del ITC en el sector de Fritas y Esmaltes Cerámicos, entre otros materiales cerámicos.

2.5.2. Fabricación de Zeolita 4A

Para desarrollar esta parte del estudio era preciso:

- i) Montar una instalación, a escala de laboratorio, para tratar de obtener zeolita 4A, a partir del catalizador usado.
- ii) Poner a punto técnicas de toma de muestras y de análisis para seguir el desarrollo de las transformaciones que tuvieran lugar en los experimentos, caso de que se obtuviese zeolita 4A como producto.
- iii) Seleccionar las condiciones de operación idóneas para obtener zeolita 4A.

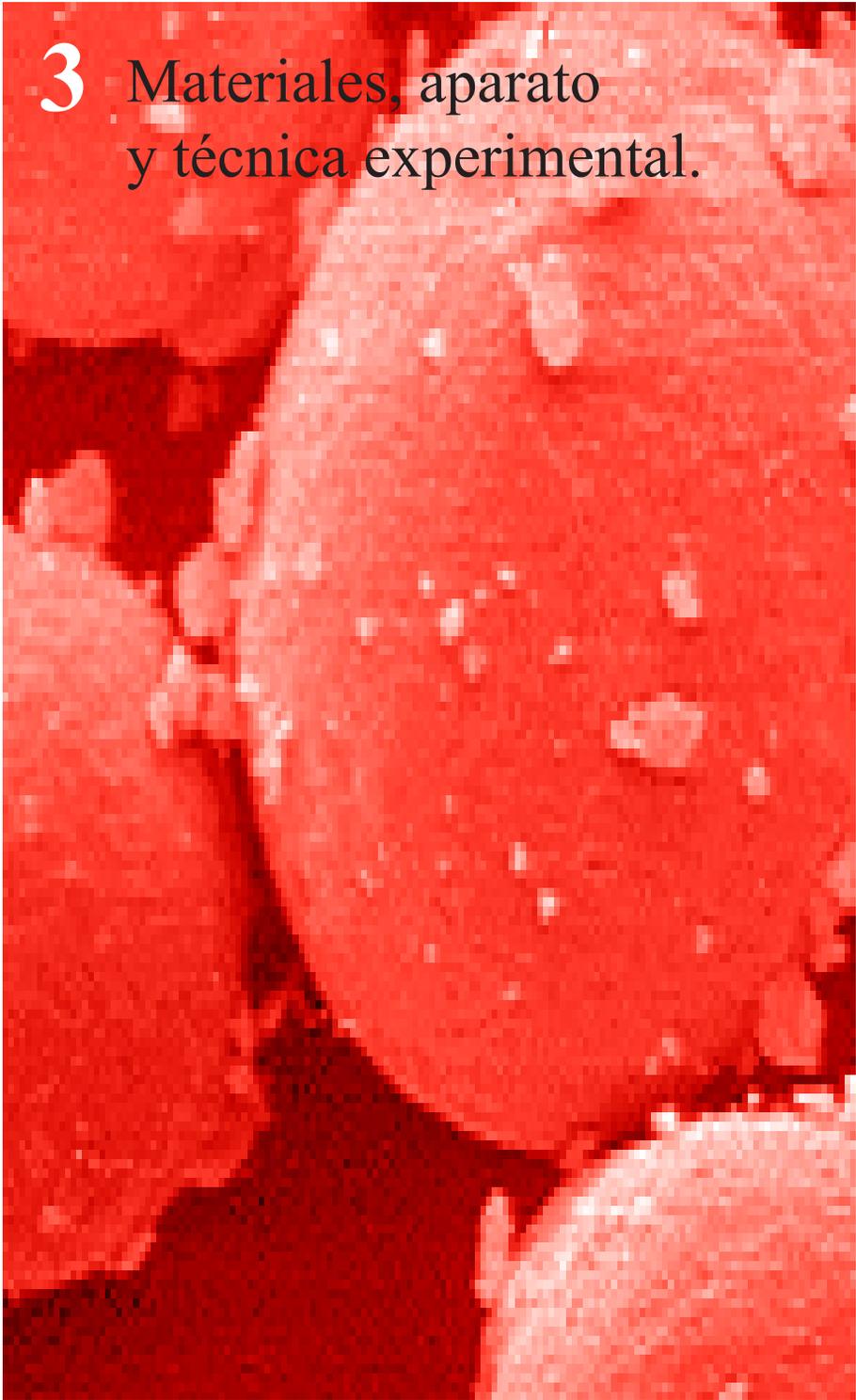
() Mezcla de materias primas a partir de la cual se obtiene un recubrimiento vidriado.*

- iv) Poner a punto una técnica para medir la capacidad de intercambio iónico del producto resultante, caso de que el grado de cristalinidad o conversión a zeolita 4A fuese suficientemente elevado.
- v) Estudiar si los resultados obtenidos se adaptaban a alguno de los modelos cinéticos propuestos en la bibliografía.

Caso de que en los apartados anteriores se hubieran obtenido resultados prometedores:

- vi) Hacer ensayos en planta piloto para comprobar si los resultados obtenidos a escala de laboratorio eran extrapolables a instalaciones de mayor tamaño.

3 Materiales, aparato y técnica experimental.



3.1. MATERIALES

3.1.1. Catalizador usado de la unidad de F.C.C. de refinerías

Como material de partida se ha utilizado catalizador usado de la unidad de F.C.C de refinerías, proporcionado por la empresa BP Oil España S.A.

En la Tabla 3.1 se indica la composición másica de esta materia prima, expresada como porcentaje de óxidos, determinada por fluorescencia de Rayos X.

En las Tablas 3.2 y 3.3 se detalla la distribución por tamaños de aglomerados de partículas y superficie específica del catalizador usado, determinadas por tamizado y aplicando la teoría B.E.T (utilizando nitrógeno como adsorbato) respectivamente.

La morfología y estructura de los aglomerados y partículas que conforman la muestra de catalizador usado de la unidad de F.C.C se describe en las Figuras 3.1 y 3.2, correspondientes a las fotografías obtenidas a 300 y 20.000 aumentos, respectivamente, por microscopía electrónica de barrido.

Tabla 3.1. Análisis químico

SiO ₂	48.1%
Al ₂ O ₃	46.0%
Fe ₂ O ₃	0.91%
CaO	0.01%
MgO	0.01%
Na ₂ O	0.48%
K ₂ O	0.01%
TiO ₂	1.98%
NiO	0.10%
V ₂ O ₅	0.46%
Pérdida por calcinación	1.53%
	99.59%
La, Pr, Cu, Re	< 0.05%

Tabla 3.2. Análisis granulométrico

Intervalo de tamaños (μm)	% en peso
>175	0.3
175-125	1.5
125-100	2.1
100- 80	17.7
80- 60	29.4
60- 40	41.2
< 40	7.8
	100.00

Tabla 3.3. Superficie específica

Superficie específica 82.6 m ² /g
--

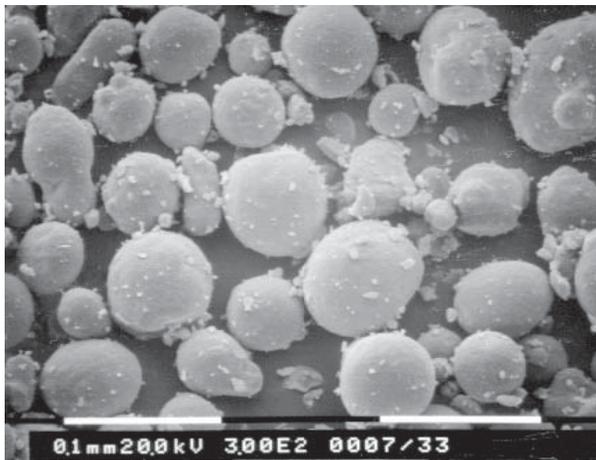


Figura 3.1 Fotografía del catalizador usado del F.C.C. obtenida a 300 aumentos

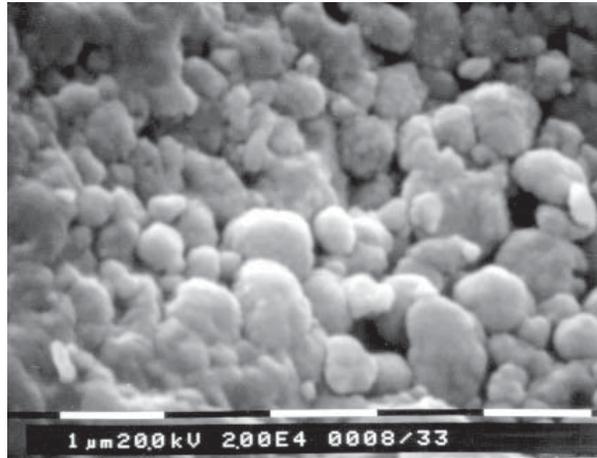


Figura 3.2. Fotografía del catalizador usado del F.C.C. obtenida a 20.000 aumentos

3.1.2. Materias primas utilizadas para la obtención de las fritas

Para la preparación de las fritas, se han utilizado materias primas habitualmente empleadas en la fabricación de este tipo de productos (caolín, feldespatos potásico y sódico, colemanita, cuarzo, silicato de circonio, óxido de cinc, carbonatos de calcio, magnesio, bario y potasio y ácido bórico), además del catalizador usado de F.C.C de refinerías. La composición másica, expresada en porcentaje en peso de óxidos, de las materias primas empleadas se detalla en las Tablas 3.4 a 3.12. No se presenta el análisis químico de los carbonatos de bario y potasio, alúmina y ácido bórico utilizados porque eran prácticamente puros, ya que contenían dichos componentes con una riqueza superior al 99.5%

Con estos materiales se han preparado cuatro tipos de fritas diferentes, seleccionadas entre las más frecuentemente utilizadas en la industria de pavimento y revestimiento cerámicos:

- Una frita que da lugar a un vidriado transparente (frita F_{A1})
- Una frita que da lugar a un vidriado opaco, blanco y brillante, empleada habitualmente en ciclos lentos de cocción (frita F_{B1})
- Una frita de elevado contenido en óxidos fundentes, utilizada habitualmente como materia prima modificadora de determinadas características físicas del vidriado final (frita F_{C1})
- Una frita de características similares a la frita F_{B1} pero empleada en procesos de monococción rápida (frita F_{D1})

En la Tabla 3.13 se detallan las composiciones de partida empleadas. Así mismo, se han preparado cuatro fritas análogas a cada una de las anteriores, sustituyendo el caolín por catalizador usado, que se han identificado con los símbolos F_{A2} , F_{B2} , F_{C2} y F_{D2} respectivamente (Tabla 3.13). En estas últimas fritas se ha procurado ajustar el contenido de cuarzo, en la composición de partida, de modo que el porcentaje de óxidos en el producto fritado final fuera el mismo para cada par de fritas del mismo tipo (A, B, C y D). En la tabla Tabla 3.14 se detalla la composición química media (% en peso) de cada tipo de frita preparada. Las materias primas utilizadas para obtener las fritas F_{D1} y F_{D2} se han fundido en un horno eléctrico y en un horno semi-industrial, a fin de comparar si los diferentes ciclos térmicos y condiciones de fusión afectaban a las propiedades de los vidriados obtenidos a partir de las fritas producidas en cada tipo de horno.

Tabla 3.4. Análisis químico. Muestra: Caolín

SiO_2	49.30%
Al_2O_3	36.70%
Fe_2O_3	0.29%
CaO	0.06%
MgO	0.05%
Na_2O	0.02%
K_2O	0.44%
TiO_2	0.14%
MnO	< 0.01%
Pérdida por calcinación a 1000°C	12.64%
	99.64

Tabla 3.5. Análisis químico. Muestra: Feldespato Potásico

SiO_2	67.50%
Al_2O_3	18.20%
Fe_2O_3	0.21%
CaO	0.24%
MgO	0.04%
Na_2O	2.89%
K_2O	9.61%
TiO_2	0.04%
BaO	0.02%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.55%
	99.30

Tabla 3.6. Análisis químico. Muestra: Feldespato Sódico

SiO ₂	70.90%
Al ₂ O ₃	17.30%
Fe ₂ O ₃	0.18%
CaO	0.85%
MgO	0.10%
Na ₂ O	8.30%
K ₂ O	1.45%
TiO ₂	0.10%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.80%
	99.98

Tabla 3.7. Análisis químico. Muestra: Colemanita

B ₂ O ₃	40.30%
SiO ₂	6.30%
Al ₂ O ₃	0.05%
Fe ₂ O ₃	0.48%
CaO	23.95%
MgO	2.63%
Na ₂ O	0.06%
K ₂ O	0.53%
SrO	1.12%
Pérdida por calcinación a 1000°C	23.91%
	99.33

Tabla 3.8. Análisis químico. Muestra: Cuarzo

SiO ₂	98.00%
Al ₂ O ₃	1.00%
Fe ₂ O ₃	0.06%
CaO	0.10%
MgO	0.10%
Na ₂ O	< 0.01%
K ₂ O	< 0.01%
TiO ₂	< 0.01%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.40%
	99.66

Tabla 3.9. Análisis químico. Muestra: Silicato de Circonio

ZrO ₂	65.30%
HfO ₂	1.27%
SiO ₂	32.90%
Al ₂ O ₃	0.01%
Fe ₂ O ₃	0.07%
CaO	< 0.01%
MgO	< 0.01%
Na ₂ O	0.01%
K ₂ O	0.01%
TiO ₂	0.15%
	99.72

Tabla 3.10. Análisis químico. Muestra: Oxido de Cinc

ZnO	98.60%
PbO	0.50%
Fe ₂ O ₃	0.05%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.40%
	99.55

Tabla 3.11. Análisis químico. Muestra: Carbonato Cálcico

CaO	55.70%
MgO	0.15%
SiO ₂	0.80%
Al ₂ O ₃	0.09%
Fe ₂ O ₃	0.05%
Na ₂ O	< 0.01%
K ₂ O	0.02%
TiO ₂	0.01%
SrO	0.02%
Pérdida por calcinación a 1000°C	42.95%
	99.79

Tabla 3.12. Análisis químico. Muestra: Carbonato de Magnesio

MgO	40.50%
CaO	0.35%
Fe ₂ O ₃	0.04%
Al ₂ O ₃	0.02%
Na ₂ O	< 0.01%
SiO ₂	0.05%
SO ₄ ²⁻	0.10%
Cl ⁻	0.01%
Pérdida por calcinación a 1000°C	58.50%
	99.57

Tabla 3.13 Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de las fritas

	Frita		Frita		Frita		Frita	
	F _{A1}	F _{A2}	F _{B1}	F _{B2}	F _{C1}	F _{C2}	F _{D1}	F _{D2}
Feldespato Potásico	6.73	6.99	----	----	35.64	35.90	----	----
Feldespato Sódico	----	----	30.36	30.51	----	----	13.91	14.10
Caolín	14.74	----	4.96	----	7.70	----	7.65	----
Catalizador usado	----	9.30	----	3.99	----	6.22	----	6.20
Cuarzo	36.72	40.32	29.56	30.23	2.82	3.65	25.93	27.09
Acido Bórico	4.43	4.59	----	----	----	----	9.61	9.74
Colemanita	----	----	19.56	19.66	48.75	49.10	----	----
Carbonato de Calcio	22.64	23.51	----	----	5.08	5.12	13.45	13.63
Carbonato de Bario	6.54	6.79	----	----	----	----	----	----
Carbonato de Potasio	----	----	3.93	3.95	----	----	4.23	3.68
Silicato de Circonio	----	----	11.60	11.65	----	----	11.33	11.49
Oxido de Cinc	8.18	8.49	----	----	----	----	7.04	7.13
Carbonato de Magnesio	----	----	----	----	----	----	6.84	6.93

Tabla 3.14 Composición química media (% en peso) de las fritas

	Tipo de frita			
	A	B	C	D
SiO ₂	56.10	63.00	40.60	50.60
Al ₂ O ₃	7.80	7.61	11.20	6.10
B ₂ O ₃	2.93	8.48	23.63	6.33
Fe ₂ O ₃	0.07	0.37	0.19	0.13
CaO	14.90	4.34	17.47	8.81
MgO	0.59	0.69	1.04	3.82
Na ₂ O	0.27	2.71	1.27	1.35
K ₂ O	0.76	3.36	4.12	3.61
TiO ₂	<0.01	<0.01	<0.01	0.29
ZrO ₂	<0.01	8.38	<0.01	8.91
BaO	5.98	<0.01	<0.01	0.23
Li ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PbO	0.26	0.33	<0.01	0.39
ZnO	9.61	0.02	0.03	8.23
Pérdida por calcinación	0.14	0.35	0.18	0.42

3.1.3. Materiales utilizados para la obtención de los recubrimientos vidriados

Para la realización de esta parte del estudio, se ha utilizado una mezcla de materias primas seleccionada entre las que habitualmente se emplean para obtener los recubrimientos vidriados en piezas de pavimento cerámico. Esta mezcla se emplea en la industria para la obtención de un vidriado blanco brillante de pavimento, como composición estándar o de referencia. Esta mezcla, que se ha designado por V_{B1} , está constituida por fritas y materias primas cristalinas, en las proporciones indicadas, como porcentaje en peso, en la Tabla 3.15.

Partiendo de la mezcla de referencia (V_{B1}) y sustituyendo caolín en el primer caso y la mezcla cuarzo-alúmina en el segundo, por el catalizador usado, se obtuvieron las composiciones V_{B3} y V_{B2} respectivamente (serie 1, Tabla 3.15).

En otra serie de ensayos, se partió de esta mezcla de referencia, pero sustituyendo la frita F_{D1} (industrial) por frita F_{D2} (obtenida sustituyendo caolín por catalizador de FCC en las materias primas de partida). La mezcla de materias primas empleada para la obtención de ambas fritas se detalla en la Tabla 3.13 de

la sección 3.1.2. Esta mezcla se denominó V_{B4} . También en este caso, se sustituyó alternativamente el caolín y la mezcla cuarzo-alúmina por catalizador usado, dando lugar a las mezclas denominadas V_{B6} y V_{B5} respectivamente (serie 2 Tabla 3.16). Las composiciones másicas, en porcentaje en peso de óxidos, de las materias primas vítreas y cristalinas que constituían cada una de estas mezclas se detallan en las Tablas 3.17 a 3.19. La composición química correspondiente al catalizador usado, fritas F_{D1} y F_{D2} , caolín, cuarzo, silicato de circonio y carbonato cálcico, ya ha sido descrita en los apartados 3.1.1 y 3.1.2.

Tabla 3.15. Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de los esmaltes (serie 1).

	Vidriado		
	V_{B1}	V_{B2}	V_{B3}
Frita P (*)	6	6	6
Frita M (**)	20	20	20
Frita F_{D1} (***)	20	20	20
Silicato de Circonio	13	13	13
Alúmina	6	--	6
Nefelina	20	20	20
Cuarzo	6	--	6
Carbonato Cálcico	5	5	5
Caolín	4	4	--
Catalizador	--	12	4

(*) Frita con un elevado contenido en óxido de plomo.

(**) Frita que da lugar a un vidriado blanco mate.

(***) Frita que da lugar a un vidriado blanco brillante.

Tabla 3.16. Mezcla de materias primas (% en peso) para la obtención de los esmaltes (serie 2).

	Vidriado		
	V _{B4}	V _{B5}	V _{B6}
Frita P	6	6	6
Frita M	20	20	20
Frita F _{D2} (*)	20	20	20
Silicato de Circonio	13	13	13
Alúmina	6	--	6
Nefelina	20	20	20
Cuarzo	6	--	6
Carbonato Cálcico	5	5	5
Caolín	4	4	--
Catalizador	--	12	4

(*) *Frita que da lugar a un vidriado blanco brillante, formulada con catalizador usado de la unidad de F.C.C en sustitución de caolín.*

Tabla 3.17. Análisis químico. Muestra: Frita P

SiO ₂	32.60%
Al ₂ O ₃	2.89%
Fe ₂ O ₃	0.09%
CaO	0.10%
MgO	0.10%
Na ₂ O	0.16%
K ₂ O	0.34%
PbO	62.90%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.51%
	99.69

Tabla 3.18. Análisis químico. Muestra: Frita M

SiO ₂	53.00%
Al ₂ O ₃	9.42%
B ₂ O ₃	< 0.01%
Fe ₂ O ₃	0.12%
CaO	6.48%
MgO	1.07%
Na ₂ O	2.47%
K ₂ O	3.26%
BaO	7.93%
ZnO	16.20%
	99.95

Tabla 3.19. Análisis químico. Muestra: Nefelina

SiO ₂	60.20%
Al ₂ O ₃	23.30%
Fe ₂ O ₃	0.08%
CaO	0.30%
Na ₂ O	10.60%
K ₂ O	5.10%
Pérdida por calcinación a 1000°C	0.40%
	99.98

3.2. APARATOS Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.2.1. Fusión de fritas

Para la fusión a escala de laboratorio, las materias primas se mezclaban (en seco) utilizando un molino rápido de bolas de laboratorio. El polvo resultante se introducía en un crisol de alúmina y el conjunto se situaba sobre una plataforma móvil que permitía introducir la mezcla en el interior de la cámara del horno, el cual empleaba resistencias eléctricas como elementos calefactores (Figura 3.3). La fusión se realizó según el ciclo térmico que se detalla en la Figura 3.4, en el que se mantenía la temperatura máxima de 1450°C durante 30 minutos.

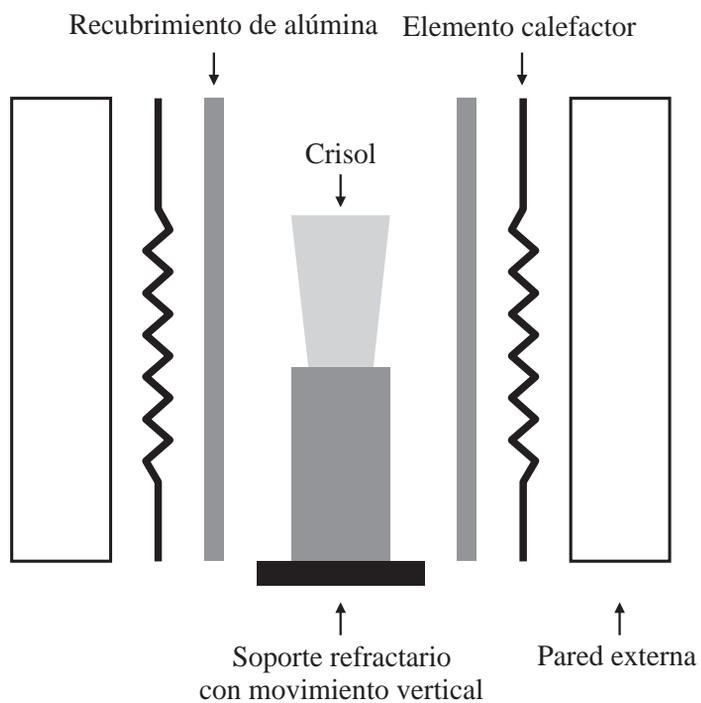


Figura 3.3. Esquema del horno eléctrico de fusión de laboratorio.

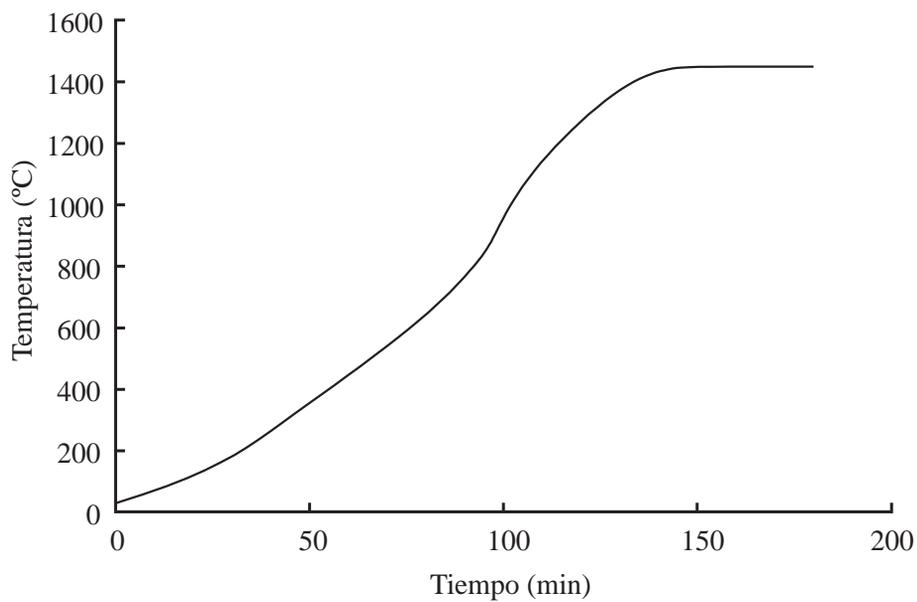


Figura 3.4. Ciclo térmico empleado para fritar a escala de laboratorio.

Para la fabricación de fritas a escala piloto o semiindustrial, las materias primas eran mezcladas, vía seca, en una mezcladora de hélice, fundiéndolas a continuación en un horno continuo de balsa que operaba a una temperatura próxima a 1500°C, utilizando como combustible gas natural. La masa fundida se enfrió, en ambos casos (laboratorio y escala piloto), vertiéndola sobre agua fría, obteniendo así la correspondiente frita que se secaba posteriormente con aire caliente.

3.2.2. Obtención de los vidriados

Con cuatro de las fritas obtenidas en horno eléctrico de laboratorio se preparó una mezcla de composición:

Frita (F_{A1} o F_{A2} , F_{D1} o F_{D2})	100.0 g
Caolín	5.0 g
Carboximetilcelulosa	0.3 g
Desfloculante	0.2 g

Esta mezcla es del tipo de las que se emplean para obtener vidriados (transparentes y opacos) de revestimiento cerámico en la industria.

Con cada una de las dos fritas preparadas en horno semi-industrial se formuló una mezcla de composición:

Frita (F_{D1} o F_{D2})	20.0 g
Frita P	6.0 g
Frita M	20.0 g
Silicato de circonio	13.0 g
Alúmina (o catalizador usado)	6.0 g
Nefelina	20.0 g
Cuarzo (o catalizador usado)	6.0 g
Carbonato cálcico	5.0 g
Caolín (o catalizador usado)	4.0 g
Carboximetilcelulosa	0.3 g
Desfloculante	0.2 g

Esta mezcla es del tipo de las que se usan en la industria para obtener vidriados opacos brillantes para pavimento cerámico.

Cada una de estas mezclas se molturó, vía húmeda, en molinos de bolas de laboratorio, hasta alcanzar un rechazo del 2%, en peso, con un tamiz de 40 μm de luz de malla.

Las suspensiones resultantes de la molienda (de igual densidad: 1.65 g/cm^3) se aplicaron, con pistola micropulverizadora, sobre soportes cocidos de los que se suelen emplear para la fabricación de revestimiento poroso por monococción. A continuación, para obtener el vidriado, se cocieron estas piezas en un horno eléctrico de laboratorio, utilizando los ciclos térmicos que se detallan en la Figura 3.5, a temperaturas máximas de 1080, 1100 y 1120°C. Por cada vidriado estudiado se cocieron tres probetas a cada temperatura máxima ensayada, a fin de promediar los resultados que se obtuvieran.

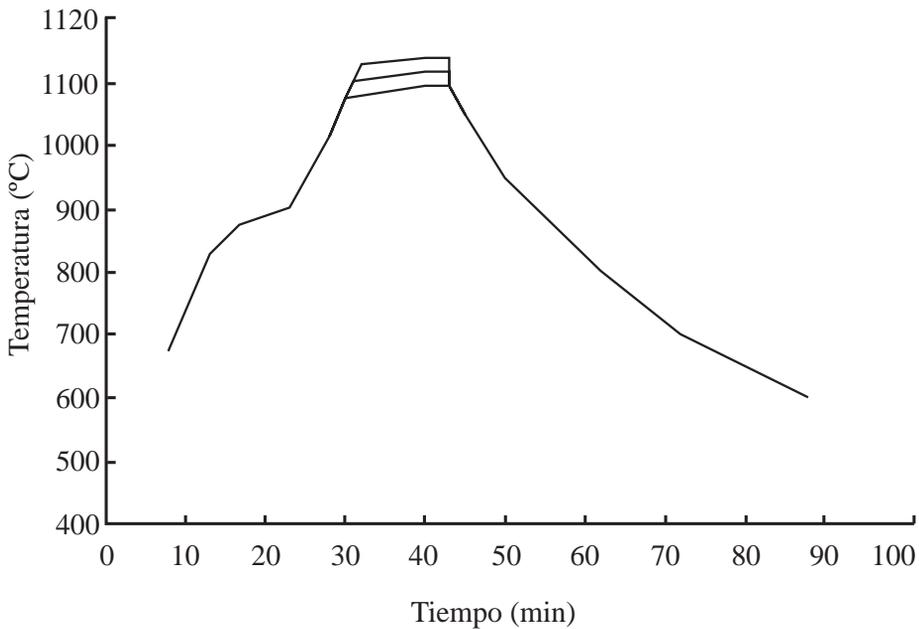


Figura 3.5. Ciclos de cocción del vidriado.

3.2.3. Medida de propiedades de los vidriados obtenidos

3.2.3.1. Blancura

Para medir la blancura y la transparencia de los vidriados obtenidos sobre las piezas, se utilizó un colorímetro triestímulo LFM-3 Dr. LANGE con luz normalizada tipo C y un ángulo de incidencia de 2°, empleando BaSO_4 como patrón [97].

Las escalas empleadas fueron diferentes según las características de los vidriados a estudiar. Para los vidriados blancos opacos, obtenidos a partir de las fritas F_{D1} y F_{D2} , se utilizó la escala X, Y, Z, a partir de cuyos valores se calcularon los parámetros R_z (% de reflectancia al filtro azul, 450 nm) e Y_i (índice de amarillez ASTM D 1925) y para los vidriados transparentes, obtenidos con las fritas F_{A1} y F_{A2} , se utilizó la escala L^* , a^* , b^* [97].

3.2.3.2. Brillo

Para medir el brillo de los vidriados mencionados, según norma ASTM C-584-81 se utilizó un reflectómetro Dr. LANGE RB 60 con un ángulo de incidencia de la luz de 60° , con el que se determinó el índice de brillo (R), utilizando como patrón un vidrio de índice de refracción 1.540, cuyo valor de R, medido con dicho ángulo de incidencia, es 94.0‰ [97].

3.2.3.3. Microdureza

La microdureza H_v de los vidriados se determinó mediante un microdurómetro LECO M-400 con indentador VICKERS normalizado, utilizando una carga de 500 gramos y un tiempo de aplicación de 15 segundos [98][99]. Se realizaron 5 indentaciones por pieza, lo que supone un total de 15 indentaciones por vidriado estudiado y temperatura máxima ensayada.

3.2.3.4. Resistencia a la abrasión

La resistencia al desgaste por abrasión se estimó como pérdida de peso del vidriado según el procedimiento descrito en la norma UNE 67-154-85 «Baldosas cerámicas. Determinación de la resistencia a la abrasión superficial. Baldosas vidriadas». [100]. El cambio en el aspecto superficial de los vidriados, debido al desgaste, fue estimado por el método PEI, el cual consiste en someter la superficie vidriada a la acción de una carga abrasiva compuesta de bolas de acero, corindón y agua destilada en un dispositivo de abrasión normalizado.

3.2.3.5. Resistencia química

Este ensayo se realizó según el procedimiento descrito en la norma UNE 67-122-85 «Baldosas cerámicas. Determinación de la resistencia química. Baldosas vidriadas». [101].

Las disoluciones usadas fueron:

- Ácidos: Ácido Clorhídrico, 3% (v/v)
Ácido Cítrico, 100 kg/m³
- Alcalis: Hidróxido Potásico, 30 kg/m³

El ensayo consiste en mantener las diferentes soluciones en contacto con el vidrioado durante siete días, en el caso de utilizar ácido clorhídrico e hidróxido potásico y seis horas cuando se emplea ácido cítrico.

3.2.4. Síntesis de Zeolita 4A

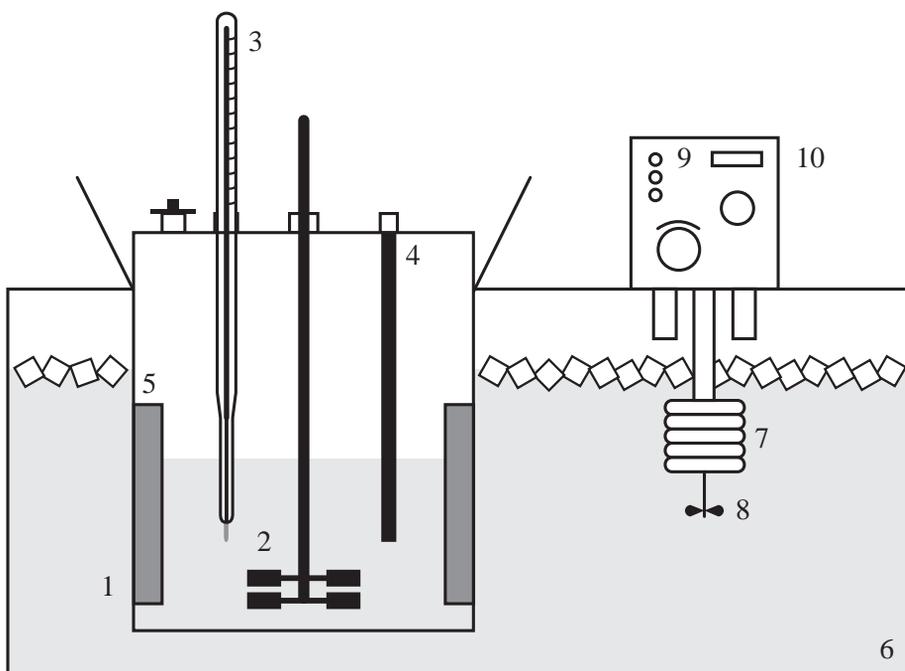
3.2.4.1. Aparato y técnica experimental para la síntesis de Zeolita 4A a escala de laboratorio

i) Aparato

El dispositivo de reacción más adecuado para desarrollar el trabajo se consideró que era un reactor discontinuo de tanque agitado, en el que se pudiese controlar perfectamente la temperatura y velocidad de agitación, dadas las características del sistema (sólido pulvurulento-líquido). El esquema del montaje se representa en la Figura 3.6 y consta básicamente de dos unidades.

Reactor

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con una capacidad aproximada de 6 litros, cerrado con una tapa provista de varias bocas, por las que se introduce el agitador, el termómetro y el dispositivo de toma de muestra, todas ellas provistas de cierre hermético (Figura 3.6). El reactor se equipó con tabiques deflectores verticales, dispuestos periféricamente, perpendiculares a la pared de la vasija, para romper las líneas de corriente durante la agitación.



- | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1. Reactor | 6. Baño termostático |
| 2. Agitador | 7. Sistema calefactor |
| 3. Termómetro | 8. Agitador |
| 4. Varilla toma de muestras | 9. Visualización temperatura del baño |
| 5. Deflectores | 10. Sistema de control del baño |

Figura 3.6. *Dispositivo y reactor de acero utilizados en los experimentos a escala de laboratorio.*

Dispositivo Termostático

Se utilizaron dos termostatos de 20 litros de la casa SBS modelo TFB-2 (de dimensiones 150x480x290 mm.) que fijaban la temperatura con una precisión de 0.1°C. Contenían agua como líquido térmico, ya que iban a utilizarse a temperaturas de hasta 95°C. Cada termostato estaba provisto de una bomba de recirculación y de un termómetro de contacto, conectado a un sistema electrónico que permitía regular la temperatura. Los agitadores eran de la marca Heidolph, modelo RZR 1, con doble regulación de velocidad, de 35 a 250 rpm y de 280 a 2200 rpm.

ii) Técnica experimental

Una vez establecidas las variables de operación para el proceso de síntesis de zeolita 4A (concentración y volumen de disolución de NaOH, masa de sólido inicial y velocidad de agitación), éstas se mantenían constantes a lo largo de todas y cada una de las series de experimentos realizados.

Antes de llevar a cabo cada serie de experimentos se preparaba la cantidad necesaria de solución acuosa de NaOH a partir de hidróxido sódico del 97% de pureza. Después de medir exactamente el volumen de la solución, ésta se introducía en el reactor, se ponía en funcionamiento el primer baño termostático (ajustado a la temperatura deseada) y se conectaba el agitador, regulando su velocidad de giro mediante un tacómetro. La paleta agitadora se situaba a 2 cm. del fondo del reactor, posición para la que se había observado que la agitación era óptima. Cuando se alcanzaba la temperatura de reacción preestablecida (lo que se comprobaba con un termómetro que apreciaba 0.1 °C), se tomaba una muestra de la solución antes de comenzar la serie de experimentos, para medir exactamente la concentración de iones OH⁻. Luego se introducía la muestra de catalizador usado, que había sido o no sometido a un tratamiento térmico previo o molienda (apartado 4.3.1) y se mantenía en agitación durante el tiempo fijado previamente para el desarrollo de la etapa de nucleación.

Una vez finalizada esta etapa, el reactor se trasladaba al segundo baño termostático, que ya se encontraba a la temperatura preestablecida, procediéndose a realizar la segunda parte del proceso o etapa de cristalización. A lo largo de esta segunda fase, a intervalos previamente fijados, se tomaban muestras de 20 cm³ de suspensión, mediante una jeringa graduada conectada a un tubo tomamuestras. Estas muestras se filtraban inmediatamente a vacío, a través de papel de filtro Albet 242 para análisis gravimétrico, separando las partículas sólidas del líquido. Cada muestra extraída se consideraba como el resultado de un experimento.

Durante el transcurso de ambas etapas (nucleación y cristalización) se controlaba cuidadosamente la temperatura y la velocidad de giro del agitador.

Finalizada la serie de experimentos, se desconectaban los termostatos y se filtraba la suspensión resultante para separar el producto sólido de la solución final.

Todas las muestras sólidas obtenidas durante cada serie de experimentos, se secaban en estufa a 120°C durante 12 horas.

Posteriormente, se determinaba la fracción másica de zeolita 4A presente en cada una de ellas, mediante difracción de Rayos X, siguiendo el método descrito en el apartado 3.2.4.2.

Después de cada serie de experimentos se procedía a la limpieza del reactor y demás componentes de la instalación.

3.2.4.2. Determinación cualitativa y cuantitativa de Zeolita 4A

La determinación del contenido en zeolita se realizó con un equipo de Difracción de Rayos X modelo PW-11401 de la marca Philips, empleándose la radiación K_{α} del cobre ($\lambda=1.54052 \text{ \AA}$) y filtro de níquel [102].

Las condiciones de trabajo del difractómetro fueron las siguientes:

- Voltaje: 40 Kv
- Intensidad: 30 mA
- Velocidad del goniómetro: $0.005 \cdot 2\theta/s$
- Velocidad del papel: 50 mm/ 2θ
- Rango: $1 \cdot 10^4$
- Constante de tiempo: 10 s^{-1}
- Apertura de ventana: 0.3

Las muestras para su estudio fueron molturadas en un mortero de ágata hasta un tamaño menor de 35 μm .

i) Análisis cualitativo

El análisis cualitativo por difracción de Rayos X, por el método de polvo, está basado en que cada fase cristalina produce un diagrama característico e independiente de las otras fases, lo que permite identificar los diferentes componentes cristalinos de cada muestra de sólido obtenida.

En la Figura 3.7 se representa el diagrama de difracción de Rayos X característico de la Zeolita A sódica.

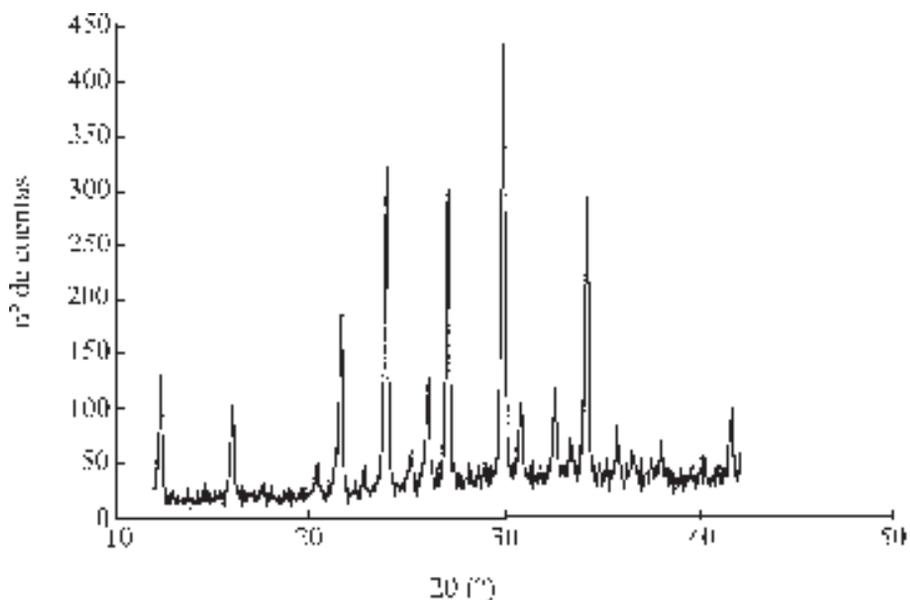


Figura 3.7. Diagrama de difracción de Rayos X de la zeolita A sódica.

ii) *Análisis cuantitativo*

El análisis cuantitativo por difracción de Rayos X se basa en que la intensidad de los rayos de difracción de cada componente, en la mezcla, es proporcional a la cantidad de fase cristalina presente, por lo que puede llevarse a cabo el análisis cuantitativo de los diversos componentes cristalinos, siempre y cuando se establezca la adecuada relación entre la intensidad y la concentración de la fase cristalina en cuestión [53][54][80][103][104].

El método utilizado es el del patrón interno, desarrollado por Alexander y Klug. Este método permite determinar el grado de cristalinidad de cada muestra, definido como:

$$X_c = \frac{\text{masa de zeolita cristalizada}}{\text{masa total de sólido}}$$

Para aplicarlo, es necesario construir previamente una recta de calibrado, mediante una serie de mezclas artificiales de la fase cristalina a medir con una matriz apropiada, cuya condición fundamental es que no produzca difracciones en la zona de medida. A todas las mezclas se les añade la misma cantidad de patrón (W metálico) registrándose para cada una de ellas el difractograma correspondiente.

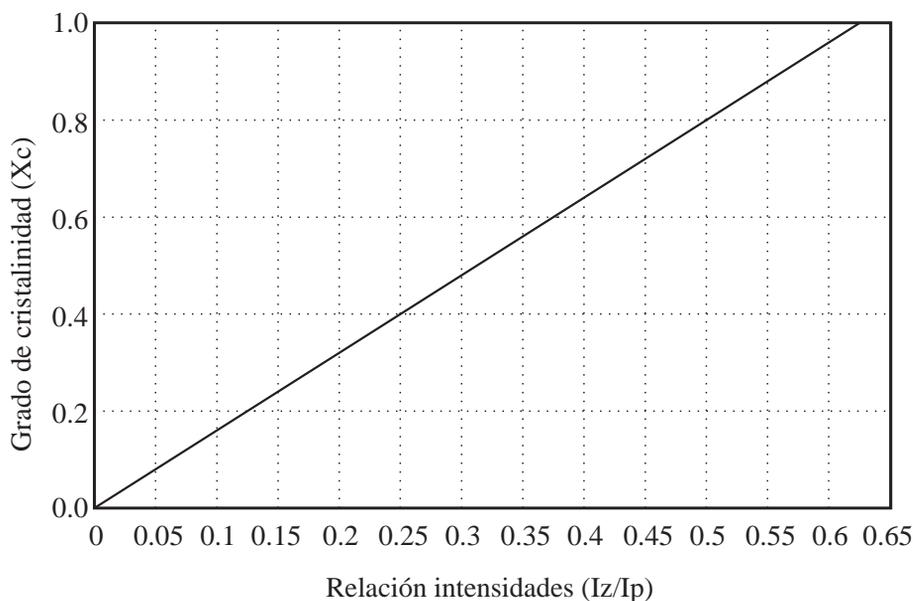


Figura 3.8. Recta de calibrado para la determinación cuantitativa de zeolita A sódica mediante difracción de Rayos X.

Del difractograma se escoge una línea correspondiente a la fase cristalina (I_z) y otra correspondiente al patrón (I_p) calculando el cociente de ambas intensidades (I_z/I_p). Al representar estos valores frente a los porcentajes conocidos de la fase a determinar en las mezclas, se obtendrá una recta que pasa por el origen (recta de calibrado). En la Figura 3.8 se representa la recta de calibrado construida utilizando zeolita A sódica pura (Baylith T, de Bayer Hispania) y una matriz amorfa (catalizador usado).

Para determinar el contenido de una fase en la mezcla problema, se toma una cantidad determinada de la misma y se le añade la misma cantidad de patrón que en el caso anterior. A continuación se registra el diagrama de difracción de Rayos X y se mide la intensidad de los picos I_z e I_p , determinándose el valor de I_z/I_p y mediante la recta de calibrado, previamente construida, se determina la concentración de la fase.

Para el W se tomó como línea de referencia la que corresponde a un espaciado de 2.24 \AA ($2\cdot\theta = 40.2^\circ$) y para la zeolita A sódica la que corresponde al espaciado de 2.987 \AA ($2\cdot\theta = 29.9^\circ$).

3.2.4.3. Aparato y técnica experimental para la obtención de Zeolita 4A a escala piloto

i) Aparato

La instalación utilizada para la realización de los ensayos de síntesis de zeolita 4A, a escala de planta piloto, se ha esquematizado en la Figura 3.9 y está formada esencialmente por cuatro elementos:

- reactor
- sistema de calefacción
- sistema de agitación
- otros subsistemas

1 Reactor

El reactor es un recipiente de acero inoxidable en el cual se introducen 32 litros de agua y la cantidad de sólido necesaria para realizar la reacción.

Va provisto de una tapa sobre la que se sustenta el sistema de agitación. Esta tapa puede levantarse mediante un mecanismo neumático y permite la introducción del sólido (para ello es también posible utilizar un tornillo sinfin alimentador, pero la introducción directa de sólido tiene la ventaja de ser más rápida y permite definir mejor el inicio de la reacción).

Esta tapa va provista de dos orificios en los que se instaló los dispositivos siguientes:

- a) Sistema de extracción de muestras para el seguimiento de la reacción.
- b) Una termorresistencia (PT 100) para el seguimiento de la temperatura.

En la parte inferior del reactor existe un tubo de salida, provisto de una válvula de mariposa, para la descarga del mismo.

2 Sistema de calefacción

El sistema de calefacción consta de varias partes. El dispositivo generador de calor está formado por unas resistencias eléctricas que calientan un baño de aceite; en el caso de que el baño de aceite sobrepase la temperatura fijada, existe un serpentín, por el que circula agua, cuya misión es refrigerar el aceite hasta que vuelve a la temperatura deseada.

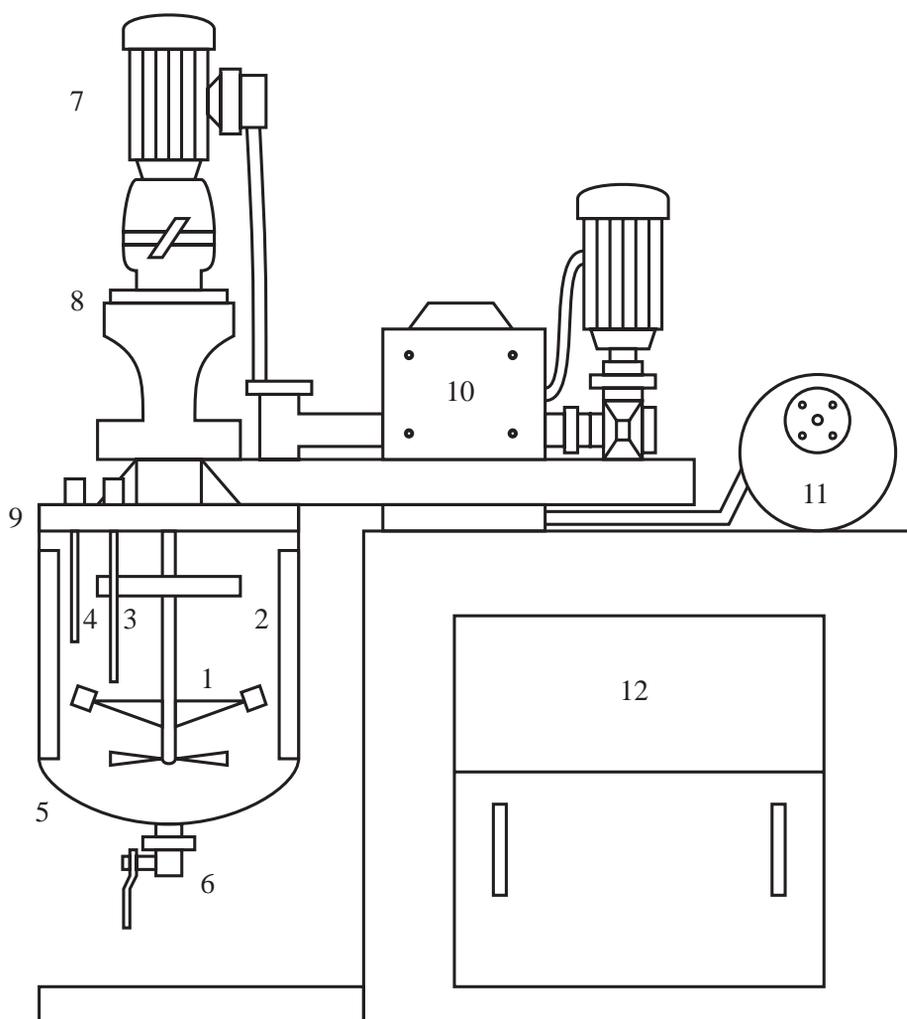


Figura 3.9. *Dispositivo utilizado para la síntesis de Zeolita 4A a escala piloto.*

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 1. Agitador | 7. Motor del agitador |
| 2. Deflectores | 8. Reductor de velocidad |
| 3. Sonda para extracción de muestra | 9. Tapa con sistema de subida/bajada |
| 4. Termorresistencia | 10. Tolva de alimentación de sólido |
| 5. Tanque de reacción | 11. Calefactor del aceite intercambiador de calor |
| 6. Válvula de vaciado | 12. Panel de control |

Tanto las resistencias eléctricas como la circulación de agua en el serpen-tín indicado se controlan con ayuda de un regulador de temperatura y una termorresistencia que está en contacto con el líquido (o suspensión) del interior del reactor.

El aceite caliente se impulsa desde el dispositivo generador de calor hasta el reactor, circulando a través de la doble pared o «camisa calefactora» del mismo. La temperatura se mantiene constante, con una oscilación de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3 *Sistema de agitación*

El sistema de agitación está formado por una parte dinámica (paletas agi-tadoras y motor) y una estática (tabiques deflectores).

El motor funciona con corriente trifásica a 380 V. y suministra una poten-cia de 0.5 CV, trabajando en un intervalo de velocidades de rotación entre 35 y 350 rpm.

4 *Otros subsistemas*

Para facilitar la extracción de muestras, se dispone de un tubo de plástico y una bomba peristáltica.

Para realizar un seguimiento más preciso de la temperatura del reactor, a lo largo de cada experimento, se utilizaba una termorresistencia PT100 de 4 hilos, que poseía una precisión de 0.05°C . Esta termorresistencia estaba conectada a un sistema digital de adquisición de datos, lo cual permitía tener un registro de la temperatura en función del tiempo y cono-cer perfectamente las oscilaciones térmicas que pudieran producirse.

ii) *Técnica experimental*

Se empleó las mismas concentraciones de sólido y de NaOH que en los experimentos efectuados a escala de laboratorio.

En primer lugar se introducía en el reactor el agua (32 litros) y a conti-nuación la cantidad necesaria de NaOH de 97% de pureza para preparar la disolución. Posteriormente se ajustaba la temperatura y velocidad de agitación a las condiciones del ensayo. Una vez alcanzada la temperatura

deseada, se añadía el sólido y se procedía a la extracción de muestras a intervalos de tiempo regulares (10 minutos) de manera análoga a la descrita en los experimentos efectuados a escala de laboratorio.

Todas las muestras extraídas se filtraban, para separar la fase sólida, la cual se secaba luego en una estufa a 120°C, durante 12 horas. En las muestras secas se determinaba la fracción másica de Zeolita 4A presente por DRX, siguiendo el método descrito en el apartado anterior (3.2.4.2).

Finalizado el tiempo estimado para la obtención de Zeolita 4A, se desconectaba el sistema calefactor y se evacuaba la suspensión resultante, filtrándola para separar el producto sólido final.

3.2.5. Características y propiedades de la Zeolita 4A obtenida

3.2.5.1. Características morfológicas

A fin de caracterizar morfológica y estructuralmente los cristales de Zeolita 4A presentes en el sólido final, se tomaron varias fotografías de dichos cristales, con un microscopio electrónico de barrido Philips SEM515. Estas fotografías se compararon entre sí y otra, obtenida en las mismas condiciones, utilizando cristales de zeolita 4A pura de Bayer (Baylith T).

3.2.5.2. Capacidad de intercambio iónico

El procedimiento experimental empleado para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de una zeolita constaba de tres etapas [105]:

a. Preparación de las suspensiones de Ca^{2+} -zeolita.

En primer lugar se preparaba una solución acuosa de 1000 ppm de Ca^{2+} partiendo de $CaCO_3$ (s.p.t.p.), disolviendo éste con HCl; una vez obtenida la citada solución se neutralizaba a pH=7 mediante la adición de NaOH, debido a la baja estabilidad de las zeolitas en medio ácido.

En segundo lugar, se tomaban ocho frascos a los que se añadían diversas cantidades de solución patrón de Ca^{2+} (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 y 180 ml. respectivamente), aforando todos ellos con agua destilada hasta un volumen final de 250 ml. Los frascos empleados eran de plástico, ya que el vidrio es un intercambiador iónico (aunque de muy pequeña capacidad) y podría interferir los resultados.

Finalmente, a cada uno de los frascos que contenía 250 ml. de solución de Ca^{2+} de diferente concentración, se le añadía un gramo del material cuya capacidad de intercambio iónico se deseaba determinar.

b. Realización del experimento de intercambio iónico.

Las suspensiones preparadas se introducían en un baño termostático, a la temperatura deseada y se sometían a agitación para evitar la sedimentación del sólido. Los recipientes se mantenían herméticamente cerrados para evitar evaporaciones y por tanto, la variación de la concentración de Ca^{2+} en las soluciones. Transcurridas 24 horas (tiempo al cabo del cual podía admitirse que en cada recipiente se había alcanzado prácticamente el equilibrio de intercambio iónico) se filtraba cada muestra, conservando el filtrado.

c. Determinación de la cantidad de Ca^{2+} adsorbido por el sólido.

En cada uno de los filtrados obtenidos en el subapartado anterior se determinaba la cantidad de Ca^{2+} presente, valorándolo según la norma UNE [106]. Dado que se conocía la cantidad de Ca^{2+} inicialmente presente en solución, era posible calcular, por diferencia, el Ca^{2+} adsorbido por un gramo de sólido, a unas condiciones experimentales concretas.

Al representar los resultados obtenidos en la forma: número de moles de Ca^{2+} adsorbidos por gramo de sólido frente al número de moles de Ca^{2+} , inicialmente presentes, por gramo de sólido en la suspensión, debe obtenerse, para cada temperatura ensayada, una curva análoga a la mostrada en la Figura 3.10.

Si se mantienen las condiciones experimentales constantes (temperatura, concentración de iones en el líquido, ...) es posible construir la citada curva para diferentes sólidos y comparar su capacidad de adsorción iónica.

3.2.5.3. Distribución de tamaño de partícula

Mediante el método de sedimentación se ha determinado la distribución de tamaño de partícula de la Zeolita 4A obtenida, utilizando un analizador por absorción de rayos-X (SEDIGRAPH) modelo 5000ET, de la firma Micromeritics.

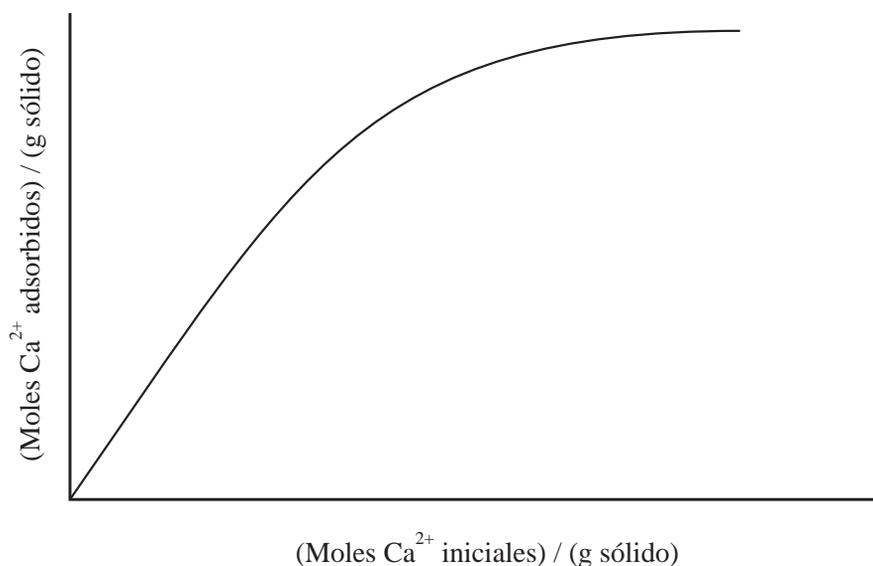


Figura 3.10. Curva característica de intercambio iónico de un sólido.

El modo de operar se describe a continuación. 3,5g del material en estudio, tomados de una muestra secada previamente a 105°C en una estufa durante 2 horas, se depositaban en un vaso añadiendo 25cm³ de dispersante. El dispersante se preparaba disolviendo en agua 1,8g de hexametafosfato sódico y 0,4g de carbonato sódico anhidro y completando hasta 1 litro.

A continuación, la muestra se sometía a la acción de ultrasonidos, durante 5 minutos. Seguidamente se dejaba en reposo, al menos durante 24 horas, con el fin de lograr la total dispersión de las partículas.

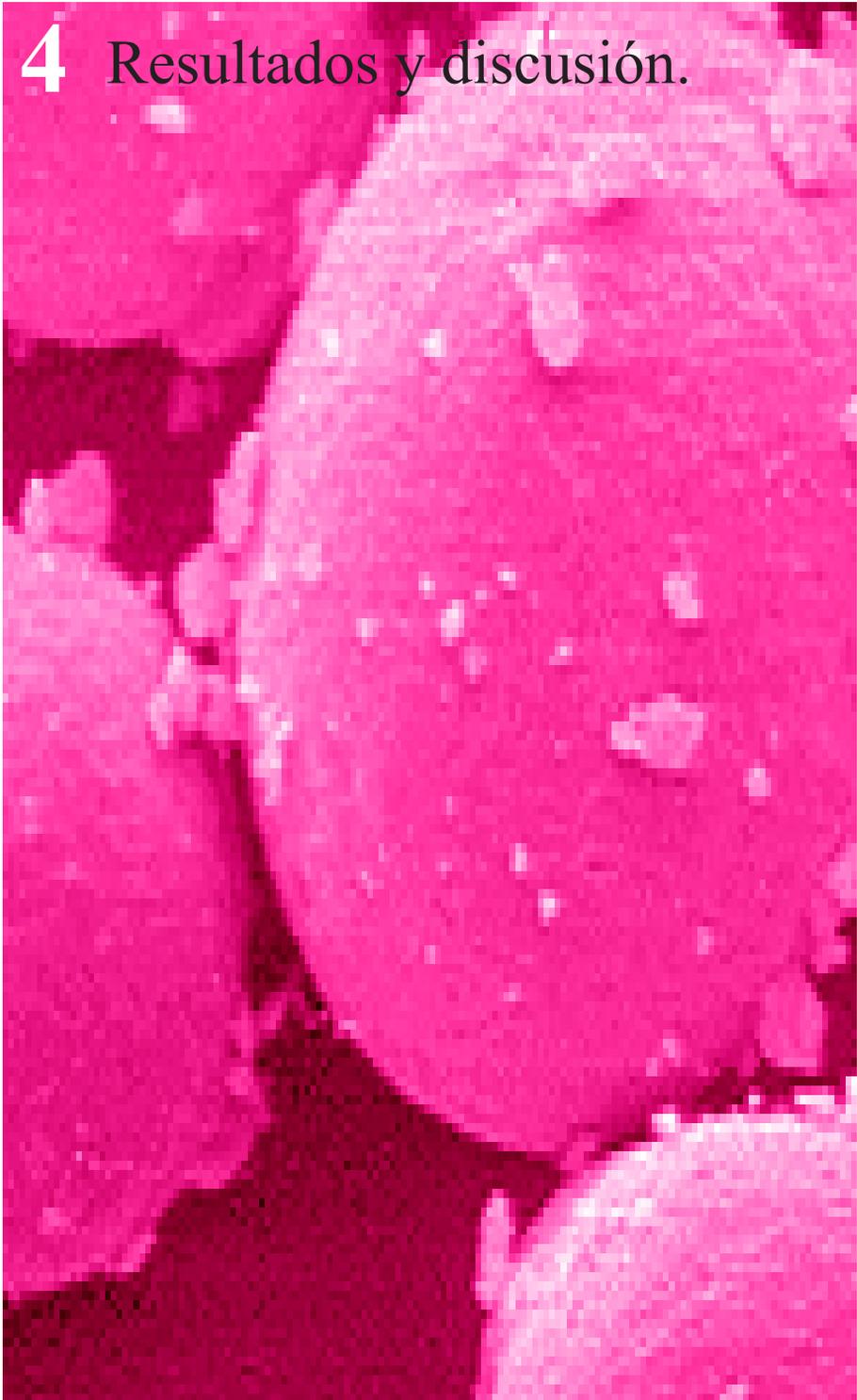
Una vez transcurrido este tiempo, se introducía la muestra otros 5 minutos en ultrasonidos, pasando después a un dispositivo de agitación magnética durante 5 minutos más. Cuando ya se tenía la muestra bien dispersada, se tamizaba con 25cm³ de agua destilada a través de un tamiz de 40µm de luz de malla, pesando posteriormente el rechazo obtenido.

Si la muestra utilizada no tenía rechazo a 40µm, no era necesario tamizar con agua destilada. El cernido resultante se pasaba por el SEDIGRAPH para obtener la distribución por tamaños de las partículas.

3.2.5.4. Blancura

Para medir la blancura de la Zeolita 4A obtenida, se utilizó un espectofotómetro MACBETH COLOR EYE 7000, presentando los resultados según el sistema CIE Lab. El iluminante empleado era un tipo C con una observador estandar CIE a 2°. Para la evaluación de la blancura se ha considerado la coordenada cromática L^* , correspondiente al eje blanco-negro de dicho sistema [97].

4 Resultados y discusión.



4.1. UTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO COMO SUSTITUTO DEL CAOLÍN EN LA FABRICACIÓN DE FRITAS

4.1.1. Aspecto de las fritas

Las ocho fritas preparadas presentaban el aspecto de un vidrio homogéneo, lo cual indicaba que se había conseguido la total disolución de los óxidos presentes. La única diferencia apreciable observada fue que las fritas preparadas con catalizador usado de la unidad de F.C.C, tanto en horno eléctrico como en horno semiindustrial, presentaban una tonalidad ligeramente más oscura.

4.1.2. Fusión a escala de laboratorio

4.1.2.1. Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas utilizadas para preparar vidriados opacos en azulejos

Al comparar los valores de blancura, el índice de amarillez, el brillo y la microdureza Vickers obtenidos para los vidriados resultantes de la cocción de la fritas F_{D1} y F_{D2} , a las tres temperaturas máximas mencionadas (Tabla 4.1), se apreciaron algunas diferencias entre los valores de blancura (R_2) y amarillez (Y_1). No obstante, los vidriados obtenidos presentaron índices de blancura y amarillez que estaban aún dentro de los márgenes habituales para vidriados opacos. Casi no se apreciaron diferencias en el brillo (R), pero los vidriados preparados con la frita F_{D2} , para cuya obtención se partió de catalizador usado, dieron valores de dicha propiedad un poco más altos que los resultantes de la frita F_{D1} (obtenida a partir de caolín).

En lo referente a la microdureza Vickers (Hv), no se aprecian diferencias significativas entre los vidriados obtenidos con las dos fritas que se comparan, dado el margen de error de medida habitual para dicha propiedad mecánica.

En la Figura 4.1 se observa el aspecto que presentaban los vidriados obtenidos a partir de las Fritas F_{D1} y F_{D2}

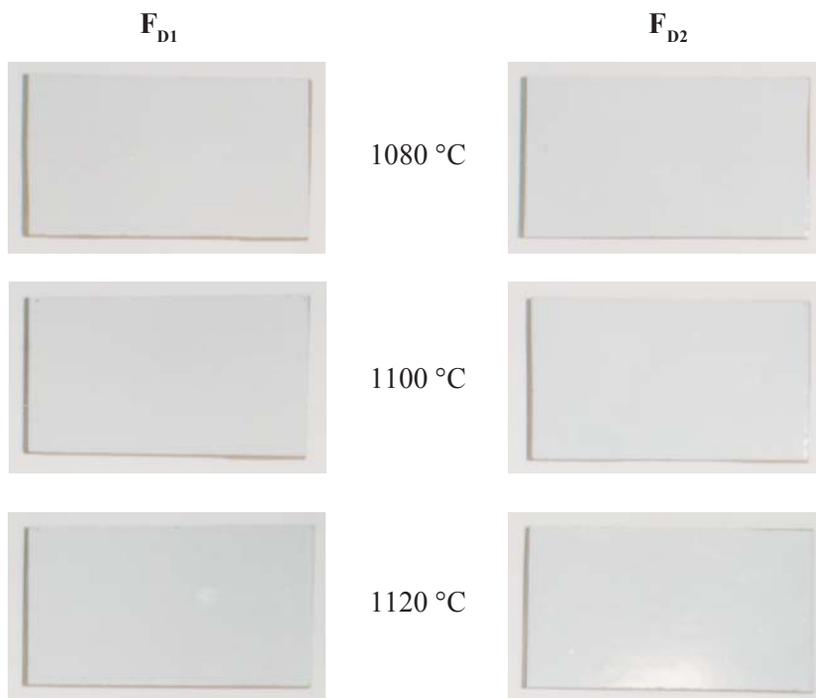


Figura 4.1. Aspecto de los vidriados obtenidos a partir de las fritas F_{D1} y F_{D2}

Tabla 4.1. Características de los vidriados opacos para revestimiento resultantes de la utilización de las fritas F_{D1} y F_{D2} , obtenidas en horno eléctrico de laboratorio

Temperatura máxima (°C)	Vidriado obtenido con la frita F_{D1} (horno eléctrico)				Vidriado obtenido con la frita F_{D2} (horno eléctrico)			
	R_z (%)	Y_i (%)	R (‰)	Hv (kg/mm ²)	R_z (%)	Y_i (%)	R (‰)	Hv (kg/mm ²)
1080	62.67	43.67	92.3	587	53.07	38.20	96.4	579
1100	64.35	18.30	94.5	564	57.35	40.05	95.6	581
1120	60.16	21.32	96.1	586	56.01	38.79	96.8	570

4.1.2.2. Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas utilizadas para preparar vidriados transparentes en azulejos

En la Tabla 4.2 se detallan los valores obtenidos para los parámetros representativos del color, brillo y microdureza Vickers, en los vidriados resultantes de la utilización de las fritas F_{A1} y F_{A2} . El parámetro L^* , indicador de la escala negro-blanco, era el más representativo, en este caso, porque medía la transparencia del vidriado que se había aplicado sobre un mismo soporte para las dos fritas ensayadas, a las tres temperaturas estudiadas. Como puede apreciarse, no se obtuvieron diferencias significativas en la transparencia de ambos vidriados (Tabla 4.2 y Figura 4.2).

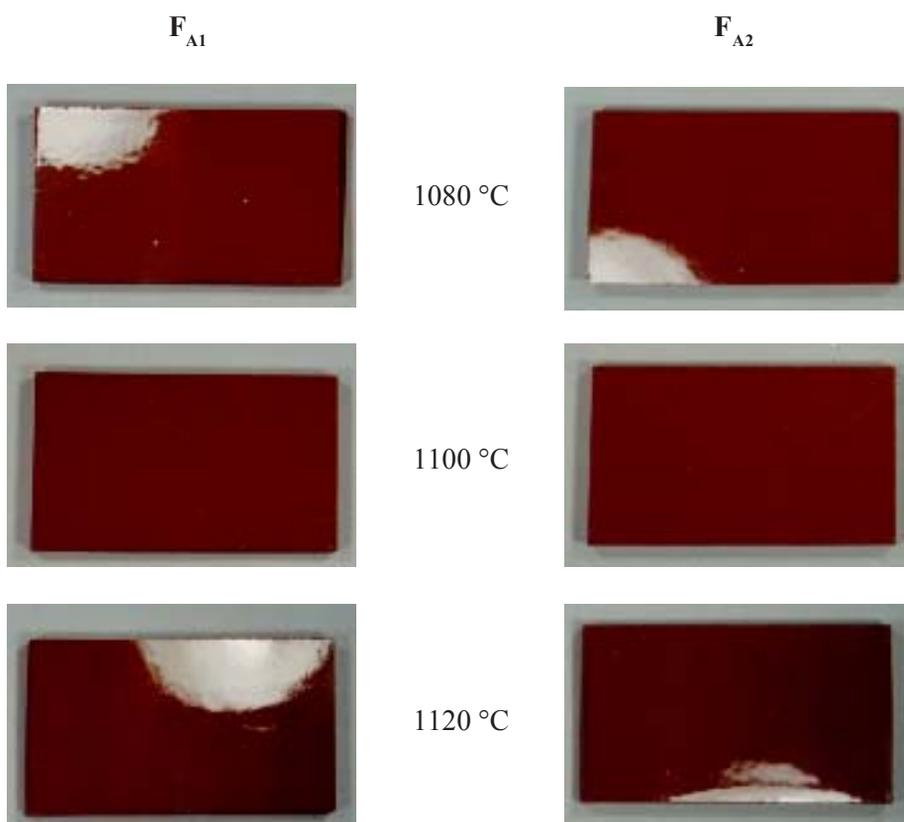


Figura 4.2 Aspecto de los vidriados obtenidos a partir de las fritas F_{A1} y F_{A2}

En lo que al brillo y a la microdureza se refiere, se obtuvieron prácticamente los mismos resultados para ambos vidriados.

Tabla 4.2. Características de los vidriados transparentes para revestimiento resultantes de la utilización de las fritas F_{A1} y F_{A2} obtenidas en horno eléctrico de laboratorio

Temperatura máxima (°C)	Vidriado obtenido con la frita F_{A1} (horno eléctrico)					Vidriado obtenido con la frita F_{A2} (horno eléctrico)				
	L*	a*	b*	R (%)	Hv (Kg/mm ²)	L*	a*	b*	R (%)	Hv (Kg/mm ²)
1080	39.61	12.66	14.68	96.0	572	36.20	13.15	14.68	94.8	572
1100	37.85	9.84	13.25	95.5	583	33.05	11.06	16.21	96.7	582
1120	34.58	8.64	13.66	95.7	575	32.92	9.88	14.01	96.3	573

4.1.3. Fusión a escala semi-industrial (Horno continuo de gas)

4.1.3.1. Efecto de la sustitución de caolín por catalizador usado, en el caso de fritas obtenidas a escala semi-industrial (horno continuo de gas) utilizadas para preparar vidriados opacos brillantes en pavimento gresificado

En la Tabla 4.3 se detallan los valores encontrados para los parámetros de color y brillo de los vidriados obtenidos (V_{B1} y V_{B4}), para los tres ciclos de cocción ensayados. Como puede apreciarse, las diferencias entre ambos vidriados son mínimas, en lo que a las coordenadas de color (R_z e Y_i) se refiere. Los valores del brillo (R) de los vidriados obtenidos con la frita F_{D2} (V_{B4} , conteniendo catalizador usado) son ligeramente inferiores que los de los vidriados obtenidos con la frita F_{D1} (V_{B1}), reduciéndose las diferencias a las temperaturas más altas, que coinciden prácticamente con las que se suelen utilizar industrialmente. En la Tabla 4.4 se exponen los valores de la pérdida de masa experimentada por el vidriado (obtenido a 1100°C), al someterlo a desgaste de 6000 revoluciones en un abrasímetro, según la norma UNE 67-154-85, así como la correspondiente clasificación PEI. Se observa una mayor resistencia al desgaste (menos pérdida de masa) en el vidriado V_{B4} obtenido a partir de la frita F_{D2} (conteniendo catalizador). Los valores obtenidos de estos parámetros son análogos a los que habitualmente resultan para los vidriados de pavimento cerámico de buena calidad.

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados de la determinación de la resistencia al ataque químico correspondientes a las probetas de vidriado obtenidas a 1100°C. Como puede apreciarse, los resultados son similares para los vidriados obtenidas con las dos fritas ensayadas. Únicamente se observa que el vidriado V_{B4} obtenido con la frita F_{D2} (conteniendo catalizador) es ligeramente más atacable por la solución de hidróxido potásico que el obtenido con la frita F_{D1}

(V_{B1}). No obstante, la clasificación «A» obtenida se mantiene dentro de los márgenes normalmente aceptados para este tipo de vidriados cerámicos.

Tabla 4.3. Características de los vidriados opacos para pavimento V_{B1} y V_{B4} resultantes de la utilización de las fritas F_{D1} y F_{D2} obtenidas en horno industrial

Temperatura máxima (°C)	Vidriado obtenido con la frita F_{D1} (horno industrial)			Vidriado obtenido con la frita F_{D2} (horno industrial)		
	R_z (%)	Y_i (%)	R (%)	R_z (%)	Y_i (%)	R(‰)
1100	76.15	5.90	108.9	74.93	5.74	76.4
1120	75.38	4.41	85.8	74.34	4.45	74.4
76.32	7.10	76.6	74.93	6.50	57.3	

Tabla 4.4 Resistencia a la abrasión de los vidriados opacos para pavimento V_{B1} y V_{B4} resultantes de la utilización de las fritas F_{D1} y F_{D2} obtenidas en horno industrial.

Muestra	Pérdida de masa a 6000 rev. (mg)	Etapa de abrasión visible (rev.)	Clasificación PEI
V_{B1}	70	>1500	IV
V_{B4}	60	>1500	IV

Tabla 4.5 Valores de la resistencia química de los vidriados opacos para pavimento V_{B1} y V_{B4} resultantes de la utilización de las fritas F_{D1} y F_{D2} obtenidas en horno industrial.

Muestra	Solución ensayada	Observaciones	Clasificación
V_{B1}	Acido clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido potásico	Raya borrada en seco	AA
V_{B4}	Acido clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido potásico	Raya borrada en húmedo	A

4.2. UTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO PARA LA OBTENCIÓN DE VIDRIADOS DE PAVIMENTO GRESIFICADO

4.2.1. Obtención de vidriados a partir de la frita F_{D1} fundida a escala semi-industrial (horno continuo de gas)

4.2.1.1. Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado

a. Blancura y brillo

Para tratar de cuantificar posibles diferencias en la textura y apariencia superficial de los vidriados, preparados a partir de las composiciones V_{B1} y V_{B2} , se compararon los valores de blancura, índice de amarillez y brillo de los mismos, obtenidos con los tres ciclos de cocción ensayados (apartado 3.2.2). Los resultados se recogen en las Tablas 4.6 y 4.7.

Como puede observarse en las Tablas mencionadas, la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado del F.C.C, origina una considerable pérdida de brillo del vidriado (Tabla 4.7), afectando muy poco a su blancura e índice de amarillez. La gran disminución de brillo que se produce en el vidriado V_{B2} se debe, probablemente, a que las partículas de catalizador se disuelven mucho menos en la fase vítrea del mismo que las de cuarzo y alúmina en el vidriado V_{B1} . Es importante poner de manifiesto, sin embargo, que la textura blanca mate del vidriado que se obtiene a partir de la composición V_{B2} , es tan ampliamente utilizada en la fabricación de pavimentos cerámicos, como la textura blanco brillante que se obtiene a partir del vidriado V_{B1} , por lo que el resultado obtenido es francamente positivo, aunque sea distinto. En efecto, partiendo de la formulación de un vidriado blanco brillante de pavimento cerámico, al sustituir la mezcla cuarzo-alúmina por catalizador usado, ha resultado un vidriado blanco mate, de textura similar a otros que se obtienen partiendo de formulaciones bastante diferentes a la aquí ensayada.

Tabla 4.6 *Blancura y amarillez de los vidriados V_{B1} y V_{B2}*

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B1}		Vidriado V_{B2}	
	R_z (%)	Y_i (%)	R_z (%)	Y_i (%)
1080	76.32	7.10	75.57	7.83
1100	76.15	5.90	73.75	7.90
1120	75.38	4.41	72.70	5.75

Tabla 4.7 *Valores de brillo de los vidriados V_{B1} y V_{B2}*

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B1}	Vidriado V_{B2}
	R (‰)	R (‰)
1080	76.6	6.1
1100	78.9	10.9
1120	85.8	16.4

b. Resistencia a la abrasión

La Tabla 4.8 detalla los valores correspondientes a la pérdida de masa de los vidriados después de ser sometidos a un desgaste a 6000 revoluciones en un abrasímetro según la norma UNE 67-154-85, así como los valores de la clasificación PEI obtenidos para cada uno de ellos.

Como puede observarse, no hay diferencias entre los dos vidriados en lo que a los valores de PEI se refiere. Sin embargo, el vidriado obtenido a partir de la composición V_{B2} , muestra una mayor resistencia al desgaste por abrasión (menor pérdida de masa) que el vidriado obtenido de la composición V_{B1} . Se puede, por lo tanto, deducir, que el empleo del catalizador usado en vez de la mezcla sílice-alúmina en la formulación del vidriado, mejora la resistencia a la abrasión del vidriado resultante.

Tabla 4.8 *Resistencia a la abrasión de los vidriados V_{B1} y V_{B2}*

Muestra	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)	Etapas visibles (rev.)	Clasificación PEI
V_{B1}	70	>1500	IV
V_{B2}	50	>1500	IV

c. *Resistencia química*

La Tabla 4.9 muestra los resultados correspondientes a la determinación de la resistencia al ataque químico (ácidos y álcalis) de los vidriados obtenidos.

El vidriado V_{B2} es ligeramente más atacable por la solución de hidróxido potásico que el vidriado V_{B1} . Sin embargo, la clasificación «A» resultante, se sitúa dentro de los límites normalmente aceptados para los vidriados de pavimento cerámico.

Tabla 4.9 Resistencia química de los vidriados V_{B1} y V_{B2}

Muestra	Reactivo	Observaciones	Clasificación
V_{B1}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en seco	AA
V_{B2}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A

4.2.1.2. Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de caolín por catalizador usado

a. *Blancura y brillo*

Al comparar los valores de blancura, índice de amarillez y brillo del vidriado obtenido (V_{B3}), con los del vidriado estándar (V_{B1}) (Tablas 4.10 y 4.11) se observa que apenas existen diferencias en lo que a blancura e índice de amarillez se refiere. Hay únicamente una ligera disminución del brillo en el vidriado obtenido con la composición V_{B3} , al cocerla según el ciclo de cocción con una temperatura máxima de 1080°C, lo cual no es de gran relevancia, ya que se han obtenido valores de brillo muy similares a las temperaturas máximas, a las que normalmente operan los hornos en los que se fabrican este tipo de productos (1120-1160°C).

Tabla 4.10 Blancura y amarillez de los vidriados V_{B1} y V_{B3}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B1}		Vidriado V_{B3}	
	R_z (%)	Y_i (%)	R_z (%)	Y_i (%)
1080	76.32	7.10	76.50	7.36
1100	76.15	5.90	74.16	5.22
1120	75.38	4.41	73.90	4.06

Tabla 4.11. Valores de brillo de los vidriados V_{B1} y V_{B3}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B1}	Vidriado V_{B3}
	R (‰)	R (‰)
1080	76.6	53.9
1100	78.9	75.8
1120	85.8	83.4

b. Resistencia a la abrasión

En la Tabla 4.12 se resumen los valores correspondientes a la pérdida de peso experimentada por los dos vidriados, después de someterlos a 6000 revoluciones en el abrasímetro, así como los valores del PEI resultantes.

Tabla 4.12 Resistencia a la abrasión de los vidriados V_{B1} y V_{B3}

Muestra	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)	Etapa visible (rev.)	Clasificación PEI
V_{B1}	70	>1500	IV
V_{B3}	60	>1500	IV

Puede observarse que no existen diferencias significativas entre los respectivos valores para los dos vidriados estudiados. Sin embargo y al igual que ocurriese en el caso de la mezcla sílice-alúmina, la sustitución de caolín por catalizador usado en la formulación del vidriado, mejora ligeramente su resistencia a la abrasión.

c. Resistencia química

Los resultados correspondientes a la determinación de la resistencia al ataque con ácidos y álcalis de los vidriados V_{B1} y V_{B3} se resumen en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Resistencia química de los vidriados V_{B1} y V_{B3}

Muestra	Reactivo	Observaciones	Clasificación
V_{B1}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en seco	AA
V_{B3}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en húmedo	A
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A

La sustitución de caolín por catalizador usado del F.C.C origina un vidriado ligeramente más atacable, no solo por el hidróxido potásico, sino también por el ácido clorhídrico.

A pesar de ello, la clasificación «A» obtenida, en ambos casos, se mantiene dentro de los márgenes normalmente permitidos para los vidriados de pavimento cerámico.

4.2.2. Obtención de vidriados a partir de la frita F_{D2} fundida a escala semi-industrial (horno continuo de gas)

Como complemento al estudio anterior (sección 4.2.1), se ha considerado oportuno realizar una serie de ensayos, con el fin de averiguar si el vidriado que se obtiene utilizando una mezcla de materias primas que contine catalizador usado del F.C.C en lugar de caolín o en lugar del cuarzo y la alúmina y que además contiene la frita, fabricada en horno semiindustrial partiendo de catalizador de F.C.C. en lugar de caolín (Frita F_{D2}), reúne las características técnicas y estéticas exigibles a los vidriados para pavimento cerámico.

Con este fin, se ha utilizado la frita preparada a escala semiindustrial con catalizador usado sustituyendo al caolín (frita F_{D2}) para formular una composición de vidriado blanco brillante de pavimento cerámico, similar a los utilizados normalmente en procesos de monococción (V_{B4}). Así mismo, se ha sustituido la sílice y la alúmina presentes en la mezcla de materias primas que se emplea para la obtención del vidriado V_{B4} , por catalizador usado del F.C.C. (vidriado V_{B5}) y en otra serie, se ha sustituido el caolín por el catalizador citado (vidriado V_{B6}).

4.2.2.1. Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado

a. Blancura y brillo

Se han comparado los valores de blancura, índice de amarillez y brillo de los vidriados preparados a partir de las composiciones V_{B4} y V_{B5} , utilizando los tres ciclos de cocción ensayados. Los resultados se recogen en las Tablas 4.14 y 4.15.

Tabla 4.14. Blancura y amarillez de los vidriados V_{B4} y V_{B5}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B4}		Vidriado V_{B5}	
	R_z (%)	Y_i (%)	R_z (%)	Y_i (%)
1080	74.93	6.50	72.46	8.84
1100	74.93	5.74	71.31	7.15
1120	74.34	4.45	70.39	6.91

Tabla 4.15. Valores de brillo de los vidriados V_{B4} y V_{B5}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B4}	Vidriado V_{B5}
	R (‰)	R (‰)
1080	57.3	10.1
1100	76.4	11.2
1120	74.4	20.2

En las mencionadas tablas se observa que la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado del F.C.C provoca una disminución importante del brillo del vidriado (Tabla 4.15), aunque tanto la blancura como el índice de amarillez apenas se modifican. Este hecho es el mismo que se producía al comparar los vidriados V_{B1} y V_{B2} (apartado 4.2.1.1), por lo que podrían hacerse los mismos razonamientos que se expusieron en dicho apartado para la justificación de los resultados.

b. Resistencia a la abrasión

En la Tabla 4.16 se indican los valores correspondientes a la pérdida de peso de los vidriados V_{B4} y V_{B5} después de someterlos a un tratamiento de 6000 revoluciones en el abrasímetro, así como los valores del PEI obtenidos.

Tabla 4.16. Resistencia a la abrasión de los vidriados V_{B4} y V_{B5}

Muestra	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)	Etapa visible (rev.)	Clasificación PEI
V_{B4}	60	>1500	IV
V_{B5}	40	>1500	IV

Como puede apreciarse, no hay diferencias en la clasificación del PEI de los dos vidriados. Sin embargo, si que se observa que el vidriado V_{B5} presenta una mayor resistencia a la abrasión, medida como pérdida de peso, que el V_{B4} , por lo que la sustitución de sílice y alúmina por catalizador usado, en la formulación del vidriado, mejora su resistencia al desgaste por abrasión.

c. Resistencia química

Los resultados correspondientes a la determinación de la resistencia al ataque químico (ácidos y álcalis) de los vidriados V_{B4} y V_{B5} se detallan en la Tabla 4.17.

A la vista de estos resultados puede deducirse que el comportamiento frente a los ácidos y las bases de ambos vidriados es idéntico, situándose dentro de los márgenes normalmente aceptados para los vidriados de pavimento cerámico.

Tabla 4.17. Resistencia química de los vidriados V_{B4} y V_{B5}

Muestra	Reactivo	Observaciones	Clasificación
V_{B4}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A
V_{B5}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A

4.2.2.2. Efecto que tiene, sobre el vidriado final, la sustitución de caolín por catalizador usado

a. Blancura y brillo

En las Tablas 4.18 y 4.19 se muestran los valores de blancura, índice de amarillez y brillo, de los vidriados V_{B4} y V_{B6} , para los tres ciclos de cocción estudiados.

Los valores obtenidos no muestran diferencias apreciables entre la blancura, índice de amarillez y brillo de los dos vidriados que se han comparado. Como sucedía anteriormente, este hecho es similar al observado al comparar los vidriados V_{B1} y V_{B3} (apartado 4.2.1.2) y en ambos casos la sustitución de caolín por catalizador usado del F.C.C en la formulación del vidriado, no provoca alteraciones significativas en sus características estéticas finales.

Tabla 4.18. Blancura y amarillez de los vidriados V_{B4} y V_{B6}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B4}		Vidriado V_{B6}	
	R_z (%)	Y_i (%)	R_z (%)	Y_i (%)
1080	74.93	6.50	74.69	7.11
1100	74.93	5.74	74.74	6.73
1120	74.34	4.45	74.32	6.05

Tabla 4.19. Valores de brillo de los vidriados V_{B4} y V_{B6}

Temperatura máxima (°C)	Vidriado V_{B4}	Vidriado V_{B6}
	R (‰)	R (‰)
1080	57.3	59.1
1100	76.4	79.3
1120	74.4	82.1

b. Resistencia a la abrasión

Los valores correspondientes a las pérdidas de peso de los vidriados V_{B4} y V_{B6} después de someterlos a 6000 revoluciones en el abrasímetro, así como los valores del PEI para ambos vidriados se detallan en la Tabla 4.20

Tabla 4.20. Resistencia a la abrasión de los vidriados V_{B4} y V_{B6}

Muestra	Pérdida de peso a 6000 rev. (mg)	Etapa visible (rev.)	Clasificación PEI
V_{B4}	60	>1500	IV
V_{B6}	60	>1500	IV

Al comparar los valores obtenidos, se deduce que no existe ninguna diferencia entre los dos vidriados, por lo que puede afirmarse que la sustitución de caolín por catalizador usado de F.C.C en la formulación del vidriado estudiado, no afecta a sus características técnicas, en cuanto a la resistencia a la abrasión se refiere.

c. Resistencia química

En la Tabla 4.21 se muestran los resultados correspondientes a la determinación de la resistencia al ataque químico por ácidos y álcalis de los vidriados V_{B4} y V_{B6} .

En ella puede observarse que la sustitución de caolín por catalizador usado del F.C.C aumenta la atacabilidad por ácido clorhídrico del vidriado resultante. No obstante y al igual que ya se comentó en los casos anteriores (vidriados V_{B2} , V_{B3} y V_{B5}), la clasificación «A» obtenida se encuentra dentro de los márgenes normalmente aceptados para los vidriados de pavimento cerámico.

Tabla 4.21 Resistencia química de los vidriados V_{B4} y V_{B6}

Muestra	Reactivo	Observaciones	Clasificación
V_{B4}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en seco	AA
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A
V_{B6}	Acido Clorhídrico	Raya borrada en húmedo	A
	Acido Cítrico	Raya borrada en seco	AA
	Hidróxido Potásico	Raya borrada en húmedo	A

4.3. UTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITA 4A

4.3.1. Síntesis a escala de laboratorio

Como se ha indicado anteriormente, (sección 2.4.6.1 y 2.4.6.2) varios investigadores sugieren que para obtener zeolita 4A a partir de caolines y/o arcillas, es necesario someter previamente la materia prima a un tratamiento térmico [17][19][81]. Debido a que la fase de cristalización va precedida de una etapa de reacción líquido-sólido, cuya velocidad es tanto mayor cuanto menor es el tamaño medio de partícula de la fase sólida, en la bibliografía se recomienda partir de materias primas de tamaño de partícula inferior a 40 μm para la síntesis de zeolita 4A [17][19].

Por otra parte, el proceso de obtención de zeolita 4A, debe estar influenciado por la duración de la etapa de nucleación y por las temperaturas a las que se realizan las etapas de nucleación y cristalización, así como por la composición de la mezcla inicial. En efecto, para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, la facilidad de formación de una determinada zeolita de sodio depende fundamentalmente de la composición del gel inicial (relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$), de la temperatura y de la naturaleza de los reactivos empleados (apartado 2.4.7.1).

Partiendo de esta información, se ha elaborado un plan de trabajo para estudiar la posible síntesis de zeolita 4A a partir del catalizador usado del F.C.C, basado en determinar la influencia que el ciclo térmico al que se somete el material de partida, la distribución granulométrica de dicho material y el ciclo de reacción ejercen sobre el porcentaje de catalizador usado que se transforma en zeolita 4A.

En los experimentos realizados se ha utilizado la siguiente nomenclatura:

T_r = Temperatura a la que se realiza la etapa de reacción química o nucleación.

t_r = Tiempo total de duración de la etapa de nucleación.

T_c = Temperatura a la que se realiza la etapa de cristalización de la zeolita.

t_c = Tiempo transcurrido desde que se inicia la etapa de cristalización hasta que se extrae la muestra que se considera como resultado de un experimento de una serie.

t = Tiempo total de duración de cada experimento de una serie, calculado como $t=t_r+t_c$

t_m = Tiempo de duración de la etapa de molturación a la que se somete el catalizador usado del F.C.C, tratado o no térmicamente.

X_c = Grado de cristalinidad de la muestra sólida obtenida en cada experimento y se define como la fracción másica de material cristalino (zeolita 4A) que existe en dicha muestra sólida.

Teniendo en cuenta la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del catalizador usado de la unidad de F.C.C de refinerías (1.78) y de acuerdo con la información localizada en la bibliografía [18][49] se escogieron el resto de relaciones molares que aseguraran la obtención de zeolita 4A:

- Relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \sim 2.0$
- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \sim 30$

Dadas las características físicas del reactor utilizado a escala de laboratorio, en cada experimento se empleó un volumen de disolución de NaOH de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, a la que se añadía la carga de catalizador usado, tratado térmicamente o no previamente. A continuación se resumen las variables y los valores de las mismas seleccionados, los cuales se mantuvieron constantes a lo largo de todas y cada una de las series de experimentos realizados:

- Concentración de la solución de NaOH = 3.81 kmol/m^3
- Volumen de solución utilizado = $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
- Masa de sólido inicial introducida en el reactor = 254 g.

4.3.1.1. Experimentos previos para la determinación de la velocidad de giro del agitador

Con el objeto de determinar las condiciones óptimas de agitación de la suspensión para la realización del estudio de síntesis de zeolita 4 A a partir de muestras de catalizador usado, se han realizado cuatro experimentos a la temperatura de 90°C , utilizando una muestra de catalizador usado sin molturar, variando en cada una la velocidad de giro del agitador entre 300 y 1000 r.p.m. El resto de condiciones de operación se mantuvieron constantes y análogas a las descritas en el apartado anterior.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados correspondientes a los cuatro experimentos realizados, que se han representado en coordenadas rectangulares, en la forma X_c (para $t = 140 \text{ min.}$) en función del grado de agitación.

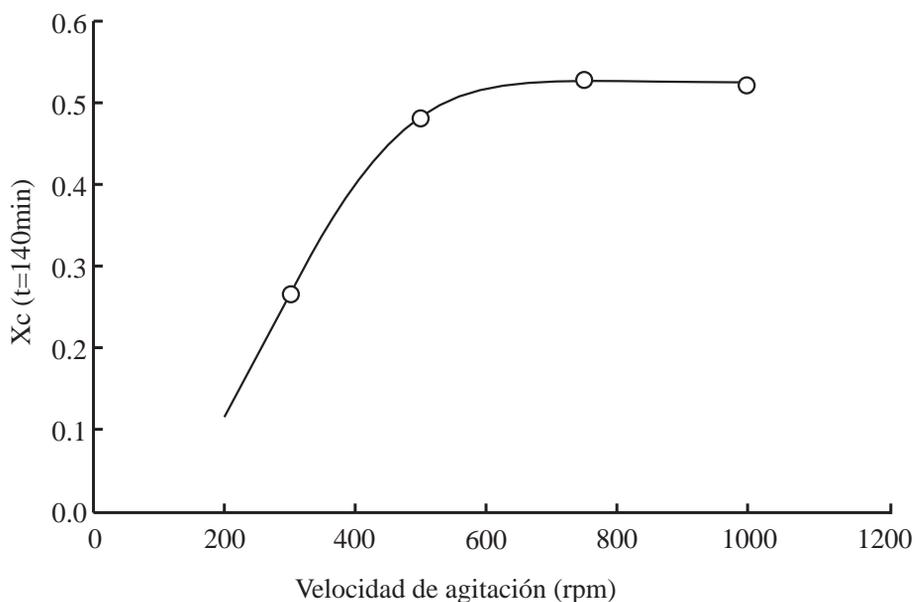


Figura 4.3. *Influencia del grado de agitación. Temperatura 90°C.*

Como puede observarse, al aumentar la velocidad de giro del agitador de 300 a 500 r.p.m. se incrementa el grado de cristalinidad obtenido en un tiempo determinado de reacción (140 min.), hasta alcanzar las 750 r.p.m. De acuerdo con este resultado, la velocidad de giro debe ser superior a 750 r.p.m., para que la velocidad global del proceso no esté controlada por la transferencia de materia a través de la fase líquida.

De acuerdo con este resultado, los experimentos que se realizaron a continuación, cuyos resultados se exponen en los apartados 4.3.1.2, 4.3.1.3 y 4.3.1.4 se planificaron de modo que la velocidad de giro del agitador fuera siempre, al menos, un 33% superior a 750 r.p.m., con la intención de evitar que posibles cambios en las condiciones de operación, de una serie de experimentos a otra, pudiera hacer que las etapas de transferencia de materia llegaran a tener alguna influencia.

4.3.1.2. Experimentos realizados con catalizador usado, tratado térmicamente a 900°C

Como se ha indicado anteriormente (Apartado 4.3.1), en la bibliografía consultada se recomienda calentar el caolín, cuando se parte de dicha materia prima para obtener zeolita 4A, a 900°C, durante algún tiempo, para incrementar

su reactividad. En consecuencia, se decidió someter el catalizador usado del F.C.C a un tratamiento térmico a la temperatura máxima de 900°C para ver si, en este caso, se obtenían resultados similares al caso de utilizar caolín como materia prima de partida.

El tratamiento térmico consistía en un calentamiento rápido, en horno eléctrico de laboratorio, hasta 900°C, temperatura que luego se mantenía constante durante 30 minutos. El sólido resultante se enfriaba rápidamente, por convección forzada, hasta la temperatura ambiente.

i) Influencia de la distribución granulométrica del sólido de partida.

Para estudiar la influencia de la distribución granulométrica del sólido sobre el proceso de obtención de zeolita 4A, se han realizado tres series de experimentos con catalizador usado (series 1, 2 y 3) en cada una de las cuales se ha utilizado una distribución granulométrica distinta en el material de partida, mediante la molienda húmeda del mismo, utilizando como líquido suspensionante acetona. Se utilizó acetona (en molino de bolas de alúmina) porque resultaba mucho más rápido secar la suspensión resultante de la molienda.

Cada una de las tres muestras sólidas de diferente tamaño medio de partícula, se sometió al tratamiento térmico a 900°C antes descrito. El tiempo de molienda empleado, en cada serie de experimentos, se detalla en la Tabla 4.22. Las distribuciones granulométricas resultantes tras la molienda, así como la correspondiente a la fracción granulométrica inferior a 60µm de la muestra de catalizador usado sin moler (49% del total, según se describió en la sección 3.1.1) se ha representado en la Figura 4.4. Como puede apreciarse, la fracción de muestra de tamaño inferior a 60µm del catalizador sin moler utilizado en la Serie 1, presenta una distribución por tamaños de partícula mucho más gruesa que toda la muestra de catalizador molido durante una o dos horas (muestras utilizadas para las Series 2 y 3, respectivamente). La diferencia que existe entre las distribuciones granulométricas de estas dos muestras es muy pequeña.

El ciclo de reacción utilizado para la realización de las tres series de experimentos ha sido el mismo y se ha desarrollado a las temperaturas de nucleación y cristalización y para el tiempo de nucleación que se indican en la Tabla 4.23. Estos valores de las variables de operación se seleccionaron, por analogía con los que se emplean o recomiendan para la síntesis de zeolita 4A a partir de caolines y minerales arcillosos [17]-[19].

Tabla 4.22. *Tiempos de molienda para las series de experimentos 1,2 y 3.*

Serie n°	t_m (hr)
1	-
2	1
3	2

Tabla 4.23. *Ciclo de reacción utilizado para las Series de experimentos 1, 2 y 3*

T_r (°C)	t_r (min)	T_c (°C)
70	60	90

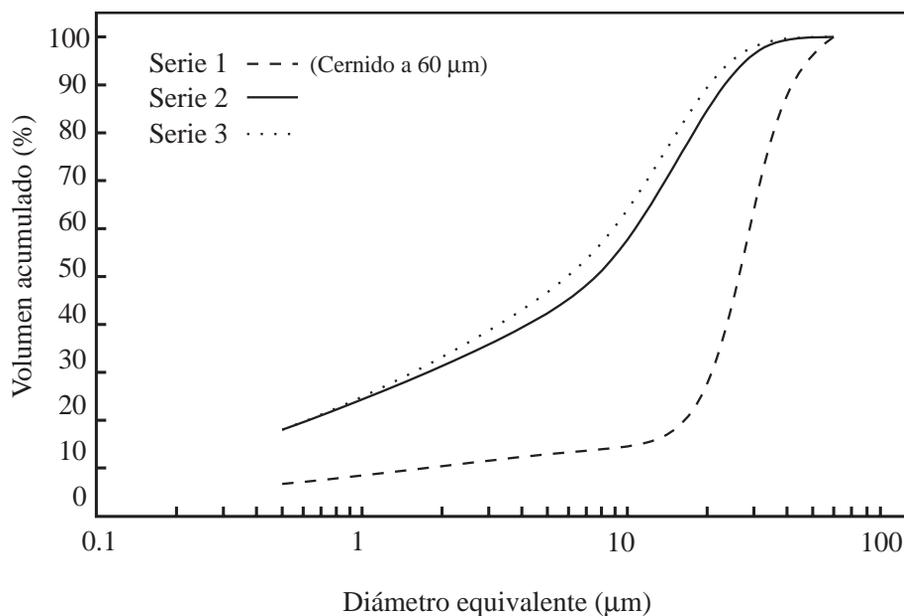


Figura 4.4. *Distribuciones de tamaño de partícula de las muestras utilizadas en las series de experimentos 1, 2 y 3.*

Los resultados experimentales obtenidos, expresados como grado de cristalinidad (X_c) en función del tiempo total (t), se detallan en las Tablas 4.24 a 4.26 y se han representado en la Figura 4.5. Del análisis de dichos resultados se deduce lo siguiente:

- a. La reducción del tamaño medio de partícula trae consigo un aumento de la velocidad de cristalización (pendiente de la curva X_c frente a t más elevada para las Series 2 y 3).

Tabla 4.24. Serie 1.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0
100	0.12
110	0.22
120	0.37
130	0.48
140	0.62
160	0.74
180	0.86
200	0.90
240	0.88

Tabla 4.25. Serie 2.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0
100	0.08
110	0.20
120	0.48
130	0.86
140	0.94
160	0.94
200	0.94
240	0.95

Tabla 4.26. Serie 3.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0
100	0.07
110	0.22
120	0.49
130	0.88
140	0.94
160	0.94
200	0.95
240	0.95

(*) Final de la etapa de nucleación.

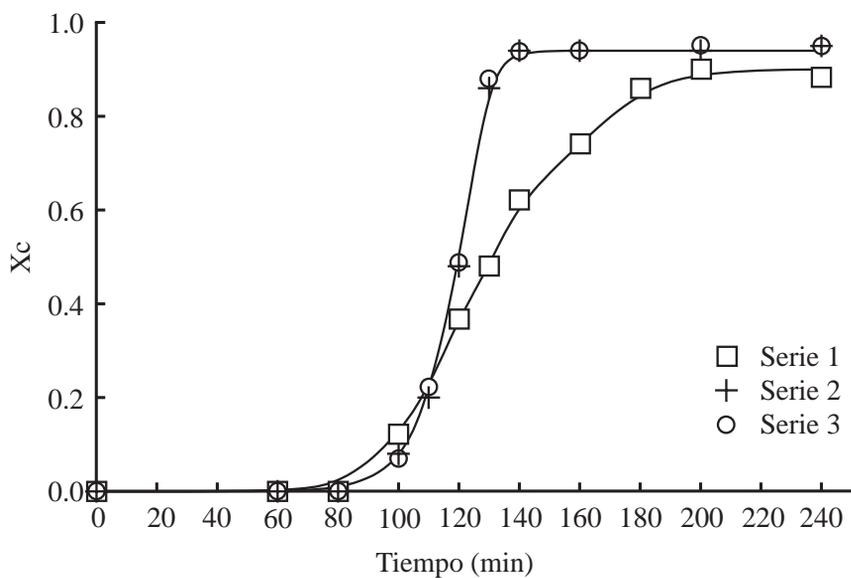


Figura 4.5. Grado de cristalinidad del sólido obtenido en función del tiempo total.

En efecto, el grado de cristalinidad máximo se alcanza, para la Serie 1, a los 200 minutos de tiempo total de proceso (140 minutos de la etapa de cristalización), mientras que para la Serie 2 y 3 se alcanza a los 140

minutos de tiempo total de proceso (80 minutos de la etapa de cristalización).

- b. La reducción del tamaño de partícula en las muestras de sólido se traduce en la obtención de grados de cristalinidad más elevados; así en la Serie 1 se llega a un valor máximo de $X_c=0.88$, mientras que en las Series 2 y 3 el valor máximo fue de $X_c=0.95$.
- c. La diferencia entre los resultados obtenidos en las Series de experimentos 2 y 3 es inapreciable, lo cual está de acuerdo con la escasa diferencia existente entre las distribuciones granulométricas de las muestras de sólido utilizadas para realizarlas. Podrían ensayarse tiempos de molturación inferiores a 1 h, para ver si conducen a resultados comparables, ya que la reducción del tiempo de molienda supone un ahorro energético en un potencial proceso de fabricación a escala industrial.

ii) Influencia del ciclo de reacción

Dado que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la muestra de catalizador usado era sensiblemente distinta a la de los caolines y minerales arcillosos utilizados para la síntesis de zeolita 4A [17][19], se ha realizado esta serie de experimentos, con el objeto de obtener las condiciones de reacción más adecuadas para la síntesis de dicha zeolita a partir de catalizador usado de la unidad de F.C.C. Así pues, se han diseñado tres series de experimentos (Series 4, 5 y 6), modificando las temperaturas correspondientes a las etapas de nucleación (reacción) y cristalización, así como la duración de la etapa de nucleación. Se partió de muestras de catalizador molturadas durante una hora, que se sometieron, después de secarlas, al tratamiento térmico a 900°C antes descrito.

En la Tabla 4.27 se indican los valores de las variables de operación utilizados en cada serie de experimentos, incluyendo los correspondientes a la Serie 2, descrita en el apartado anterior, que se ha tomado como referencia.

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en las Tablas 4.28 a 4.30. En la Figura 4.6 se han representado, junto con los correspondientes a la Serie 2, en la forma $X_c=f(t)$.

Tabla 4.27. Condiciones de operación para las series de experimentos 2, 4, 5 y 6.

Serie	T_r (°C)	t_r (min)	T_c (°C)
2	70	60	90
4	70	90	90
5	80	60	90
6	--	--	90

Tabla 4.28. Serie 4.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
90	0
*****	*****
130	0
140	0.03
150	0.28
160	0.52
170	0.75
190	0.91
210	0.94
220	0.95
230	0.98
250	0.95

Tabla 4.29 Serie 5.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0.18
90	0.52
100	0.89
120	0.92
140	0.92
160	0.90
180	0.94
200	0.94
210	0.94

Tabla 4.30 Serie 6.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
20	0
30	0.05
40	0.14
50	0.45
60	0.80
70	0.89
80	0.93
90	0.93
100	0.92
120	0.93

(*) Final de la etapa de nucleación.

Del análisis de las curvas representadas en la Figura 4.6 se deduce lo siguiente:

- Al aumentar el tiempo de nucleación o reacción desde 60 a 90 minutos (series de experimentos nº 2 y 4), se incrementa muy ligeramente el grado de cristalinidad, a costa de alargar 70 minutos el tiempo total del proceso. En efecto, para obtener un sólido con un $X_c=0.94$, a las condiciones de la Serie 2, se requiere un tiempo total de 140 minutos, mientras que en la Serie 4 es de 210 minutos.
- Al aumentar la temperatura del período de reacción o nucleación de 70 a 80°C (Serie 5) se obtiene prácticamente el mismo grado máximo de cristalinidad y se reduce el tiempo total del proceso, aumentando ligeramente la velocidad de cristalización (pendiente de la curva X_c frente a t).

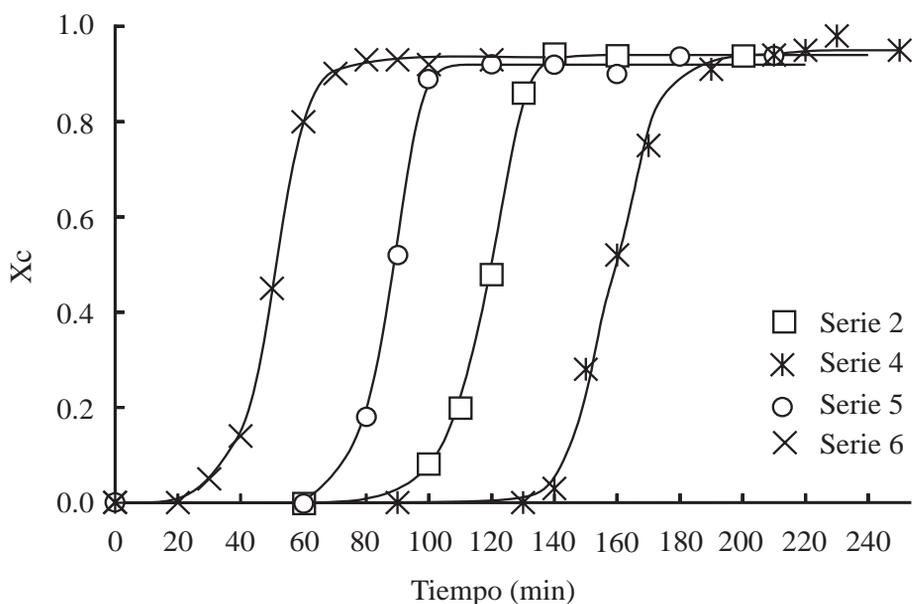


Figura 4.6. Grado de cristalinidad del sólido obtenido en función del tiempo total.

- c. Cuando la etapa de reacción o nucleación y la de cristalización se desarrollan simultáneamente a 90°C (Serie 6), se obtiene un sólido con alto grado de cristalinidad ($X_c=0.93$) acortándose considerablemente el tiempo total del proceso hasta 80 minutos.

iii) *Influencia del líquido utilizado en la molturación del catalizador vía húmeda*

De los resultados obtenidos en los apartados i) e ii) se deduce que, cuando se somete el catalizador usado del F.C.C a un tratamiento previo de molturación que disminuye su tamaño medio de partícula, se reduce el tiempo total del proceso y se obtiene un producto sólido final con un más elevado porcentaje de zeolita 4A en su composición. En los experimentos desarrollados a escala de laboratorio, se ha utilizado la acetona como vehículo líquido para desarrollar la molienda del catalizador vía húmeda, debido a su fácil eliminación posterior por evaporación. Ahora bien, ante la posibilidad de desarrollar a escala industrial el proceso, como consecuencia de los elevados grados de cristalinidad obtenidos, se pensó utilizar agua, en lugar de acetona, para desarrollar la operación de molienda, dado su menor precio. Para estudiar esta posibilidad, se han realizado dos series de experimentos (series 7 y 8) a las mismas condiciones de operación que la serie 6. El sólido de partida utilizado, para ambas series, ha

sido catalizador molturado vía húmeda en presencia de agua y tratado térmicamente, a continuación, a la temperatura máxima de 900°C, durante 30 minutos. El material utilizado en la Serie 7 se molturó durante una hora y el empleado en la Serie 8 durante dos horas.

En la Figura 4.7 se han representado, a efectos comparativos, las distribuciones granulométricas de las muestras resultantes de las dos operaciones de molienda y la del sólido utilizado en la Serie 6. Como puede apreciarse, al comparar las curvas granulométricas de las Series 6 y 7, la molturación vía húmeda, en agua, es menos efectiva que en acetona, a igualdad de tiempo (una hora). En cambio, si la molienda se realiza durante dos horas, resulta un tamaño medio de partícula (curva granulométrica de la Serie 8) más pequeño que cuando se muele durante una hora con acetona (curva de la Serie 6). Es posible que moliendo 90 minutos con agua se consiga la misma efectividad que moliendo 1 hora con acetona. El empleo del agua es ventajoso por una parte, pues es bastante más barata que la acetona, pero desventajoso por otra, porque requiere más energía para secar luego el catalizador molturado. A pesar de ello, en principio, es preferible utilizar agua a efectos, no solo económicos, sino de toxicidad.

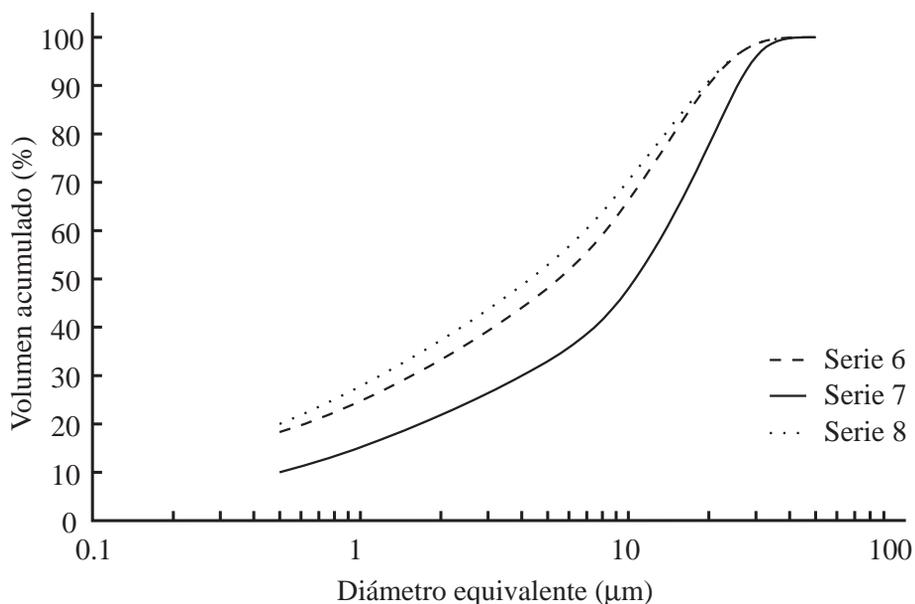


Figura 4.7. Distribución de tamaño de partícula de las muestras de catalizador usado en función del tipo de líquido de molienda empleado.

Los resultados obtenidos en los experimentos de las Series 7 y 8 se detallan en las Tablas 4.31 y 4.32. En la Figura 4.8 se han representado (junto con los de la Serie 6) en la forma de X_c frente al tiempo total de proceso. Puede observarse, como era de esperar, que en la Serie 8 se obtiene prácticamente el mismo grado de cristalinidad máximo y la misma velocidad de cristalización y reacción que en la Serie 6. En cambio, en la Serie 7, se obtiene un sólido con un grado de cristalinidad y una velocidad de cristalización (pendiente de la curva) ligeramente menor.

Tabla 4.31. Serie 7.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
40	0
50	0.20
60	0.44
70	0.73
80	0.90
100	0.92
120	0.92
160	0.92
180	0.91

Tabla 4.32. Serie 8.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
20	0
40	0.12
50	0.44
60	0.80
70	0.92
80	0.92
100	0.94
120	0.93
160	0.94
180	0.94

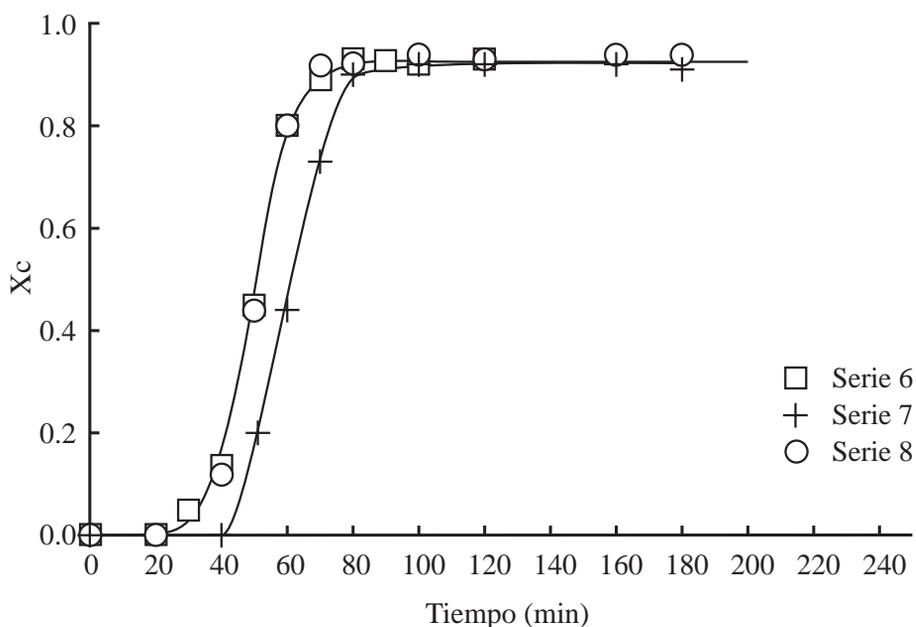


Figura 4.8. Grado de cristalinidad del sólido obtenido en función del tiempo total.

4.3.1.3. Experimentos realizados con catalizador usado sin tratamiento térmico

Debido a que el catalizador usado en la unidad de F.C.C se somete durante su uso a temperaturas del orden de 700°C en el regenerador, se pensó que quizás no fuera necesario someterlo al ciclo térmico de 900°C de temperatura máxima para conferirle la reactividad adecuada y obtener un grado de cristalinidad suficiente, al ser tratado con la solución concentrado de NaOH. Si esto fuera así, se obtendría una cierta simplificación en el proceso de obtención de zeolita 4A, a partir de la materia prima que se está estudiando, con el consiguiente ahorro energético que supondría evitar la etapa de precalentamiento en un hipotético proceso industrial.

Con este fin, se diseñó una serie de experimentos partiendo de una muestra de catalizador usado, molturado durante una hora por vía húmeda, utilizando acetona como líquido suspensionante, sin someterlo al pretratamiento térmico habitual.

Para comparar los resultados con los obtenidos anteriormente (ver sección 4.3.1.2, apartado ii)), se han realizado cuatro series de experimentos (Series 9, 10, 11 y 12) en las que se han modificado las temperaturas correspondientes a las etapas de nucleación (o reacción) y de cristalización, así como el tiempo de nucleación. En la Tabla 4.33 se detallan los valores de T_r , t_r y T_c utilizados en cada serie de experimentos.

Tabla 4.33. Condiciones de operación para las series de experimentos 9, 10, 11 y 12

Serie	T_r (°C)	t_r (min)	T_c (°C)
9	70	60	90
10	70	90	90
11	80	60	90
12	--	--	90

Los resultados obtenidos se detallan en las Tablas 4.34 a 4.37 y se han representado en la Figura 4.9.

Tabla 4.34. Serie 9.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0
110	0.37
120	0.64
140	0.81
160	0.80
180	0.81
200	0.80
220	0.81

Tabla 4.35. Serie10.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
90	0
*****	*****
110	0
130	0.46
150	0.74
160	0.78
170	0.81
190	0.82
210	0.90

Tabla 4.36. Serie 11.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
0	0
60	0
*****	*****
80	0.38
100	0.89
120	0.89
130	0.87
140	0.91
160	0.88
180	0.90
200	0.93
220	0.86

Tabla 4.37. Serie 12.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
40	0
60	0.25
80	0.86
100	0.90
120	0.89
140	0.88
160	0.86
180	0.89

(*) Final de la etapa de nucleación

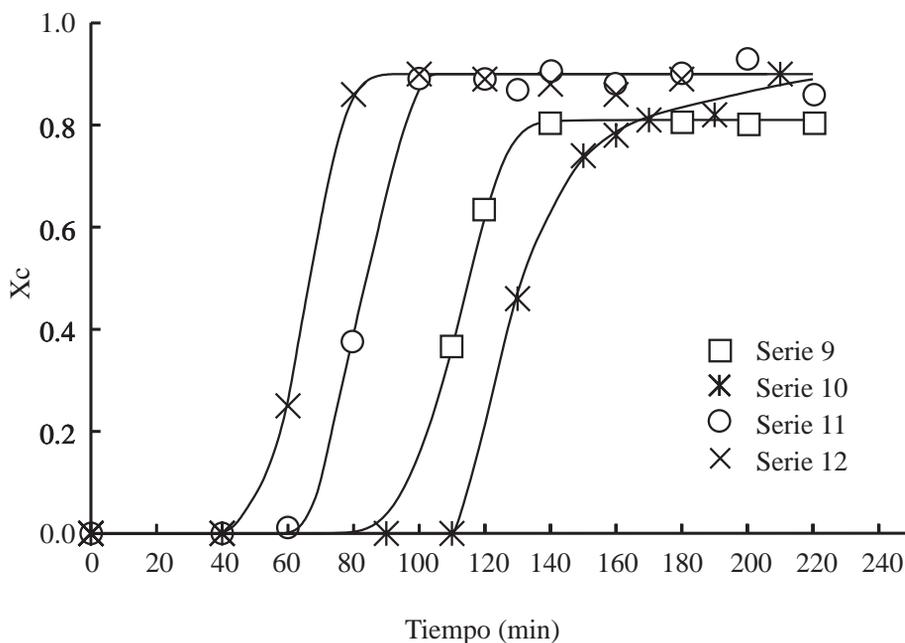


Figura 4.9. Grado de cristalinidad del sólido obtenido en función del tiempo total.

Al comparar estos resultados entre sí y con los de las correspondientes series de experimentos realizados en idénticas condiciones de reacción, pero partiendo de una muestra de catalizador usado tratado térmicamente a 900°C, (series de experimentos 2, 4, 5 y 6), se deduce lo siguiente:

- a. Al aumentar el tiempo de nucleación (Serie 10, $T_r=70^\circ\text{C}$, $t_r=90$ min., $T_c=90^\circ\text{C}$) se obtiene un alto grado de cristalinidad que puede no compensar el alargamiento del tiempo total del proceso. Obsérvese que, para obtener un sólido con un X_c algo mayor al obtenido en la Serie 9, se requiere un tiempo total del proceso de 210 minutos, mientras que en dicha serie sólo se necesitan 140 minutos (Tablas 4.34 y 4.35 y Figura 4.9).
- b. Al aumentar la temperatura del período de reacción o nucleación de 70 a 80°C (Serie 9 y 11) se obtiene un sólido con mayor grado de cristalinidad, y se acorta la duración del ciclo total, llegándose a un $X_c=0.90$, en un tiempo total del proceso de 100 minutos (Tablas 4.34 y 4.36 y Figura 4.9).
- c. La eliminación del período de nucleación, en el sentido de que tanto éste como el de cristalización se realizan simultánea o secuencialmente en una sola etapa, a la temperatura de 90°C (Serie 12), permite obtener un sólido con un mismo grado de cristalinidad que el obtenido en la Serie 11 ($X_c=0.90$) pero reduciendo el tiempo total del proceso a 90 minutos. (Tablas 4.36 y 4.37 y Figura 4.9). Estos resultados confirman los obtenidos en las mismas condiciones de reacción, pero utilizando una muestra de catalizador usado tratado térmicamente a 900°C, poniendo de manifiesto la gran influencia que la temperatura de operación tiene sobre el desarrollo de las etapas de nucleación y crecimiento cristalino.
- d. El pretratamiento térmico a 900°C aumenta la reactividad del sólido de partida. En efecto, si comparamos las curvas $X_c=f(t)$ para las series de experimentos 12 (Figura 4.9) y 6 (Figura 4.6) se observa que al someter la muestra de catalizador usado a un tratamiento térmico a 900°C (Temperatura superior a la aplicada durante el proceso de regeneración del catalizador) aumenta el grado de cristalinidad máximo obtenido y se reduce el tiempo total del proceso. Así en la Serie 6 (con catalizador tratado a 900°C) se obtiene un grado de cristalinidad máximo mayor ($X_c=0.93$) a un menor tiempo de reacción (80 minutos) que para el caso de la muestra sin pretratamiento térmico (Serie 12), la cual requiere de un tiempo de reacción de 90 minutos para alcanzar un valor del grado de cristalinidad

máximo ligeramente inferior ($X_c=0.90$). Caso de desarrollar el proceso a escala industrial, convendría hacer un estudio económico para ver cual de las dos posibilidades es mas rentable, dado que, en este último caso que se está estudiando, como se ha comentado anteriormente, se evita el consumo de energía que supone el pretratamiento térmico, así como el coste de la instalación necesaria para realizarlo.

4.3.1.4. Experimentos realizados con catalizador usado tratado térmicamente a 800°C

Tras el análisis de los resultados obtenidos en los experimentos efectuados partiendo de muestras de catalizador usado sin tratamiento térmico y con un pretratamiento a 900°C, se pensó que podía ser orientativo repetir las mismas series de experimentos pero partiendo de la materia prima precalentada, durante 30 minutos, a 800°C, para ver si aumentaba la reactividad del sólido de partida, respecto a la no precalentada.

Se realizó una sola serie de experimentos, partiendo de muestras de materia prima molturada durante una hora, vía húmeda con acetona, sometiéndola, después de secarla, a un ciclo térmico a una temperatura máxima de 800°C (Serie 13), durante 30 minutos.

Las condiciones de reacción, que fueron análogas a las de la Serie 12, se indican en la Tabla 4.38.

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en la Tabla 4.39 y se han representado en la Figura 4.10 junto con los obtenidos en la Serie 12. Como puede apreciarse, la curva $X_c=f(t)$ es prácticamente coincidente para ambas series de experimentos, lo cual demuestra que la reactividad del sólido no ha aumentado, por el pretratamiento térmico al que ha sido sometido, respecto a la observada con el catalizador tal como se evacúa de la refinería.

Tabla 4.38. Condiciones de operación para la serie de experimentos 13

T_r (°C)	t_r (min)	T_c (°C)
--	--	90

Tabla 4.39. Serie 13.

$t = t_r + t_c$ (min)	X_c
40	0
60	0.20
70	0.49
80	0.82
100	0.91
160	0.88

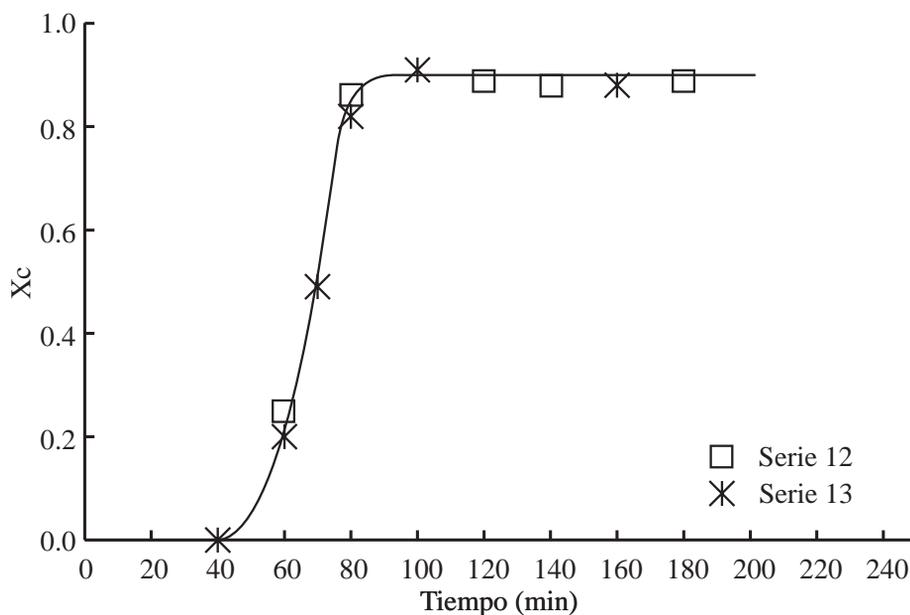


Figura 4.10. Grado de cristalinidad del sólido obtenido en función del tiempo total

4.3.2. Características del producto obtenido

4.3.2.1. Caracterización morfológica

A fin de que los cristales que se fotografiaran en el MEB, en cada serie de experimentos, fueran lo más representativos posibles del producto (zeolita 4A) obtenido, se tomaron solamente muestras del sólido resultante de los experimentos de cada serie que presentaban el máximo grado de cristalinidad.

En la Figura 4.12 se representa la fotografía del sólido final ($t=240$ min) obtenido en la Serie 1 (catalizador usado, tratado térmicamente a 900°C sin moler) ($X_c=0.88$). Se observan cristales cúbicos, de unos $2\ \mu\text{m}$ de arista, lo que está de acuerdo con las características descritas en la bibliografía para la zeolita A sódica, al indicar una estructura cúbica, con una longitud de la arista de la celda unidad de $12.32\ \text{Å}$. Estos cristales además han crecido sobre un gránulo de catalizador, de mayor tamaño, lo que se debe probablemente a que el sólido de partida utilizado en esta serie de experimentos fue catalizador sin molturar, con un 51% de las partículas con tamaño superior a $60\ \mu\text{m}$, que es mucho mayor que el de los cristales de zeolita 4A formados.

En las Figuras 4.13 a 4.15 se muestran las fotografías de los sólidos, con grado de cristalinidad de 0.94, correspondientes a las series de experimentos 2 ($t=200$ min), 4 ($t=210$ min) y 5 ($t=210$ min) respectivamente y en la Figura 4.16 la del sólido con grado de cristalinidad de 0.93, correspondiente a la serie de experimentos 6 ($t=80$ min). Como puede observarse, todos los cristales de zeolita A, obtenidos en las cuatro series de experimentos, presentan el mismo aspecto que los de una zeolita 4A, suministrada por Bayer bajo el nombre comercial Baylith T (Figura 4.11) y además, no se encuentran apelmazados sobre un gránulo de catalizador de mayor tamaño, como se observa en la Figura 4.12. Ello se debe, seguramente, a que en estas cuatro series de experimentos se partió de catalizador molturado, en cuya distribución granulométrica no había partículas de tamaño superior a $40\ \mu\text{m}$. Estas partículas, por su menor tamaño, deben haber sido atacadas previamente por la solución de NaOH, reduciendo aún más su tamaño y pueden haber servido o no de germen de crecimiento de los cristales de zeolita 4A.

Finalmente, en las Figuras 4.17 a 4.22 se presentan las fotografías del sólido final de las series de experimentos 8 ($X_c=0.94$), 9 ($X_c=0.81$), 10 a 12 ($X_c=0.90$) y 13 ($X_c=0.91$). Como puede apreciarse, los cristales de zeolita 4A obtenidos son también análogos a los de zeolita 4A pura (Figura 4.11), obteniéndose en todos los casos cristales cúbicos con un tamaño de arista de unos $2\ \mu\text{m}$.

Al tener estas dimensiones de las aristas pueden utilizarse, según la bibliografía [18][76], como materia prima para la preparación de detergentes (como captador de iones Ca^{2+}), ya que se considera, que los cristales de tamaño inferior a $10\ \mu\text{m}$ presentan buena dispersabilidad y poca tendencia a sedimentar, por lo que la suspensión acuosa que de ellos se obtiene es suficientemente estable.

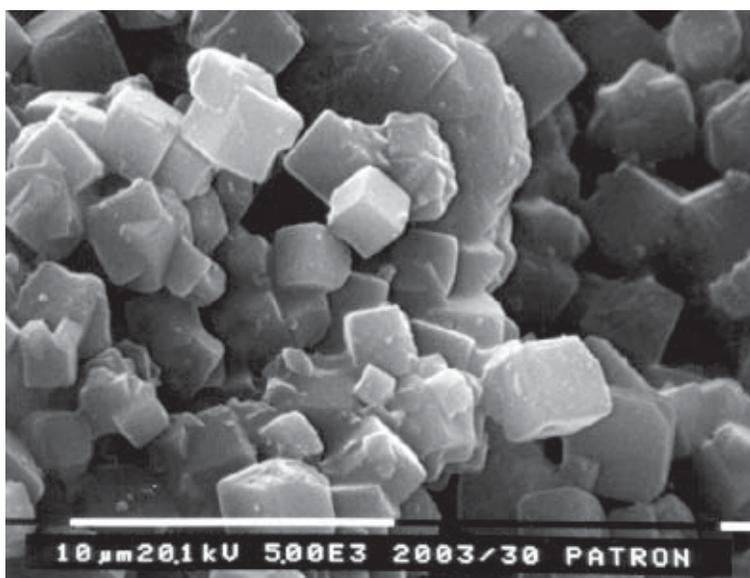


Figura 4.11. Fotografía de la zeolita 4A suministrada por Bayer.

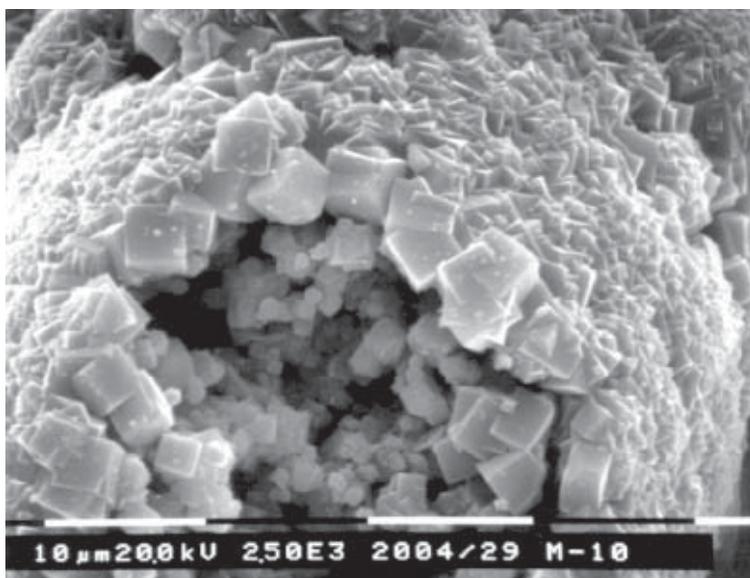


Figura 4.12. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 1.

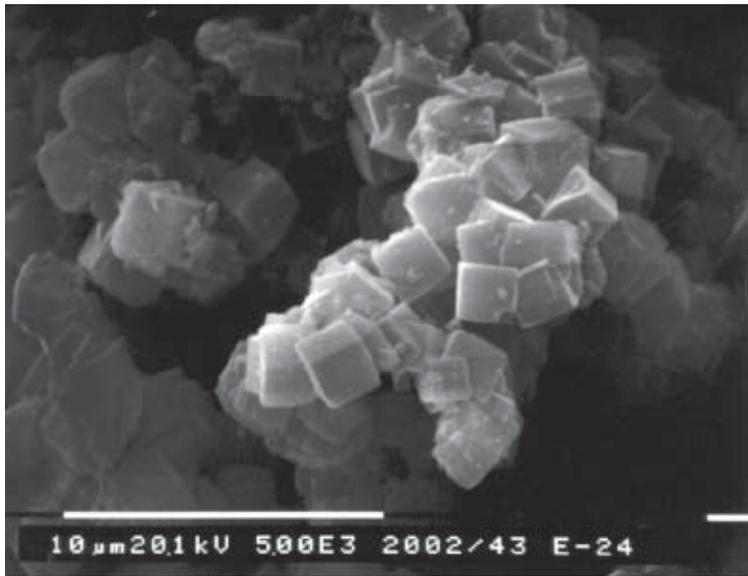


Figura 4.13. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 2.

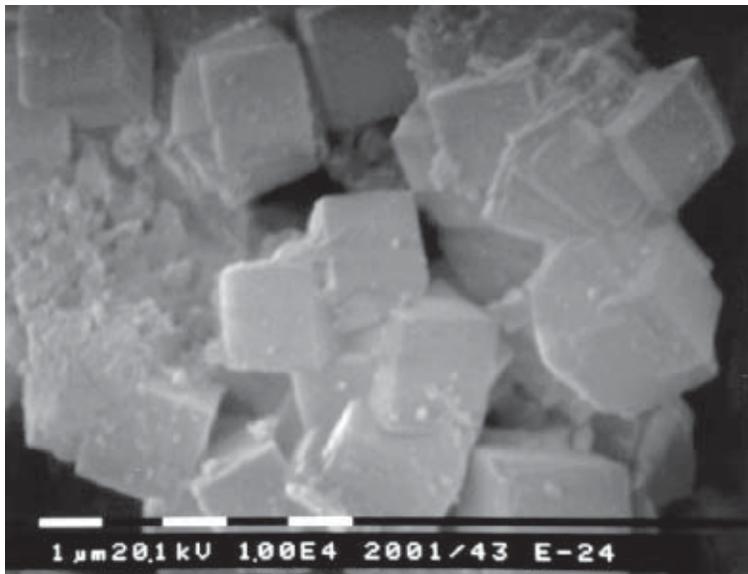


Figura 4.14. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 4.

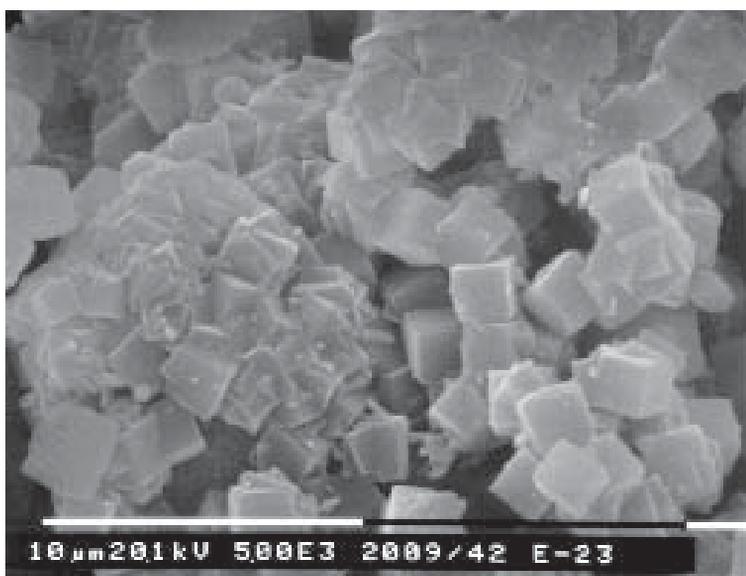


Figura 4.15. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 5.

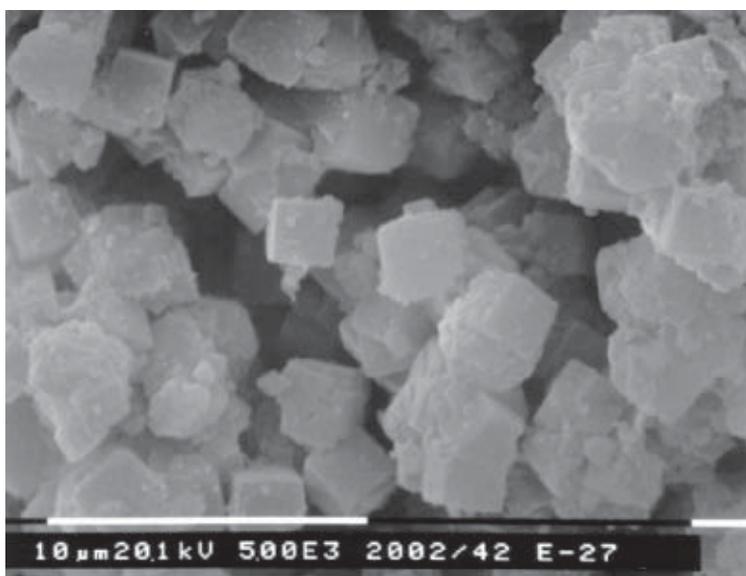


Figura 4.16. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 6.

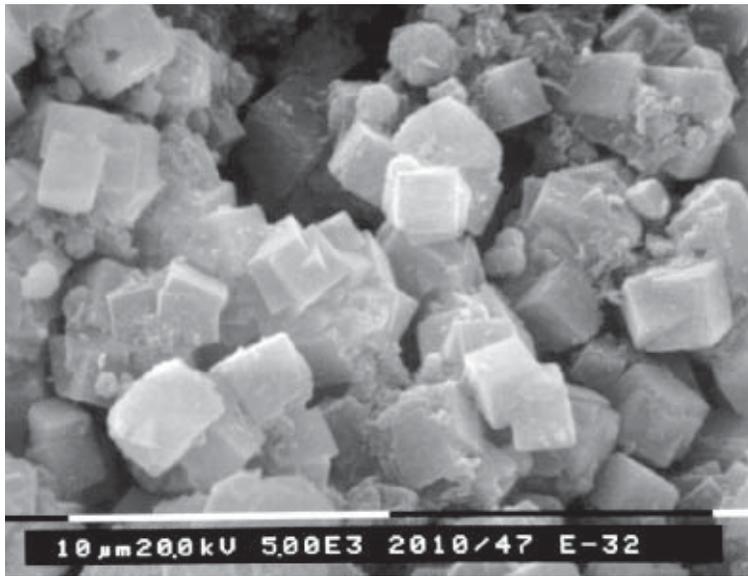


Figura 4.17. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 8.

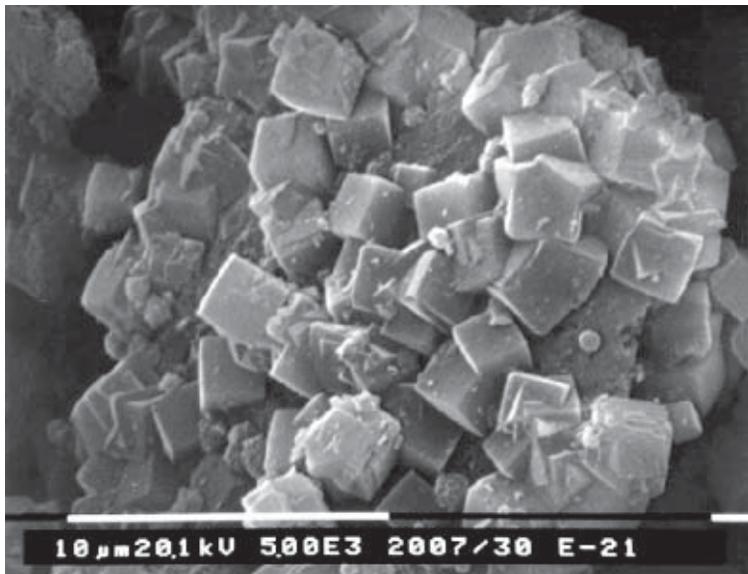


Figura 4.18. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 9.

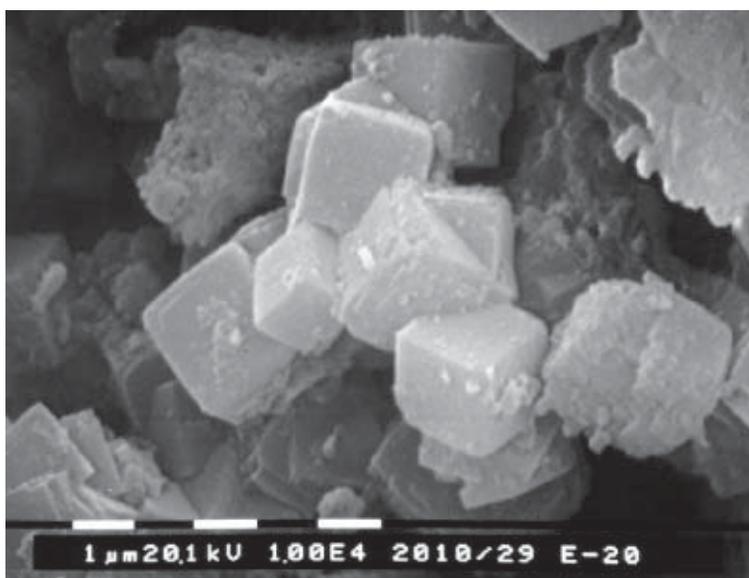


Figura 4.19. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 10.

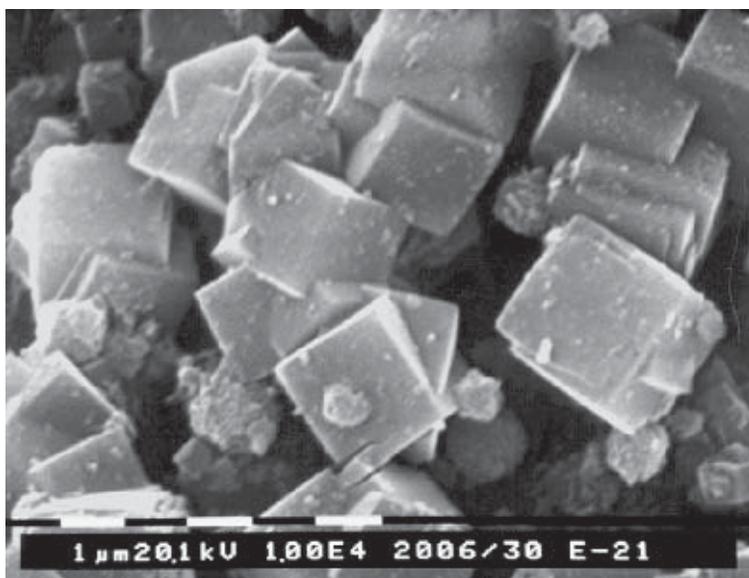


Figura 4.20. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 11.

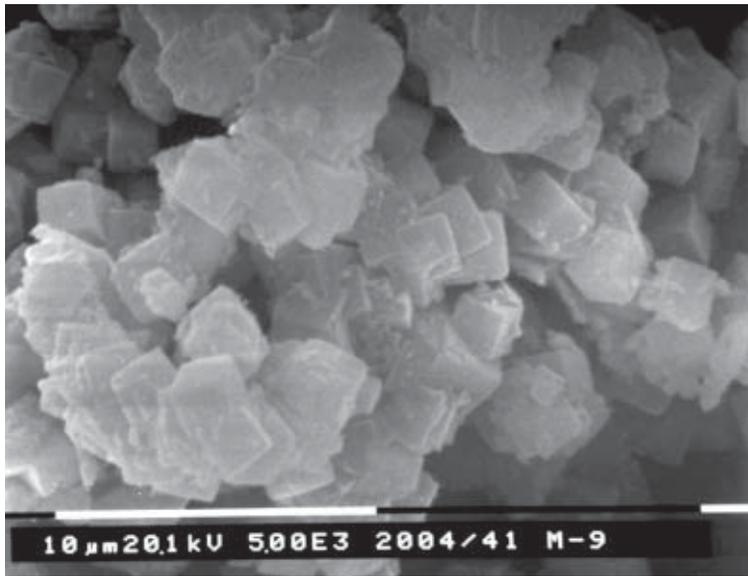


Figura 4.21. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 12.

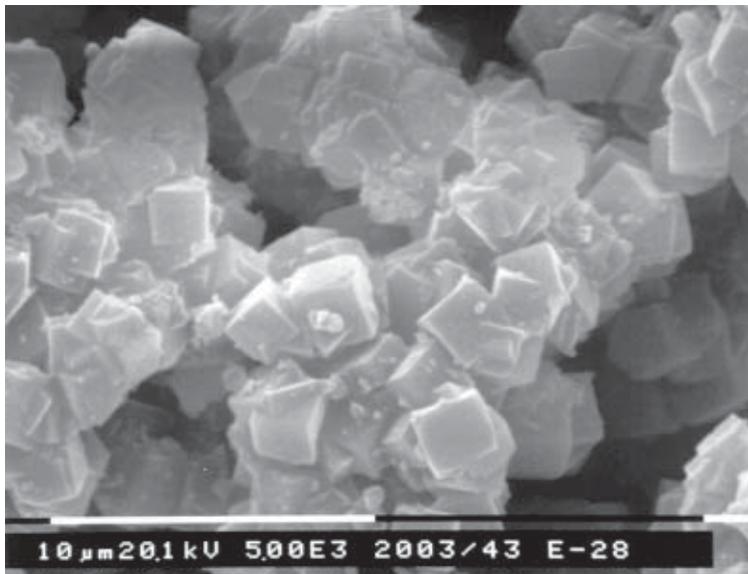


Figura 4.22. Fotografía del sólido obtenido en la Serie 13.

4.3.2.2. Capacidad de intercambio iónico

Se ha aplicado el método experimental descrito en la sección 3.2.5.2 para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de diferentes muestras, tanto de material de partida para la realización de los experimentos, como de zeolita 4A obtenidas. El propósito era utilizar dicha característica, de enorme interés en la estimación de algunas aplicaciones de la zeolita 4A ya descritas en la sección 2.4.4, como elemento comparativo adicional para confirmar la calidad del producto que se ha obtenido en esta investigación.

- i) *Capacidad de intercambio iónico de algunas materias primas empleadas en las diferentes series de experimentos y una zeolita 4A comercial.*

Se ha determinado la capacidad de intercambio de ión Ca^{2+} (utilizando 1 g. de sólido a la temperatura de 30°C) de algunas de las materias primas utilizadas en la síntesis de zeolita 4A: catalizador usado del F.C.C sin tratamiento térmico adicional y catalizador con tratamiento térmico a la temperatura máxima de 900°C . Los resultados obtenidos se han comparado con la capacidad de intercambio iónico que presentaba la zeolita 4A pura suministrada por Bayer.

En la Figura 4.23 se han representado las curvas de intercambio iónico correspondientes a las tres muestras citadas en el párrafo anterior. Se observa como la zeolita 4A de Bayer presenta una capacidad de intercambio iónico de $2 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g}$, mientras que las muestras de catalizador usado del F.C.C sin tratamiento térmico posterior ($0.092 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g}$) o con tratamiento térmico a la temperatura máxima de 900°C ($0.141 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g}$), practicamente no poseen capacidad de intercambio. Estos ensayos, se realizaron para comparar la capacidad de intercambio de la materia prima (catalizador usado) y del producto final de cualquier proceso de tratamiento en el que se obtuviera un elevado grado de cristalinidad de Zeolita 4A.

- ii) *Capacidad de intercambio iónico de los productos obtenidos en algunas de las series de experimentos realizadas*

Se ha determinado la capacidad de intercambio iónico (a las condiciones indicadas en el subapartado anterior) de los sólidos obtenidos en la series de experimentos 6 y 12, que presentaban, respectivamente, unos grados

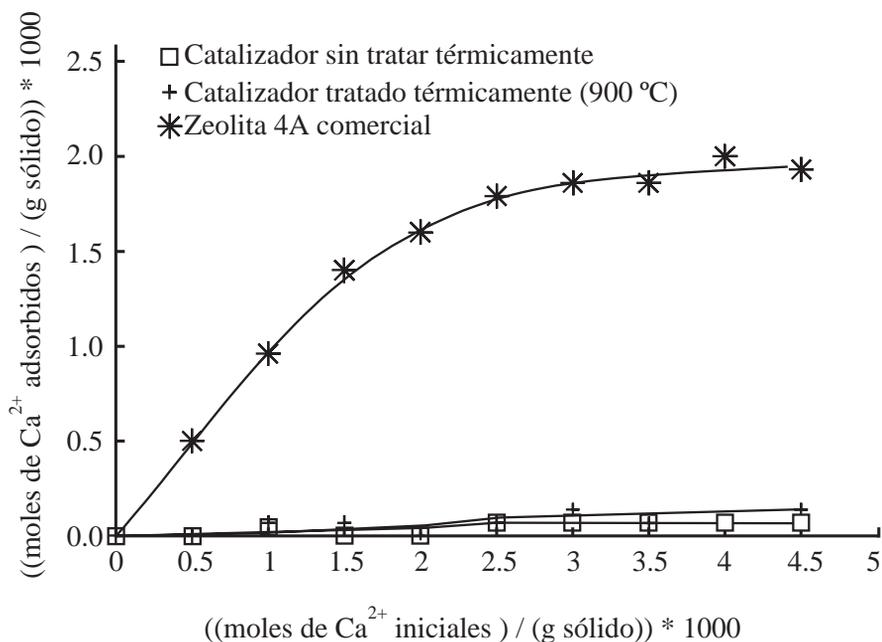


Figura 4.23. Curvas de intercambio iónico.

de cristalinidad de 0.93 y 0.90 y unos cristales morfológicamente casi idénticos al de los cristales de zeolita 4A pura de Bayer. En la Figura 4.24 se han representado los resultados de la capacidad de intercambio iónico obtenidos para ambos productos y para la zeolita 4A pura que se ha utilizado como patrón. Como puede apreciarse, todos los puntos se ajustan prácticamente a una misma curva de intercambio iónico, lo cual pone de manifiesto que la capacidad de intercambio iónico de la zeolita 4A obtenida, a partir del catalizador, tanto tratado térmicamente a 900°C como sin tratar, es equivalente a la de la zeolita 4A pura de Bayer. En todo caso conviene indicar, ante la posibilidad de utilizar esta última para aplicaciones que no dependan de su capacidad de intercambio iónico, que cuando se parte de catalizador tratado térmicamente, a la temperatura máxima de 900°C, la zeolita 4A obtenida es ligeramente más pura ($X_c=0.93$) que cuando el catalizador no se somete a tratamiento térmico previo ($X_c=0.90$).

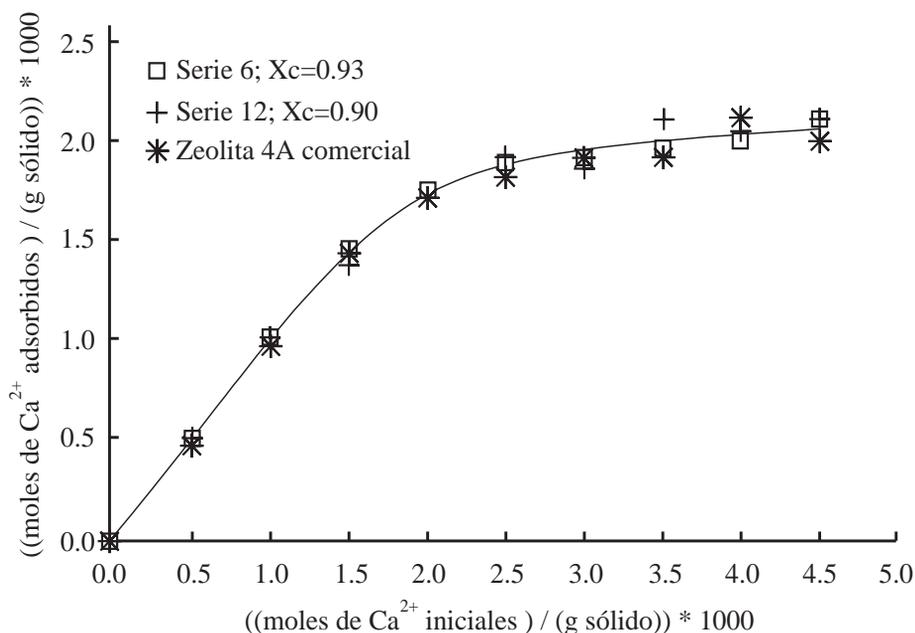


Figura 4.24. Curvas de intercambio iónico.

iii) Influencia de la temperatura sobre la capacidad de intercambio iónico.

La capacidad de intercambio de un determinado catión en una muestra sólida, para una misma concentración de especies aniónicas y catiónicas en disolución, depende de la temperatura. Con el fin de comprobar este comportamiento en una muestra de zeolita 4A, obtenida a partir de catalizador usado del F.C.C, se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre la capacidad de intercambio iónico del sólido obtenido en la Serie 6 ($X_c=0.93$). Se han realizado tres series de experimentos con 1 g. de sólido, a tres temperaturas diferentes: 30, 60 y 90°C.

En la Figura 4.25 se han representado las curvas de intercambio iónico obtenidas a las tres temperaturas indicadas. Como puede observarse, la capacidad de intercambio iónico del sólido aumenta con la temperatura, como cabía esperar, variando desde 2.047 mmol Ca²⁺/g (a 30°C) a 2.146 mmol Ca²⁺/g (a 60°C) y hasta 2.296 mmol Ca²⁺/g (a 90°C).

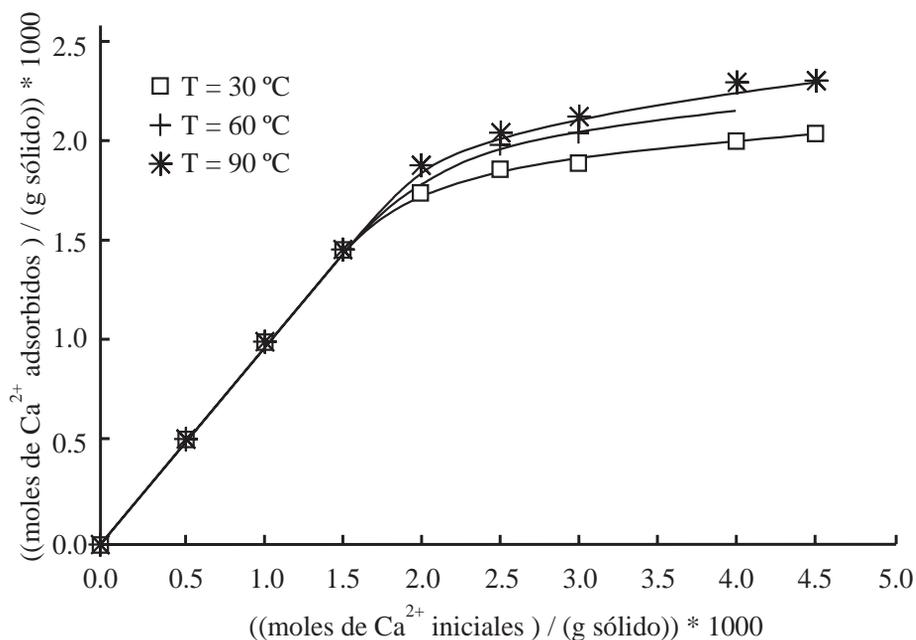


Figura 4.25. Influencia de la temperatura en el equilibrio de intercambio iónico.

4.3.2.3. Distribución de tamaño de partícula (DTP)

Las zeolitas utilizadas como aditivos en la formulación de detergentes comerciales deben tener una DTP adecuada, debido a que las partículas de tamaño reducido ($<1\mu\text{m}$), son retenidas por los tejidos durante la operación de lavado y las de mayor tamaño ($>10\mu\text{m}$) sedimentan en el agua de lavado [18][83][107].

En la Figura 4.26 se representa la DTP de la muestra de zeolita 4A obtenida en la serie de experimentos n° 6 ($X_c = 0.93$).

Con fines comparativos en la Figura 4.27 se ha representado la DTP correspondiente a la zeolita 4A suministrada por Bayer.

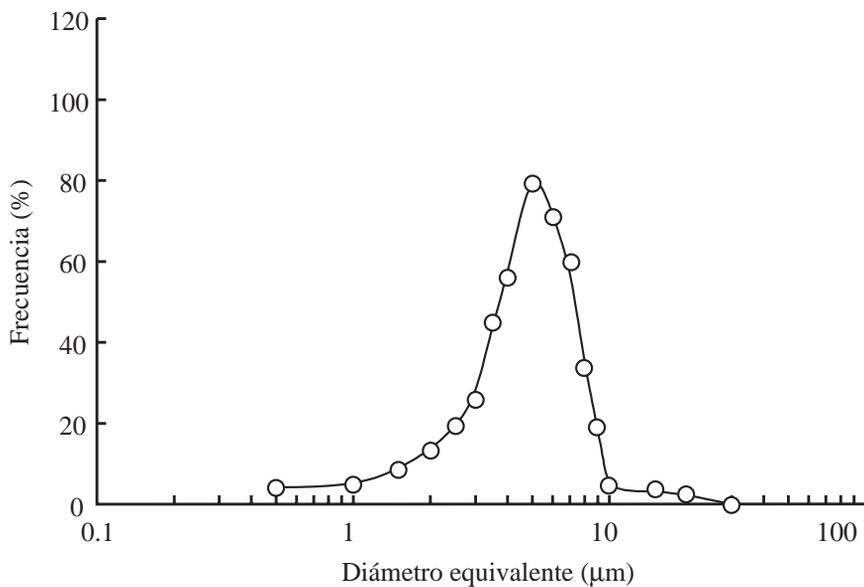


Figura 4.26. Distribución del tamaño de partícula de la Zeolita 4A obtenida en la serie de experimentos n° 6 ($X_c = 0.93$)

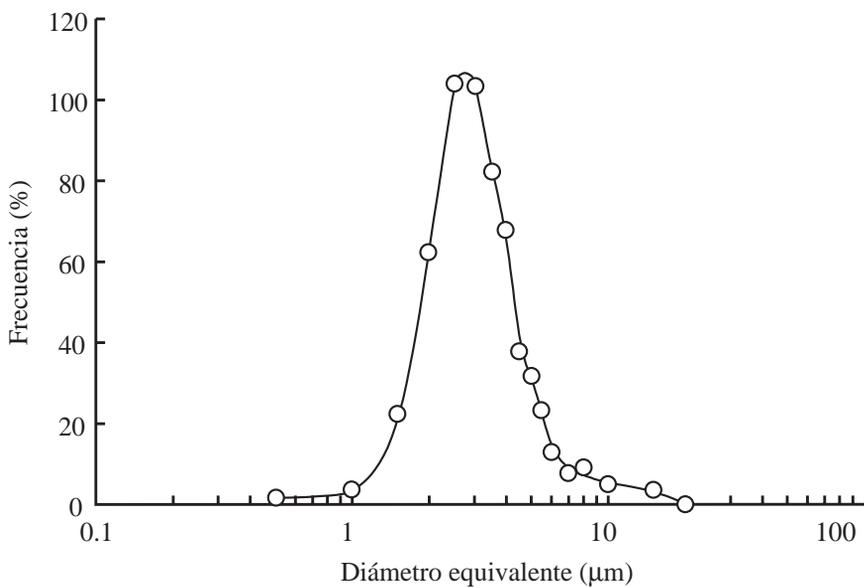


Figura 4.27. Distribución del tamaño de partícula de la Zeolita 4A comercial.

Como puede observarse, las diferencias entre ambas distribuciones son pequeñas, lo que permite afirmar que, el producto sintetizado a partir del catalizador usado de la unidad de F.C.C., puede adaptarse a las especificaciones exigidas en cuanto a tamaño de partícula, con vistas a su posible aplicación como secuestrante de Ca^{2+} y Mg^{2+} en la formulación de detergentes comerciales. En efecto, en ambos casos, el 90% de las partículas tienen un tamaño comprendido dentro del intervalo antes indicado ($1\mu\text{m} < d_c < 10\mu\text{m}$), con un máximo situado sobre $3\mu\text{m}$ en la zeolita comercial y sobre $5\mu\text{m}$ en la obtenida en este trabajo.

4.3.2.4. Blancura

La blancura de la zeolita debe ser lo más elevada posible, porque, si bien la zeolita coloreada no aporta desventajas para su uso en detergentes, el aspecto que éste presenta puede hacer pensar al usuario que es de calidad inferior. Si bien no se fija un valor mínimo del índice de blancura recomendable para la zeolita que se emplee en la fabricación de detergentes, (medido como índice de luminosidad Hunter L^*), es aconsejable que éste sea superior a 90 [18].

Se ha comparado la blancura (evaluada según la coordenada cromática L^*) de la muestra de zeolita 4A obtenida en la serie de experimentos nº 6 ($X_c=0.93$) y del producto comercial suministrado por Bayer (Tabla 4.40).

Como puede observarse, la blancura del producto comercial es ligeramente superior a la del obtenido en la serie de experimentos nº 6, aunque en este último caso, también se adapta a las recomendaciones en cuanto a grado de blancura (está en el límite inferior), para su uso como aditivo en detergentes comerciales.

Tabla 4.40

Muestra	L^*
Zeolita 4A de Bayer	94,74
Zeolita 4A obtenida (serie 6, $X_c=0.93$)	89,20

4.3.3 Estudio cinético

4.3.3.1 Consideraciones generales

En general, el diseño adecuado de un reactor depende del conocimiento que se tenga de los datos cinéticos. La búsqueda de una ecuación o ecuaciones de

velocidad representativas de un sistema en el que se desarrolla una o varias reacciones (paralelas y/o consecutivas), lleva implícito, en el mejor de los casos, la elección previa de un posible mecanismo o modelo conceptual del progreso de la reacción o reacciones. Basándose en este modelo, se puede obtener una o varias expresiones matemáticas (más o menos complejas) representativas de la velocidad global de la reacción o del conjunto de reacciones que tienen lugar simultáneamente, según el mecanismo o modelo elegido.

Si un modelo se aproxima suficientemente a la realidad, la expresión de la velocidad de reacción que a partir de él se deduzca puede describir la cinética correctamente.

Siempre que sea posible, es conveniente elegir un modelo cinético que, además de aproximarse lo más fielmente posible a la realidad, pueda tratarse sin excesiva complejidad matemática.

Al estudiar la influencia de las distintas variables de operación que influyen sobre el proceso de síntesis de Zeolita 4A, se ha observado que, para una determinada composición de reactantes de partida, el mecanismo de cristalización o formación de Zeolita 4A se desarrolla en dos etapas, una inicial o de nucleación, de corta duración y otra de crecimiento de los cristales formados en el primer período. La forma en S de las curvas $X_c=f(t)$ parece indicar el carácter autocatalítico del proceso. Resultados similares a los aquí obtenidos se han observado en la síntesis de zeolitas tanto de baja (X, Y) como de alta relación Si/Al (ZSM-5, ZSM-11) [79][81][96][103].

4.3.3.2 Modelo cinético elegido

A fin de disponer de ecuaciones representativas del proceso de síntesis de Zeolita 4A, a partir del material que se viene utilizando como materia prima en este trabajo, con la doble finalidad de utilizarlas para: a) comparar los resultados obtenidos a escala de laboratorio, con lo que mas tarde se obtuvieran a escala piloto (Apartado 4.3.4); b) diseñar un reactor industrial donde desarrollar el proceso a gran escala, se ensayó el modelo cinético propuesto por Costa y col. (Apartado 2.4.7.2). La aplicación del modelo elegido se realizó sobre la serie de experimentos nº 6, es decir, aquella que presentaba las condiciones óptimas para la síntesis de zeolita 4A (máximo grado de cristalinidad y tiempo total de reacción mas corto).

De acuerdo con la ecuación (2.23) deducida en el apartado (2.4.7.2), si se representan los resultados experimentales en la forma:

$$\ln \left[\frac{X_{cm} - X_c}{X_c} \right] = f(t)$$

debe obtenerse una línea recta de pendiente negativa y ordenada en el origen mayor que cero.

En la Figura 4.28 se ha representado los resultados obtenidos en la serie de experimentos n° 6 (Ver Tablas 4.30 y 4.41) tomando para X_{cm} el valor de 0.93. Como puede apreciarse, dichos resultados se ajustan a una línea recta de las características previstas, lo cual indica que el modelo elegido es adecuado para la finalidad indicada en el primer párrafo de este apartado.

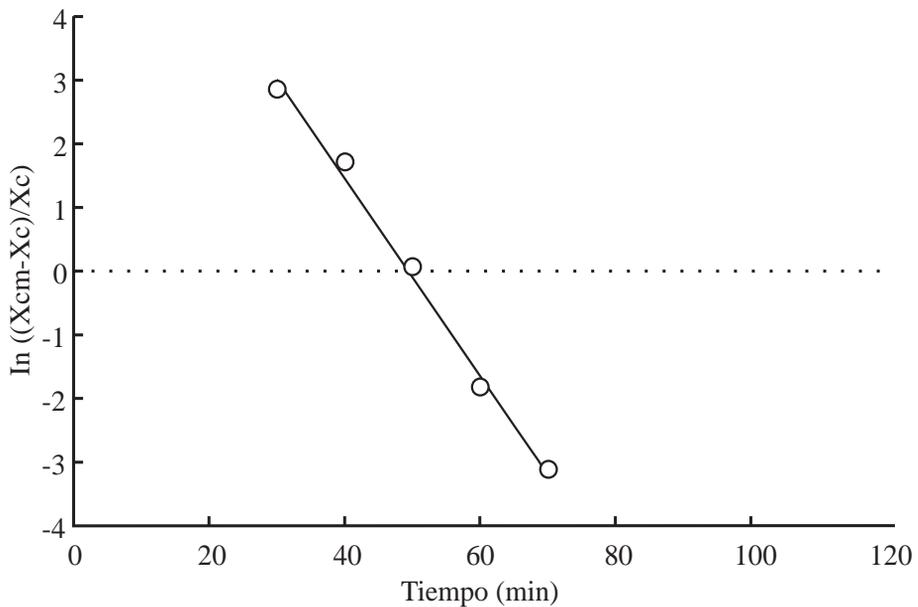


Figura 4.28. Adaptabilidad de los resultados experimentales a la ecuación (2.23).

Tabla 4.41. Valores de $(X_{cm} - X_c)/X_c$ para distintos tiempos de reacción (serie de experimentos n° 6).

t (min)	$(X_{cm} - X_c)/X_c$
30	17.600
40	5.643
50	1.066
60	0.162
70	0.045

Por regresión lineal se obtuvieron para A y B (ecuación 2.23) los valores que se detallan en la Tabla 4.42:

Tabla 4.42. Valores de A y B (ecuación 2.23) obtenidos para la serie de experimentos n° 6.

Serie de experimentos n°	A	B	r ²
6	2190	0.167	0.997

En la Figura 4.29 se ha representado, en la forma $X_c = f(t)$, los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación:

$$\ln \left[\frac{X_{cm} - X_c}{X_c} \right] = 7.692 - 0.155 \cdot t \quad (4.1)$$

Como puede observarse, el modelo seleccionado se adapta bastante bien a los resultados experimentales para todo el intervalo de valores de X_c considerado.

4.3.4. Obtención de Zeolita 4A en planta piloto

Con vistas a estudiar si el cambio de escala planteaba algún problema en la obtención de Zeolita 4A a partir del catalizador usado, que se viene utilizando como materia prima, se realizó una serie de experimentos en planta piloto en las condiciones de operación correspondientes a la serie de experimentos n° 6, que se resumen en la Tabla 4.43.

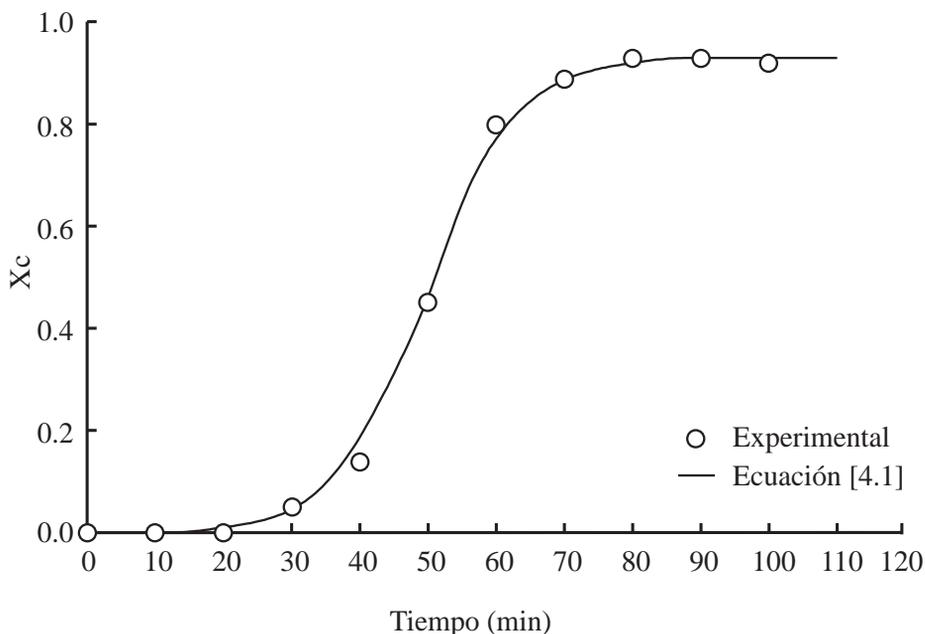


Figura 4.29. Comparación de los valores de X_c experimentales y los calculados a partir de la ecuación (4.1).

Tabla 4.43. Condiciones de operación utilizadas en la serie de experimentos realizada en planta piloto.

Tratamiento previo de la materia prima	Molturación en agua durante una hora y media a $dp < 40\mu\text{m}$ Tratamiento térmico: $T_r = 900^\circ\text{C}$ $t_r = 30 \text{ min}$
Síntesis	masa de materia prima: 4.06 kg $C_{\text{OH}} = 3.81 \text{ kmol/m}^3$ $V_{\text{agua}} = 32 \text{ litros}$ $T_r = T_c = 90^\circ\text{C}$ $t_r = 0$

Se operó con la máxima capacidad de agitación que permitía la instalación. A pesar de ello, no se tiene la seguridad de que el valor del módulo de Re , durante esta serie de experimentos, haya sido suficientemente alto como para que las condiciones dinámicas del reactor de la planta piloto fueran análogas a las del reactor utilizado a escala de laboratorio, ya que, en la instalación piloto, no era posible medir la velocidad de giro del agitador.

En la Figura 4.30 se han representado los resultados obtenidos en la forma $X_c = f(t)$ para la serie de experimentos en planta piloto y a efectos comparativos, con los correspondientes a la serie n° 6, antes descritos (Figura 4.6). Como puede apreciarse, la curva de variación de $X_c = f(t)$ para el experimento en planta piloto está ligeramente desplazada a tiempos mayores, respecto a la obtenida en el laboratorio (experimento n° 6). En cambio, el grado de cristalinidad máximo obtenido, así como la velocidad de cristalización (pendiente de la curva $X_c = f(t)$) en ambos casos, es muy similar.

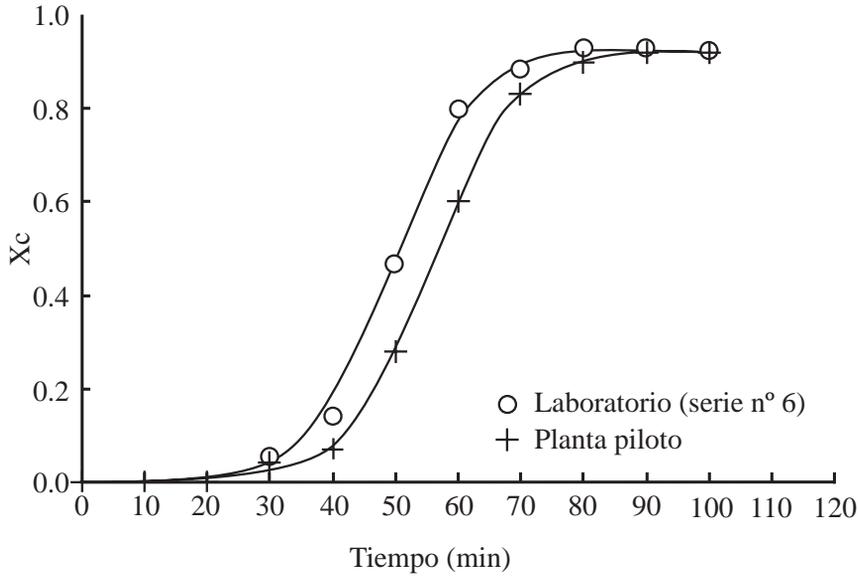


Figura 4.30. Variación de X_c con el tiempo.

Se han representado los resultados experimentales (Tabla 4.44) en la forma $\ln[(X_{cm} - X_c)/X_c] = f(t)$, de acuerdo con la ecuación (2.23) (apartado 2.4.7.2), tomando para X_{cm} el valor de 0.92. Como puede apreciarse en la Figura 4.31, dichos resultados, al igual que en el caso de la serie de experimentos n° 6, realizada a escala de laboratorio, se ajustan a una línea recta de pendiente negativa y ordenada en el origen mayor que cero.

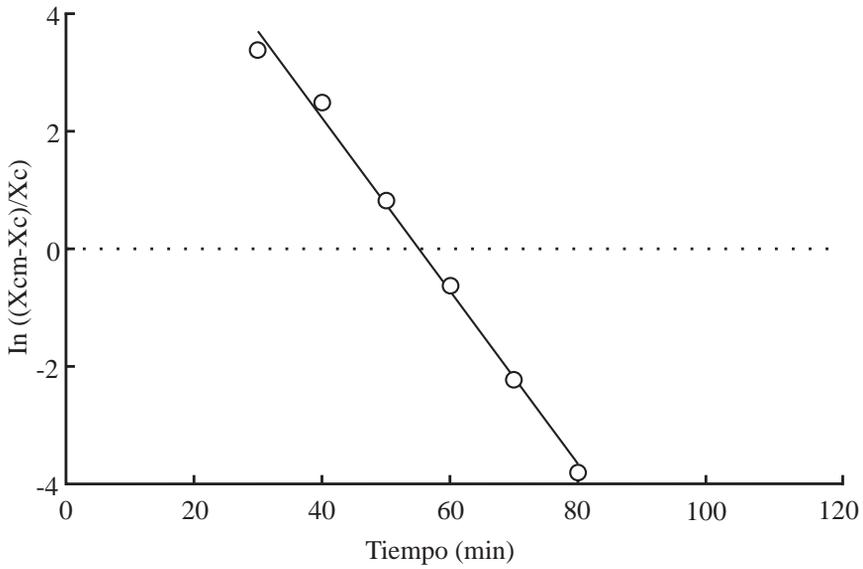


Figura 4.31. Adaptabilidad de los resultados de la planta piloto a la ecuación (2.23).

Tabla 4.44. Valores experimentales de X_c y calculados de $(X_{cm}-X_c)/X_c$ para distintos tiempos de reacción (serie de experimentos en planta piloto)

t (min)	X_c	$(X_{cm}-X_c)/X_c$
30	0.03	29.670
40	0.07	12.141
50	0.28	2.286
60	0.60	0.533
70	0.83	0.108
80	0.90	0.022
90	0.92	0

Por regresión lineal se obtuvieron para A y B (ecuación 2.23) los valores que se detallan en la Tabla 4.45.

Tabla 4.45. Valores de A y B (ecuación 2.23) obtenidos para la serie de experimentos en planta piloto

Serie de experimentos	A	B	r^2
Planta piloto	3351	0.160	0.997

En la Figura 4.32 se han representado, en la forma $X_c=f(t)$ los valores experimentales y los calculados mediante la ecuación:

$$\ln \left[\frac{X_{cm} - X_c}{X_c} \right] = 8.117 - 0.147 \cdot t \quad (4.2)$$

Como puede observarse, el modelo seleccionado se adapta bien a los resultados experimentales.

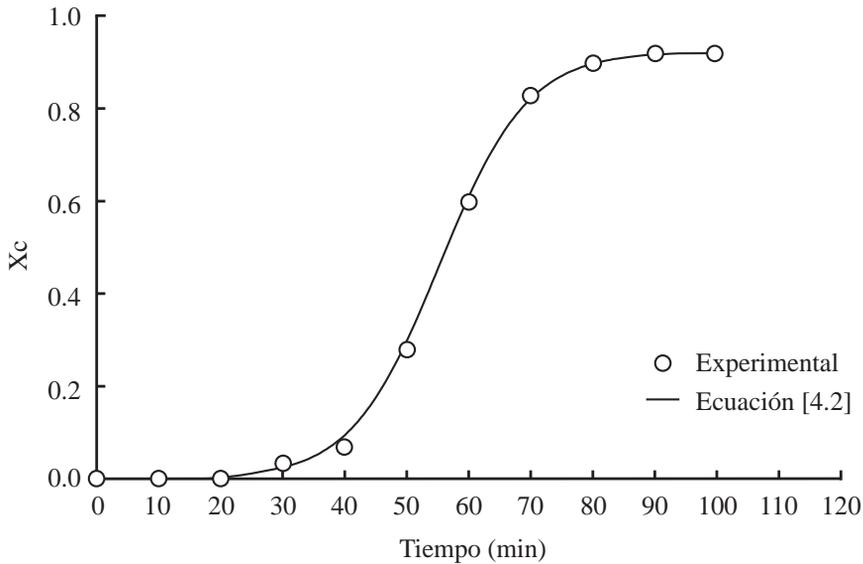


Figura 4.32. Comparación de los valores de X_c obtenidos en la planta piloto y los calculados a partir de la ecuación (4.2)

Al comparar los valores de A y B obtenidos en la serie de experimentos efectuados en planta piloto (Tabla 4.45) con los correspondientes a la serie nº 6, realizada en el laboratorio (Tabla 4.42) se observa que el valor de B es prácticamente el mismo, mientras que el del parámetro A es bastante mayor (aproximadamente un 30%) en la serie de experimentos a escala piloto. Ahora bien, dada la relación entre B y las variables que definen dicho parámetro (ecuación (2.19) y (2.8)):

$$B = \frac{k_2 \cdot K_1}{M_s} \cdot c_{OH}^n \cdot w$$

si se tiene en cuenta que los valores de w , c_{OH} y M_s , así como el valor de K_1 (al operar a la misma temperatura) fueron los mismos en los experimentos realizados en planta piloto y a escala de laboratorio (serie nº 6), se deduce que la

constante de velocidad k_2 tiene prácticamente el mismo valor en ambos casos, pues los valores de B fueron de 0.167 (escala de laboratorio) y 0.160 (escala piloto) respectivamente.

Dado que:

a. el parámetro A vale (ecuación (2.22)):

$$A = \frac{X_{cm} - X_c^0}{X_c^0} \cdot \exp(BX_{cm} \cdot t_0)$$

- b. en ambas series de experimentos se alcanzaron valores de X_{cm} similares
- c. los valores de X_c^0 se pueden considerar análogos (se partió de la misma materia prima); es evidente que las discrepancias existentes entre los valores de A se deben a diferencias en t_0 . Quizás ésta es la razón por la que, la curva de variación de X_c con t, correspondiente a la serie de experimentos en planta piloto, está desplazada hacia la derecha en relación a la curva de la serie de experimentos efectuada a escala de laboratorio (Figura 4.30).

Estas diferencias en el valor de t_0 pueden ser debidas a tres razones:

- a. que la similitud dinámica entre ambos no se cumpliera totalmente;
- b. que el margen de variación de temperatura en el reactor de laboratorio fuera menor, como consecuencia de que el dispositivo termostático que poseía era de mayor precisión ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) que el de planta piloto ($\pm 2^\circ\text{C}$);
- c. que la molienda de la materia prima empleada en los experimentos efectuados en planta piloto (90 minutos en agua) fuera menos efectiva que la que tuvo lugar para la preparación de la materia prima en la serie de experimentos n° 6 (60 minutos en acetona).

El reactor de la planta piloto utilizado era de 32 litros de capacidad, habiéndose obtenido una producción de 4.56 kg de Zeolita 4A por carga, con un tiempo total del proceso de 90 minutos. Las propiedades del producto obtenido (grado de cristalinidad, diámetro medio de partícula, capacidad de intercambio de iones calcio e índice de blancura) se detallan en la Tabla 4.46 y la distribución de tamaño de partícula en la Figura 4.33. A efectos comparativos, en estas mismas Tabla y Figura se recogen los valores de estas propiedades correspondientes al producto obtenido en la serie de experimentos n° 6 ($X_c = 0.93$, $t=80$ min.). Como

puede apreciarse, existe una gran similitud en los valores de las propiedades para ambos productos, lo que permite afirmar, al igual que se indicó en el caso de la Zeolita 4A obtenida en el laboratorio, la idoneidad del producto obtenido a escala piloto para su aplicación como aditivo en la formulación de detergentes comerciales.

Tabla 4.46. Propiedades del producto obtenido en planta piloto y en el laboratorio (serie n°6)

	X_c	\bar{d}_p (μm)	C_1 ($\text{mmol Ca}^{2+}/\text{g zeolita seca}$) _{30°C}	Indice de blancura L*
Planta piloto	0.92	5.0	2.035	88.80
Reactor de laboratorio (serie n°6)	0.93	5.2	2.047	89.20

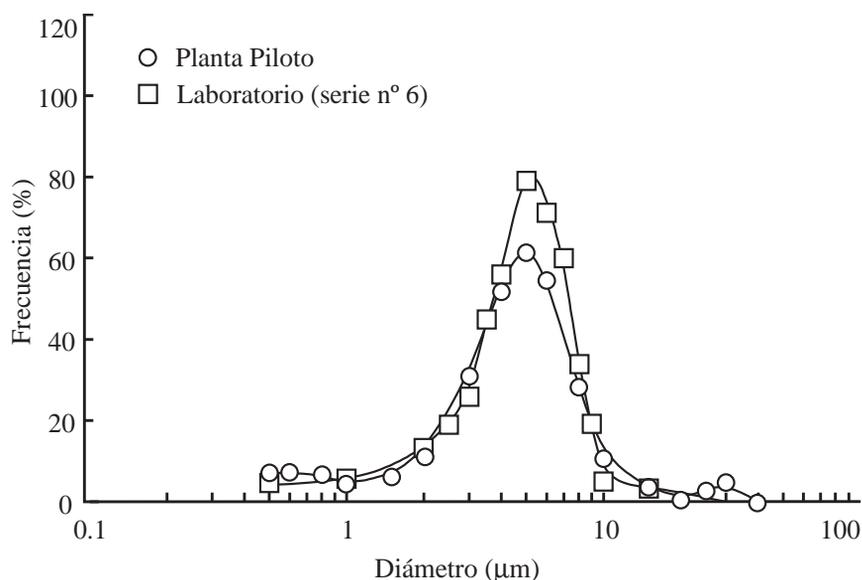


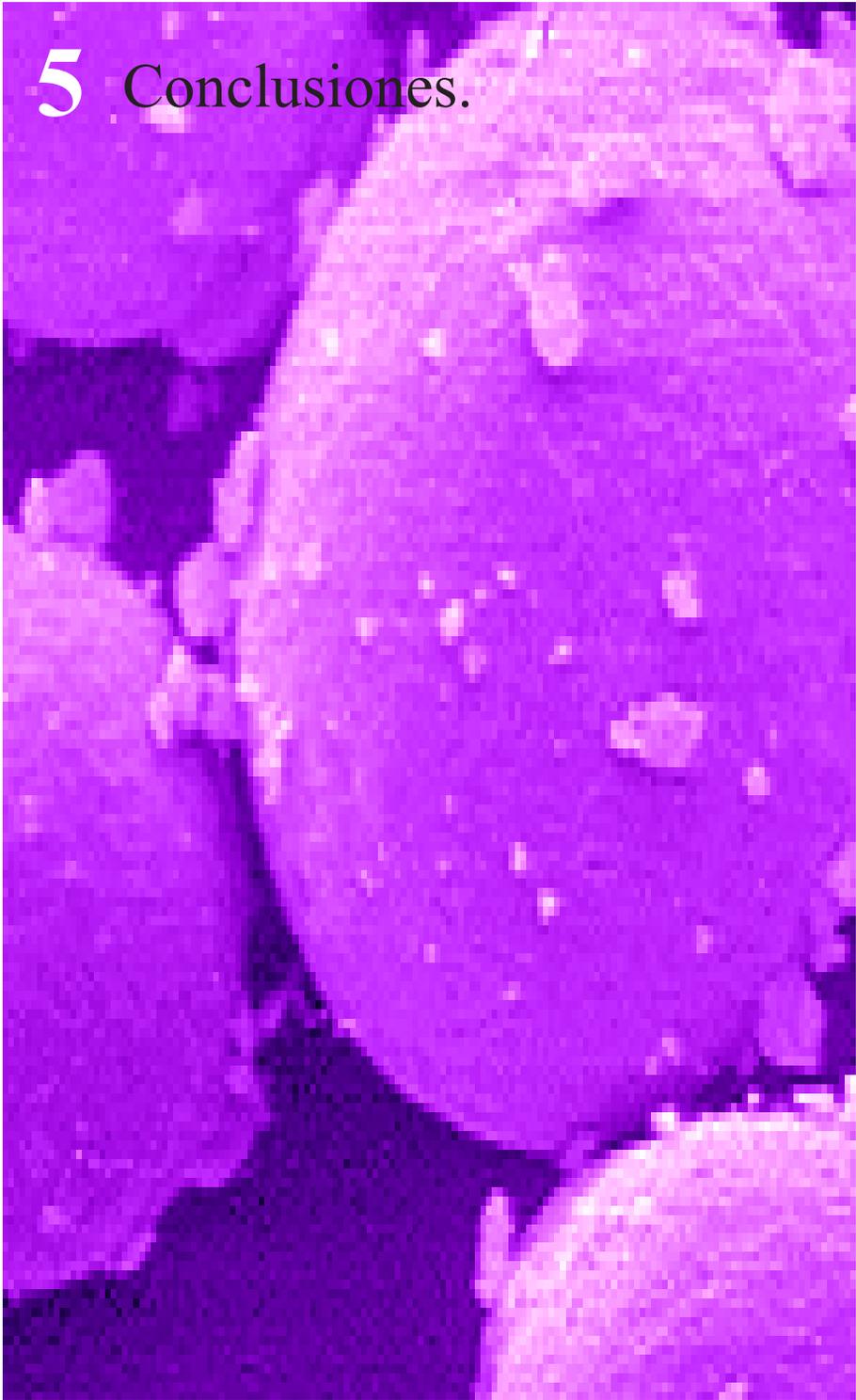
Figura 4.33. Distribución de tamaño de partícula del producto obtenido en planta piloto y en laboratorio (serie n° 6).

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la gran reproducibilidad alcanzada al cambiar de escala y por tanto, la validez del modelo cinético empleado para ambos casos (laboratorio y planta piloto). Ello hace suponer que sería así mismo válido para el diseño de reactores de gran tamaño, siempre que se mantengan las condiciones de similitud necesarias al cambiar de escala.

Finalmente se calculó el rendimiento del proceso ϕ_k expresado como at-kg de Si presentes en la Zeolita obtenida por cada at-kg de Si en la muestra inicial, ya que dicho elemento era el limitante del proceso (Apendice 7.1 y 7.2).

Los valores de ϕ_k obtenidos para los experimentos efectuados en planta piloto y en el laboratorio (serie n° 6 $X_c = 0.93$) han sido de 0.77 y 0.80 respectivamente, lo cual confirma la viabilidad del proceso de fabricación de Zeolita 4A a partir de catalizador usado de la unidad F.C.C. de refinerías, en las condiciones de operación deducidas a lo largo del presente estudio.

5 Conclusiones.



De los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo se han deducido las siguientes conclusiones:

1. La utilización del catalizador usado de la unidad de F.C.C (en adelante CUR) en lugar de caolín, como materia prima para la preparación de fritas cerámicas, no influye prácticamente sobre las propiedades finales de las fritas resultantes, ni sobre las de los vidriados obtenidos a partir de éstas. Las diferencias observadas en la mayoría de los valores de las propiedades de los vidriados obtenidos a partir de unas y otras fritas son inferiores al 5%.
2. La sustitución de cuarzo y alúmina por el CUR, en la preparación de la mezcla de materias primas utilizada industrialmente para la fabricación de un vidriado blanco brillante de pavimento cerámico, da lugar a una pérdida de brillo en el vidriado resultante, en el intervalo de temperaturas 1080-1120°C. Sin embargo, dadas las excelentes características estéticas del vidriado blanco mate obtenido, el resultado puede considerarse satisfactorio. Los vidriados obtenidos tienen una mayor resistencia al desgaste por abrasión y prácticamente la misma resistencia al ataque químico que aquellos obtenidos con la composición estándar.
3. Al sustituir caolín por CUR en la misma mezcla estándar de materias primas que en el caso anterior, no hay prácticamente ningún cambio en las características estéticas (brillo, opacidad, textura) o técnicas del vidriado resultante. Por otro lado, hay una ligera mejora en la resistencia al desgaste, mientras que la resistencia química, en lo que a tratamiento con ácido clorhídrico e hidróxido potásico se refiere, es ligeramente inferior, comparado con los resultados obtenidos para el vidriado estándar (V_{Bl}).
4. Las conclusiones descritas en los puntos 2 y 3 son perfectamente aplicables al caso de preparar la mezcla de materias primas, usada para la fabricación de un vidriado blanco brillante de pavimento cerámico, con una frita (habitualmente utilizada en la preparación de vidriados blancos brillantes para azulejos cerámicos) en la que se ha empleado a su vez CUR en su preparación, en sustitución del caolín. En efecto, la sustitución de la sílice y la alúmina, presentes en la mezcla de materias primas de partida, por CUR (en la proporción adecuada), provoca una disminución apreciable del brillo del vidriado resultante. No obstante, este vidriado es similar a los vidriados blancos mates utilizados usualmente para piezas de pavimento cerámico, por lo que la modificación realizada en la mezcla de materias primas puede considerarse satisfactoria. En lo referente a las

características técnicas del vidriado obtenido, no se aprecian apenas variaciones respecto a las características del vidriado preparado con la mezcla convencional (vidriado V_{BI}).

Por otro lado, la sustitución de caolín por CUR, en la mezcla de materias primas empleadas para obtener un vidriado blanco brillante de pavimento cerámico, utilizando, además, una frita en cuya composición también se ha introducido el mencionado catalizador, no produce variaciones en las propiedades estéticas y técnicas del vidriado resultante, excepto en lo que a la resistencia química se refiere, puesto que el vidriado preparado con la mezcla conteniendo catalizador es ligeramente más atacable por ácido clorhídrico e hidróxido potásico. Sin embargo, la clasificación A que se obtiene, es perfectamente aceptable para los vidriados que recubren piezas de pavimento cerámico, por lo que la sustitución efectuada puede considerarse, como en el apartado anterior, perfectamente factible.

De cuanto antecede se deduce que la introducción de CUR en lugar de caolín, como materia prima aportadora de silicio y aluminio, en la fabricación de fritas cerámicas o para sustituir al caolín o la mezcla sílice-alúmina en las materias primas que se emplean para la obtención de vidriados, constituyen nuevas posibilidades de aprovechar dicho residuo industrial que, actualmente, se utiliza como árido en la preparación de pavimento asfáltico o para la fabricación de cementos y bovedillas para la construcción.

5. Se ha obtenido productos sólidos de elevado grado de cristalinidad (hasta 0.94) en Zeolita 4A, tratando catalizador usado de unidades de F.C.C. (molido o sin moler, pretratado térmicamente a 900°C o sin pretratar) con una disolución concentrada de NaOH (3.81 kmol/m³) a 90°C, en un reactor discontinuo de mezcla completa.
6. Al comparar las fotografías obtenidas por MEB de los cristales del producto obtenido, en los experimentos en que se alcanzaban elevados grados de cristalinidad (del orden del 90-94%) con una fotografía de zeolita 4A pura, fabricada por Bayer, no se han encontrado diferencias significativas. En ambos casos se obtienen cristales cúbicos con un tamaño de arista de unos 2µm, lo cual confirma los resultados obtenidos por difracción de Rayos X, según los cuales, los cristales presentes en el producto de reacción son de zeolita 4A.

7. Partiendo de catalizador usado precalentado a 900°C, durante 30 minutos, molido previamente vía húmeda en presencia de acetona, se ha observado que:
 - 7.1. Al reducir el tamaño medio de partícula del sólido de partida (catalizador) aumenta la velocidad de cristalización y el grado de cristalinidad máximo en el sólido final.
 - 7.2. Al aumentar el tiempo de nucleación, se incrementa ligeramente el grado de cristalinidad final alcanzado.
 - 7.3. Al aumentar la temperatura del período de reacción o nucleación se obtiene prácticamente el mismo grado máximo de cristalinidad y se reduce el tiempo total de proceso.
 - 7.4. Al desarrollar el período de nucleación y cristalización, a 90°C, en una sola etapa, se obtiene un grado de cristalinidad máximo de 0.93, reduciéndose considerablemente la duración del ciclo total de formación de zeolita 4A.
8. Cuando los ensayos se realizan con CUR que no ha sido sometido a pretratamiento térmico a 900°C, se observa que disminuye un poco la velocidad de cristalización y que se reduce el grado de cristalinidad máximo hasta 0.90.
9. Cuando los experimentos se realizan con CUR precalentado a 800°C durante 30 minutos, no se observan variaciones respecto a los resultados obtenidos cuando se parte de dicho material, tal como se desaloja de la refinería (conclusión anterior).
10. Las condiciones de operación que resultaron más favorables para desarrollar el proceso estudiado, a escala de laboratorio, fueron las siguientes:
 - a. Material de partida: Catalizador molido, vía húmeda durante una hora con acetona o durante hora y media con agua y tratado térmicamente, durante 30 minutos, a la temperatura de 900°C.
 - b. Desarrollo de los periodos de nucleación y cristalización simultáneamente a 90°C, durante 80 minutos.

Operando a estas condiciones, se obtiene un producto sólido con un grado de cristalinidad de 0.93, es decir, un sólido que contiene un 93% de cristales de zeolita 4A y un 7% de material amorfo (no cristalino), probablemente inerte al tratamiento con la solución alcalina.

11. Para la interpretación de los resultados experimentales, se ha aplicado el modelo de «reacción autocatalítica» desarrollado por Costa y colaboradores, para la serie de experimentos nº 6, que se ha considerado la óptima entre las estudiadas. La ecuación integrada obtenida se ajusta bien a los resultados experimentales. En consecuencia, se dispone de un modelo cinético sencillo que permite predecir la fracción másica de Zeolita 4A presente en el sólido final, para cualquier tiempo total de reacción, a las condiciones óptimas de operación seleccionadas. Este modelo debe poder utilizarse a efectos de cambio de escala, a las mismas condiciones.
12. Las propiedades de la Zeolita 4A (DTP, blancura y capacidad de intercambio de iones Ca^{2+}) obtenida en el laboratorio a las condiciones de operación descritas en la conclusión nº 10, son similares a las de la Zeolita 4A, que con el nombre comercial de Baylith T, expende la empresa Bayer. En consecuencia, el producto obtenido reúne las características adecuadas para su empleo como aditivo en la fabricación de detergentes.
13. Se ha comparado la capacidad de intercambio iónico de los productos sólidos (con grado de cristalinidad entre 0.9 y 0.93), resultantes de dos series distintas de experimentos, en los que ambas etapas (nucleación y cristalización) se realizaron a las mismas condiciones de operación. En una de las series se partió de catalizador usado sin someterlo a pretratamiento térmico alguno y en la otra, se partió del mismo material, sometido a un pretratamiento térmico a 900°C , durante 30 minutos. Al comparar la capacidad de intercambio iónico de ambos productos, entre sí y con la de la zeolita 4A pura de Bayer, no se apreciaron diferencias significativas.

En consecuencia, con vistas a obtener industrialmente la zeolita 4A, a partir de la materia prima que se está estudiando, cabría la posibilidad de desarrollar el proceso partiendo de catalizador molido, sin pretratamiento térmico alguno ya que, en este caso, el producto sólido que se obtiene tiene un grado de cristalinidad del 90% y la misma capacidad de intercambio iónico que el producto que resulta cuando la materia prima se

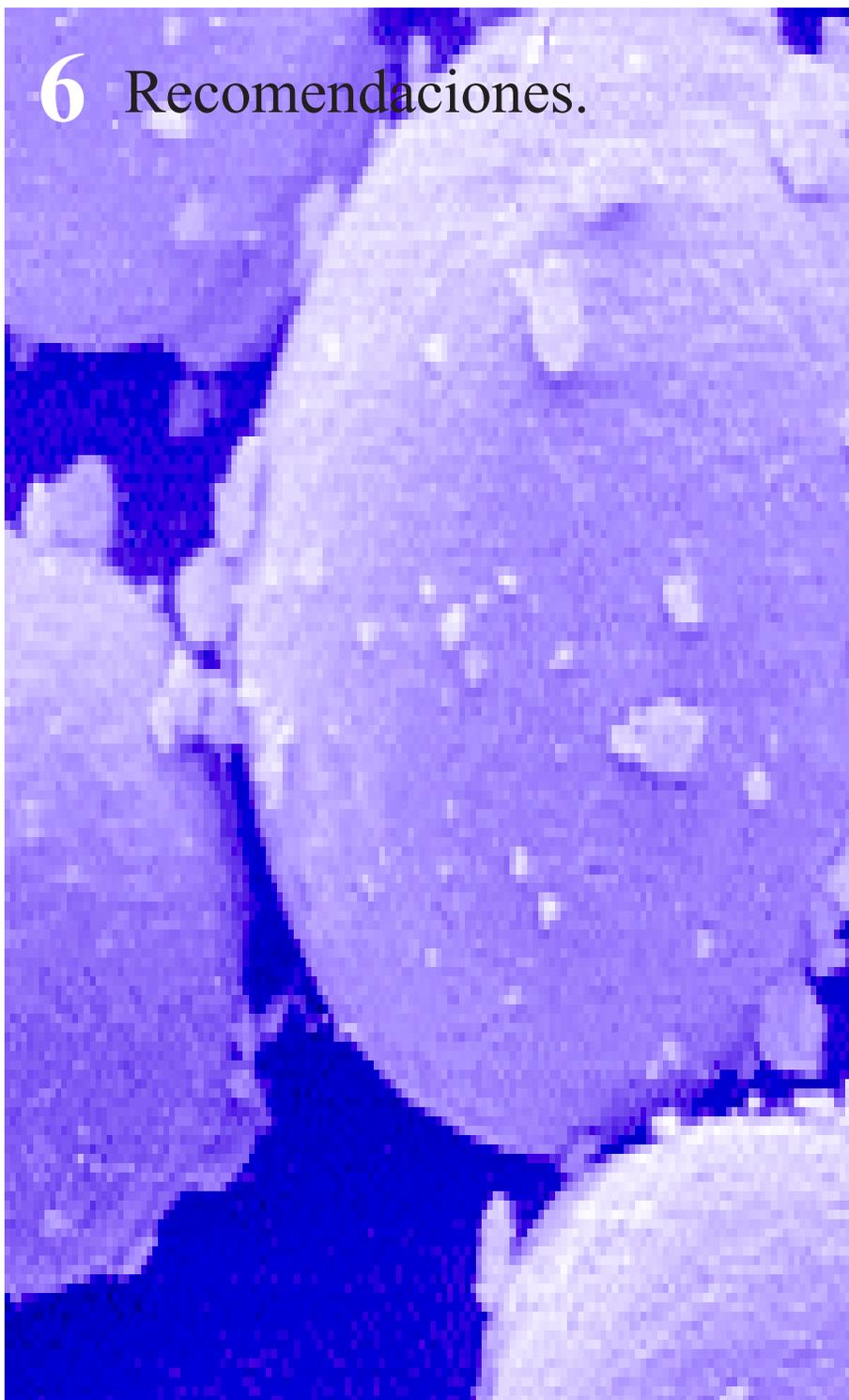
precalienta a 900°C. Al eliminar la etapa de pretratamiento térmico en una instalación industrial, se ahorra una considerable cantidad de energía y se evitan los costes de adquisición del equipo necesario y los de su mantenimiento, por lo que se abarataría el proceso. En todo caso, convendría hacer una evaluación económica para tomar una decisión definitiva.

14. Utilizando una instalación a escala piloto análoga a la empleada a escala de laboratorio, operando a las condiciones de la serie de experimentos nº 6 (Ver apartado 10 de estas conclusiones), se ha obtenido un producto sólido que contiene un 92% de Zeolita 4A, en peso.

Las propiedades del sólido obtenido en esta instalación (X_c , DTP, capacidad de intercambio de iones Ca^{2+} y blancura) son similares a las de la Zeolita 4A sintetizada en el laboratorio, presentando un índice de blancura un poco más bajo, un tamaño de aglomerado de cristales ligeramente más pequeño y una capacidad de intercambio iónico algo menor que el sólido óptimo obtenido a escala de laboratorio. Estos resultados podrían quizá mejorarse, desarrollando algunas series de experimentos en la instalación a escala piloto, modificando, de unos a otros, las condiciones de operación. Estos resultados hacen pensar que la materia prima estudiada puede utilizarse para fabricar zeolita 4A a escala industrial.

15. Los rendimientos obtenidos en el proceso, calculados como at-kg de Si presente en la zeolita obtenida/at-kg de Si presente en la materia prima de partida, correspondientes a las series de experimentos nº 6 y a la realizada en la planta piloto, fueron de 0.80 y 0.77 respectivamente, lo que indica que entre un 70-75% de la materia prima de partida se transformó en Zeolita 4A.

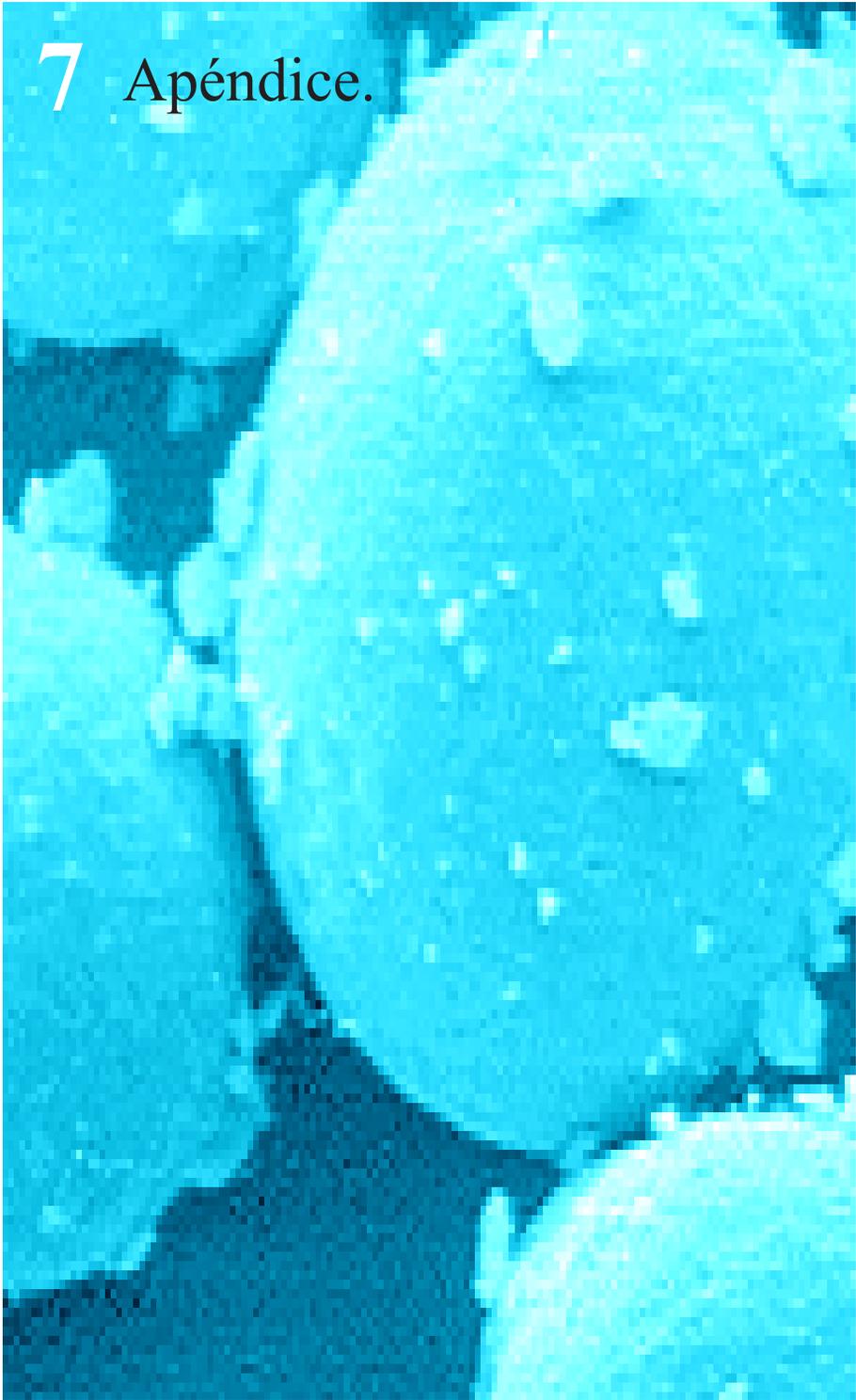
6 Recomendaciones.



El estudio de la posibilidad de aplicar el catalizador usado de la planta de FCC de Refinerías (CUR) como materia prima secundaria en la fabricación de fritas y esmaltes, se ha desarrollado sobre unos cuantos casos concretos. Ahora bien, parece lógico que pueda emplearse para la fabricación de otras fritas y vidriados que hoy día se utilizan, en los que el caolín o la mezcla sílice-alúmina de las materias primas pueden ser sustituidos por el CUR. Por tanto, siguiendo la metodología de trabajo descrita a lo largo de este estudio, se pueden hacer los ensayos pertinentes para comprobarlo en cada caso.

Dado que el objetivo inicial de este trabajo no era realizar un estudio cinético sobre la cristalización de Zeolita 4A, sino estudiar la posibilidad de obtener este producto, con calidad adecuada (alto grado de cristalinidad y blancura y distribución de tamaño de partícula adecuada) y puesto que para abordar el cambio de escala y diseñar los reactores industriales necesarios es conveniente tener mas información sobre la cinética del proceso, se recomienda completar el trabajo realizado en planta piloto y ensayar la posibilidad de obtener la zeolita 4A en dicha planta, operando el reactor de mezcla completa en régimen continuo y estacionario, a 90-95°C y con tiempos espaciales del orden de 80-90 min.

7 Apéndice.



7.1 DETERMINACIÓN DEL ELEMENTO LIMITANTE DEL PROCESO

Si se representa por :

A_j : óxido que describe la composición química de la muestra de sólido inicial ($j=1,2,\dots,S$)

E_k : elemento químico (excepto el oxígeno) de la muestra de sólido inicial ($k=1,2,\dots,T$)

w_{j0} : fracción másica del óxido A_j en el sólido inicial (kg A_j /kg sólido inicial)

ϵ_{kj} : at-kg del elemento E_k por kg de óxido A_j

se puede calcular el número total de at-kg de todos los elementos presentes (excepto el oxígeno) en un kg de la muestra de sólido inicial (N_0) y la fracción atómica del elemento E_k presente en dicha muestra (x_{ko}) mediante las siguientes expresiones

$$N_0 = \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^T w_{j0} \cdot \epsilon_{kj} \quad (7.1)$$

$$x_{ko} = \frac{\sum_{j=1}^S w_{j0} \cdot \epsilon_{kj}}{N_0} \quad (7.2)$$

Los óxidos que describen la composición química del sólido de partida (catalizador usado de la unidad de F.C.C.) y los elementos químicos presentes en dicha muestra (excepto el oxígeno), se pueden definir mediante la nomenclatura mostrada en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Nomenclatura seguida para la definición de los óxidos que describen la composición química del sólido inicial y elementos (excepto el oxígeno) presentes en dicho sólido

$A_1 = \text{SiO}_2$	$E_1 = \text{Si}$
$A_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	$E_2 = \text{Al}$
$A_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	$E_3 = \text{Fe}$
$A_4 = \text{CaO}$	$E_4 = \text{Ca}$
$A_5 = \text{MgO}$	$E_5 = \text{Mg}$
$A_6 = \text{Na}_2\text{O}$	$E_6 = \text{Na}$
$A_7 = \text{K}_2\text{O}$	$E_7 = \text{K}$
$A_8 = \text{TiO}_2$	$E_8 = \text{Ti}$
$A_9 = \text{NiO}$	$E_9 = \text{Ni}$
$A_{10} = \text{V}_2\text{O}_5$	$E_{10} = \text{V}$

A partir de las fórmulas de los óxidos y sus pesos moleculares, se puede calcular el valor de la variable ϵ_{kj} , anteriormente definida. Dichos valores se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Valores de la variable $\epsilon_{kj} = \left(\frac{\text{at-kg de } E_k}{\text{kg de } A_j} \right)$

A_j E_k	A_1 SiO_2	A_2 Al_2O_3	A_3 Fe_2O_3	A_4 CaO	A_5 MgO	A_6 Na_2O	A_7 K_2O	A_8 TiO_2	A_9 NiO	A_{10} V_2O_5
$E_1 = Si$	0.0167	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$E_2 = Al$	0	0.0196	0	0	0	0	0	0	0	0
$E_3 = Fe$	0	0	0.0125	0	0	0	0	0	0	0
$E_4 = Ca$	0	0	0	0.0179	0	0	0	0	0	0
$E_5 = Mg$	0	0	0	0	0.0248	0	0	0	0	0
$E_6 = Na$	0	0	0	0	0	0.0323	0	0	0	0
$E_7 = K$	0	0	0	0	0	0	0.0212	0	0	0
$E_8 = Ti$	0	0	0	0	0	0	0	0.0125	0	0
$E_9 = Ni$	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0134	0
$E_{10} = V$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0110

En la Tabla 7.3 se detallan los valores de w_{j_0} para cada uno de los óxidos que describen la composición química de la muestra de sólido inicial (Vease análisis químico del sólido de partida en el apartado 3.1.1).

Figura 7.3. Valores de w_{j_0} en el sólido inicial

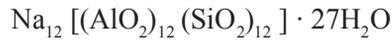
Óxido	w_{j_0} (kg A_j/kg de sólido inicial)
A ₁	0.4810
A ₂	0.4600
A ₃	0.0091
A ₄	0.0001
A ₅	0.0001
A ₆	0.0048
A ₇	0.0001
A ₈	0.0198
A ₉	0.0010
A ₁₀	0.0046

Teniendo en cuenta la información suministrada en las Tablas 7.1 a 7.3, el valor de N_0 calculado mediante la ecuación (7.1) es de $1.76 \cdot 10^{-2}$ (at·kg totales/kg sólido inicial) y los valores de x_{k_0} , calculados mediante la ecuación (7.2), se detallan en la Tabla 7.4

Tabla 7.4. Valores de x_{k_0} (excepto el oxígeno) de los elementos presentes en la muestra de sólido inicial

Elemento químico	x_{k_0} (at·kg E_k/at·kg totales)
E ₁	0.456
E ₂	0.513
E ₃	0.006
E ₄	<0.001
E ₅	<0.001
E ₆	0.009
E ₇	<0.001
E ₈	0.014
E ₉	0.001
E ₁₀	0.003

Por otro lado la fórmula empírica de la Zeolita 4A es



por lo que el elemento químico limitante debe ser Na, Si o Al. Dado que todos ellos se encuentran en una relación atómica 1:1:1 en la fórmula molecular de la Zeolita 4A, aquél que tenga el valor menor de x_{ko} será el limitante del proceso. En consecuencia y como puede observarse en la Tabla 7.4, el elemento limitante es el Si, si se tiene en cuenta que el Na se encuentra en exceso por la presencia de NaOH como reactivo.

7.2. CÁLCULO DEL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN

Si se representa por:

N_{ko} = at-kg del elemento limitante (Si) en el sólido inicial

N_{kz} = at-kg del elemento limitante (Si) en la zeolita obtenida

Podemos definir el rendimiento de la reacción, ϕ_k , como:

$$\phi_k = \frac{N_{kz}}{N_{ko}} \quad (7.3)$$

Teniendo en cuenta que en 1 kg de Zeolita hay $5.48 \cdot 10^{-3}$ at-kg de Si, a partir de la masa (kg) de cristales de Zeolita 4A formados (Z) se puede calcular el valor de N_{kz} mediante la expresión:

$$N_{kz} = Z \cdot 5.48 \cdot 10^{-3} \quad (7.4)$$

Así mismo, teniendo en cuenta que $\varepsilon_{11} = 0.0167 \left(\frac{\text{at - kg Si}}{\text{kg de SiO}_2} \right)$ y que $w_{10} = 0.4810 \left(\frac{\text{kg de SiO}_2}{\text{kg sólido inicial}} \right)$, el valor de N_{ko} vendrá dado por la expresión:

$$N_{ko} = S_o \cdot 0.4810 \cdot 0.0167 = S_o \cdot 8.03 \cdot 10^{-3} \quad (7.5)$$

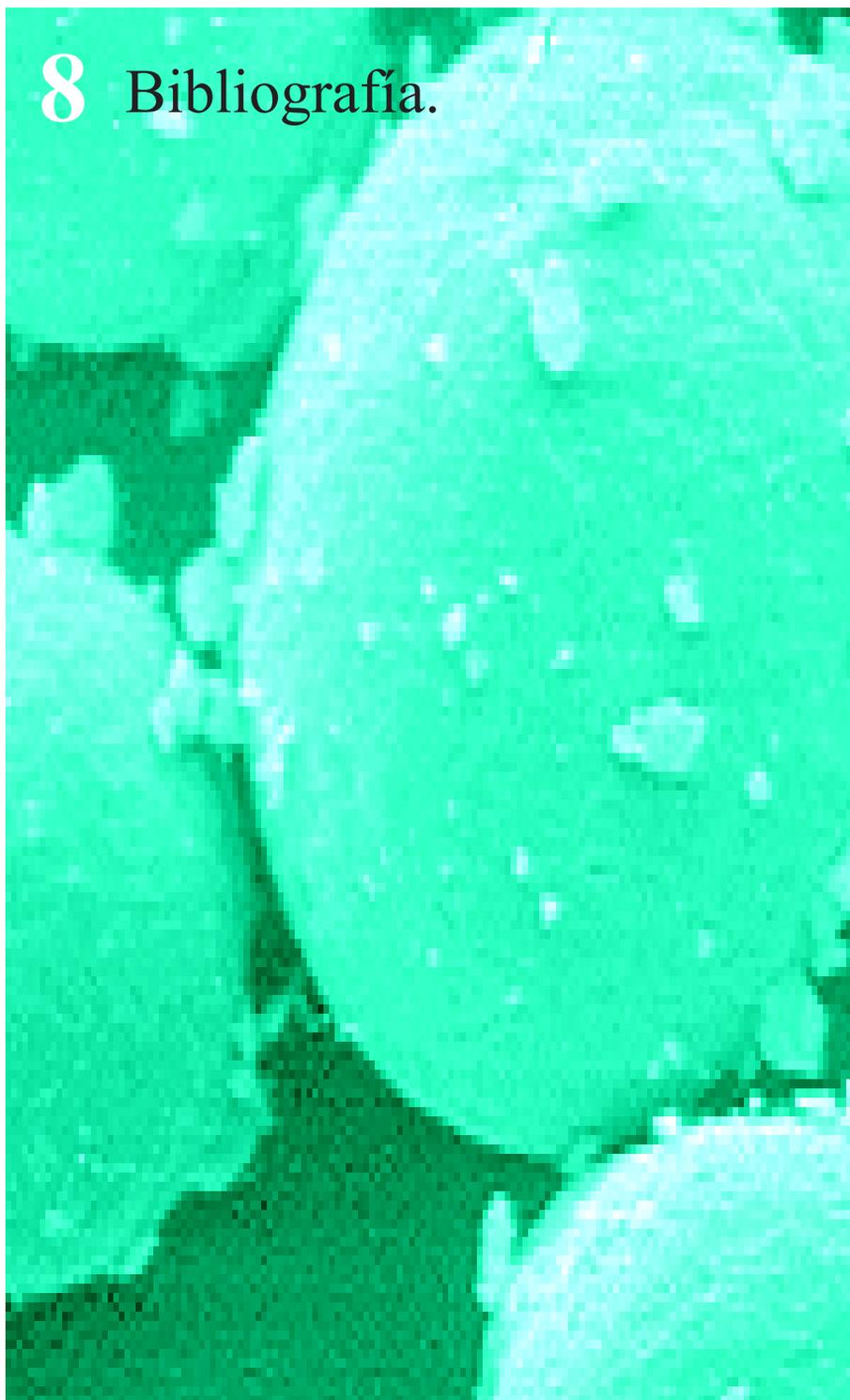
siendo S_o la masa (kg) de sólido inicial.

En la Tabla 7.5 se detallan los valores de S_o , Z, N_{ko} , N_{kz} y ϕ_k para los experimentos efectuados en la instalación de planta piloto y en el laboratorio (serie nº 6).

Tabla 7.5. Valores de S_o , Z , N_{ko} , N_{kz} y ϕ_k para las series de experimentos realizados en planta piloto y en el laboratorio (serie n° 6)

Experimento	S_o (kg sólido inicial)	Z (kg zeolita)	N_{ko} (at-kg Si)	N_{kz} (at-kg Si)	ϕ_k
Planta piloto	4.060	4.563	0.0326	0.0250	0.77
Laboratorio	0.254	0.297	0.0020	0.0016	0.80

8 Bibliografía.



- [1] SANZ, I. Tratamiento y gestión de residuos industriales. *Ing. Quím.*, 16(181), 101-104, 1984.
- [2] SANZ, I. El tratamiento de residuos industriales como sector de actividad industrial. *Ing. Quím.*, 18(207), 27-29, 1986.
- [3] GONZÁLEZ, I.; VILLENA, C.; FLORIDO, C. et al. Recuperación de residuos a través de bolsas de subproductos. *I Congreso Internacional de Química de la ANQUE*, Tenerife, 1990.
- [4] ESCUELA DE ORGANIZACIÓN INDUSTRIAL. Contaminación por residuos. *Módulo III del Curso de Ingeniería Ambiental*, Madrid, marzo, 1987.
- [5] LAESPADA, J. Tratamiento de residuos tóxicos y peligrosos (RTPs). Pasado, presente y futuro. *Ing. Quím.*, 23(262), 231-233, 1991.
- [6] PRICE, B. Hazardous waste management. New regulation and new technology. *Financial Times Business Information*, 1990.
- [7] VENDRELL, R. Plan director para la gestión de los residuos industriales de Cataluña. *Ing. Quím.*, 22(255), 113-119, 1990.
- [8] ELVIRA, J.L.; VAL MELUS, M.A. del. Los residuos sólidos y su aplicación en la construcción de carreteras. *Carreteras*, 3(2), 8-17, 1982.
- [9] BARCINA, M.A. Residuos urbanos e industriales en la construcción de carreteras. Un asfalto ecologista. *Revista del MOPU*, (321), 50-54, 1985.
- [10] PLAZA, L.M.; HERNÁNDEZ, A. Estudio de la producción científica sobre residuos sólidos y líquidos recogida en publicaciones españolas. *I Congreso Internacional de Química de la ANQUE*, Tenerife, 1990.
- [11] ANSOLA, J.M. Alternativas al vertido controlado de residuos. *Tecnología del Agua*, 59, 42-45, 1991.
- [12] FONT, R. et al. Fondo documental informatizado de tratamiento de residuos industriales. *I Congreso Internacional de Química de la ANQUE*, Tenerife, 1990.

- [13] TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; ELIASSEN, R. *Solid wastes: engineering principles and management issues*. New York: McGraw-Hill, 1977.
- [14] BALDASANO, J.M.; SERRAHIMA, F. El tratamiento de los residuos industriales mediante vertedero controlado. *Ing. Quím.*, 18(207), 63-70, 1986.
- [15] FEAL VEIRA, A. Incidencia en el medio atmosférico de la disposición final de residuos. *Ing. Quím.*, 20(231), 37-46, 1988.
- [16] TEMIÑO, J.; MANTECÓN, R.; REBOLLO, L.F. Consideraciones previas entorno a la implantación de depósitos de seguridad para vertido de residuos sólidos industriales. *Congreso Geológico de España*, Granada, 1988.
- [17] COSTA, E.; LUCAS, A. de; UGUINA, M.A. Síntesis de zeolita 4A a partir de caolines españoles. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fís. Natural., Madrid*, 79(1), 445-448, 1985.
- [18] COVIAN, I. *Síntesis de zeolita 13X para su uso en detergentes*. Madrid: Universidad Complutense, 1991 (Tesis doctoral).
- [19] COSTA, E.; LUCAS, A. de; UGUINA M.A. et al. Síntesis de zeolita 4A a partir de arcillas españolas y sus minerales. *Anal. Quím.*, 84, 366-373, 1988.
- [20] MELIÁ, C. La industria azulejera en la provincia de Castellón. *Bol. Soc. Castellonense de Cultura*, 3(47), 157-180, 1971.
- [21] Basic information on ceramic glazes. *Ind. Ceram.*, 782, 261-265, 1984.
- [22] ZARZYCKI, J. *Les verres et l'état vitreux*. Paris: Masson, 1982.
- [23] MARI, E.A. *Los vidrios: propiedades, tecnologías de fabricación y aplicaciones*. Buenos Aires: Américalee, 1982.
- [24] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.

- [25] SCHOLZE, H. *Glass: nature, structure and properties*. New York: Springer, 1991.
- [26] PARMELEE, C.W. *Ceramic glazes*. 3rd ed. Boston: Cahners Books, 1973.
- [27] TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. *Ceramics glaze technology*. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [28] SHAW, K. *Ceramic glazes*. Amsterdam: Elsevier, 1971.
- [29] SINGER, F.; GERMAN, W.L. *Vidriados cerámicos*. Barcelona: La Productora de Bórax, 1960.
- [30] LIMPENS, M.J.; BAAY, W. 35 years of glaze development. *Interceram*, 30(3), 192-196, 1981.
- [31] JACOBS, C.W.F. Opacifying crystalline phases present in zirconium-type glazes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 17(3), 216-220, 1954.
- [32] BOOTH, F.T.; PEEL, G.N. The principles of glaze opacification with zirconium silicate. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 58(9), 532-564, 1959.
- [33] APARISI, J.; NÚÑEZ, M.V.; MORENO, A., ORTS, M.J. Separación de fases en vidriados de monococción porosa. (I). *Técnica Cerámica*, 211, 129-137, 1993.
- [34] APARISI, J.; NÚÑEZ, M.V.; MORENO, A., ORTS, M.J. Separación de fases en vidriados de monococción porosa, y (II). *Técnica Cerámica*, 212, 210-215, 1993.
- [35] PROD'HOMME, L. Light scattering by phase-separated glasses. *Verres Réfract.*, 22(6), 604-613, 1968.
- [36] RINCÓN, J. *Separación de fases en vidrios: el sistema $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$* . Arganda del Rey (Madrid): Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1982.
- [37] AMORÓS, J.L.; NEGRE, F., MORENO, A.; ENRIQUE, J. Desarrollo de burbujas en esmaltes. I. Causas y determinación de su contenido en esmaltes cerámicos. *Técnica Cerámica*, 179, 658-667, 1989.

- [38] AMORÓS, J.L.; NEGRE, F., MORENO, A.; ENRIQUE, J. Desarrollo de burbujas en esmaltes. II. Influencia de la temperatura de cocción, composición y espesor de la capa de esmalte y de la granulometría de los aditivos. *Técnica Cerámica*, 180, 46-56, 1990.
- [39] AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acuerdo esmalte-soporte. I. Causas y factores de los que depende. *Técnica Cerámica*, 178, 582-592, 1989.
- [40] AMORÓS, J.L.; MORENO, A.; NEGRE, F., ORTS, M.J. Reacciones que se desarrollan entre el vidriado y el soporte cerámico durante la cocción rápida. *III Congreso Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractarios*, Buenos Aires, noviembre, 1988.
- [41] AMORÓS, J.L.; DÍAZ, L.; JIMÉNEZ, S.; SANZ, V. Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia en las propiedades de la suspensión. *II Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*. Castellón, marzo, 1992.
- [42] ENRIQUE, J.E.; NEGRE, F.; JOSÉ, M.J. Resistencia a la abrasión de superficies esmaltadas. *Técnica Cerámica*, 158, 505-510, 1987.
- [43] ENRIQUE, J.E.; NEGRE, F.; JOSÉ, M.J. Resistencia al ataque químico de superficies esmaltadas. *Técnica Cerámica*, 159, 574-580, 1987.
- [44] NEGRE, F. *Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas*. València: Universitat de València, 1989 (Tesis doctoral).
- [45] BARBA, A. *Oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas. Influencia de la estructura del sólido y de su contenido en materia orgánica y óxidos de hierro sobre la cinética del proceso*. València: Universitat de València, 1989 (Tesis doctoral).
- [46] MCMILLAN, P.W. *Glass-ceramics*. 2nd ed. London: Academic Press, 1979.
- [47] AMORÓS, J.L.; BRUNI, S. et al. Glass ceramic systems for super fast firing technologies. *Ind. ceramics*, 11(1), 7-10, 1991.

- [48] LEONELLI, C.; AMORÓS, J.L. et al. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MeO}$ glass ceramic systems for tile glaze applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 983-987, 1991.
- [49] BRECK, D.W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. Malabar (Florida): Krieger, 1984.
- [50] VAUGHAN, D.E.W. The synthesis and manufacture of zeolites. *Chem. eng. progr.*, 84, 25-31, 1988.
- [51] KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H.; MEIER, W.M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272, 437-438, 1978.
- [52] FLANIGEN, E.M.; BENNETT, J.M.; GROSE, R.W. et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, 271, 512, 1978.
- [53] REED, T.B.; BRECK, D.W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5972-5977, 1956.
- [54] BROUSSARD, L.; SHOEMAKER, D.P. The structures of synthetic molecular sieves. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1041-1051, 1960.
- [55] SAND, L.B.; MUMPTON, F.A. *Natural zeolites, occurrence, properties, use*. Oxford: Pergamon Press, 1978.
- [56] KIRK-OTHMER Encyclopedia of chemical technology, vol. 15. New York: Wiley-Interscience, 1981, p. 638.
- [57] FLANIGEN, E.M. Molecular sieve zeolite technology: the first twenty-five years. *NATO ASI Series*, E 80, 3-34, 1984.
- [58] LIEBAU, F. *Structural chemistry of silicates*. Berlin; Heidelberg: Springer, 1985.
- [59] FRAENKEL, D.; SHABTAI, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7074, 1977.
- [60] RABO, J.A. Zeolite chemistry and catalysis. *ACS monograph*, 171, Washington: American Chemical Society, 1976.
- [61] ANDERSON, R.A. *ACS Symposium series*, 40, 637, 1977.

- [62] KIMBERLIN, C.N.; GLADROW, E.M. U.S. Patent 2971903, 1961.
- [63] RABO, J.A.; PICKERT, P.E.; STAMIREN, D.N. *Actes del 2º Congr. Int. Catalyse*, Paris, 2, 2055, 1961.
- [64] RABO, J.A.; BOYLE, J.E. U.S. Patent 3130006, 1964.
- [65] RABO, J.A.; PICKERT, P.E.; BOYLE, J.E. U.S. Patent 3236762, 1966.
- [66] WEISZ, P.B.; FRILETTE, V.J. *J. Phys. Chem.*, 64, 382, 1960.
- [67] MILTON, R.M. Commercial development of molecular sieve technology. En: *Molecular sieves*. London: Society of Chemical Industry, 1968, p. 199-203.
- [68] WEISZ, P.B. *Chemtech*, 498, 1973.
- [69] VENUTO, P.B.; HABIB, E.T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 18, 1, 1978.
- [70] RABO, J.A.; BEZMAN, R.D.; POUTSMA, M.L. *Acta Phys. Chem.*, 24, 39, 1978.
- [71] SHERMAN, J.D. Adsorption and ion exchange separations. *AICHE Sym. ser.*, 74(179), 98, 1978.
- [72] BERTH, P.; JAKOBI, G.; SCHMADEL, E.; SCHWUGER, M.J.; KRAUCH, C.H. *Angew chem. int. ed.*, 14, 94, 1975.
- [73] PALADINE, M. Utilización de fosfonatos en detergentes en polvo para lavadora con bajo contenido en fósforo (1%). *Quím. ind.*, 36(6), 549-554, 1990.
- [74] ROLAND, E. Industrial production of zeolites. *Stud. surf. sci. catal.*, 46, 645-659, 1989.
- [75] CHEN, N.Y.; DEGNAN, T.F. Industrial catalytic applications of zeolites. *Chem. eng. progr.*, 84, 32-41, 1988.
- [76] DIETRICH, C.; LEONHARDT, W. *Tenside surfactants detergents*, 24, 32-41, 1988.

- [77] W.R. GRACE & CO. ELLIOTT, C.H. U.S. Patent, 4164551, 1979.
- [78] Noticiario químico. *Quím. ind.*, 36(4), 372, 1990.
- [79] COSTA, E. et al. Síntesis de zeolitas de sodio y de cationes orgánicos de amonio cuaternario. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fís. Natur., Madrid*, 73(1), 92-95, 1979.
- [80] COSTA, E.; SOTELO, J.L.; GUTIÉRREZ, M.L.; UGUINA, M.A. Síntesis de tamices moleculares. I. Zeolita A de sodio. Influencia de las distintas variables. *Anal. Quím.*, 75, 96-101, 1979.
- [81] DRAG, E.B.; MIECZNIKOWSKI, A.; ABO-LEMON, F.; RUTKOWSKI, M. Synthesis of A, X and Y zeolites from clay minerals. *Stud. surf. sci. catal.*, 24, 147-154, 1985.
- [82] STAMBOLIEV, C.; SCPOVA, N., BERGK, K.H.; PORSCH, M. Synthesis of zeolite A and P from natural and waste materials. *Stud. surf. sci. catal.*, 24, 155-160, 1985.
- [83] DONEWSKA, S.; TANESKI, J.; DASKALOVA, N. Synthesis of zeolite A from silicate raw materials and its application in formulation of detergents. *Stud. surf. sci. catal.*, 24, 579-585, 1985.
- [84] AIELLO, R.; SERSALE, R.; COLELLA, C. Molecular sieve zeolites. I. *Adv. Chem. Ser.*, 101, 1971.
- [85] UEDA, T.; SATO, K.; NAKAMARA, Y. U.S. Patent, 3353075, 1970.
- [86] UEDA, T.; SATO, K.; NAKAMARA, Y. U.S. Patent, 3674426, 1972.
- [87] MDIVNISVILI, O.M.; URIDIJA, I.L. USSR Patent, 500183, 1976.
- [88] KERR, G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. *J. Phys. Chem.*, 70, 1047-1050, 1966.
- [89] KERR, G.T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. IV. Factors affecting the formation of zeolites X and B. *J. Phys. Chem.*, 72, 1385-1386, 1968.

- [90] ZHDANOV, S.P. Some problems of zeolite crystallization. Molecular sieves. Society of Chemical Industry, London, 1968.
- [91] CIRIC, J. Kinetics of zeolita A crystallization. *J. Colloid Interface Sci.*, 28(2), 315-324, 1968.
- [92] SUBOTIC, B.; GRAOVAC, A. Kinetic analysis of autocatalytic nucleation during crystallization of zeolites. *Stud. surf. sci. catal.*, 24, 199-214, 1985.
- [93] KHATAMI, H.; FLANINGEN, E.M. Union Carbide Corporation, Unpublished results.
- [94] ZHDANOV, S.P.; EGOROVA, E.N. *Chemistry of zeolites*. Leningrad: Navka, 1968.
- [95] ZHDANOV, S.P.; SAMLEVICH, N.N.; EGOROVA, E.N. *Zeolites: their synthesis, properties and utilization*. Moscow; Leningrad: Navka, 1965, p. 129.
- [96] COSTA, E.; SOTELO, J.L.; GUTIÉRREZ, M.L.; UGUINA, M.A. Síntesis de tamices moleculares III. Zeolitas A y X de sodio. Estudio cinético. *Anal. Quím.*, 76, 282-288, 1980.
- [97] HAROLD, R.S.; HUNTER, R.W. *The measurement of appearance*, 2nd ed. New York: Wiley, 1987.
- [98] ASTM E 384-84. Standard test method for microhardness of materials.
- [99] NEGRE, F.; TOLEDO, J.; IBÁÑEZ, M.J.; MORENO, A. Determinación de la dureza de esmaltes de pavimentos cerámicos por el método de indentación. *Técnica cerámica*, 178, 644-657, 1989.
- [100] UNE 67 154 85 (EN 154) Baldosas cerámicas. Determinación de la resistencia a la abrasión. Baldosas vidriadas.
- [101] UNE 67 122 85 (EN 122) Baldosas cerámicas. Determinación de la resistencia química. Baldosas vidriadas.

- [102] ENRIQUE, J.E.; MONZÓ, M.; MARQUÉS DE LOS SANTOS, S. La difracción de rayos X aplicada a las materias primas cerámicas. *Cerámica información*, 43, 646-652, 1977.
- [103] COSTA, E.; GUTIÉRREZ, M.L.; UGUINA, M.A. Síntesis de tamices moleculares. II. Zeolitas X e Y de sodio. Influencia de las distintas variables. *Anal. Quím.*, 76, 276-281, 1980.
- [104] CHUNG, F.H.; SCOTT, R.W. A new approach to the determination of polymers by x-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 6, 225-230, 1973.
- [105] HELFFERICH, F. *Ion exchange*. New York: McGraw Hill, 1952.
- [106] UNE 77 040 83. Métodos de análisis de agua en vertidos industriales. Determinación de la dureza.
- [107] COSTA, E.; LUCAS, A. de; UGUINA, M.A.; RUIZ, J.C. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. *Ind. eng. chem. res.*, 27, 1291-1296, 1988.