

SINTESIS DE CEOLITAS A PARTIR DE ARCILLAS CAOLINICAS

Marfil S. A.¹ y P. J. Maiza²

1. Universidad Nacional del Sur. Becaria CIC.
2. Universidad Nacional del Sur. Investigador CONICET.

ABSTRACT

Synthesis experiments have been carried out in order to obtain zeolites from kaolinic clays.

The method consisted in a treatment of kaolins (either natural or thermally treated at 600 and 1000 °C), with sodium and potassium hydroxide at 80 °C.

The reaction products were studied by XRD. After 32 days with a NaOH solution 1 N, the natural and both heated kaolinites gave Zh zeolite (ASTM 16-612) as reaction product.

Besides, with the former it was also obtained a ZK zeolite (ASTM 18-1198) and with the 600 °C heated kaolinite a Na-A zeolite (ASTM 11-590).

In a second stage the synthesized zeolites were treated with a KOH solution 1 N for 32 days. Only the zeolite formed from natural kaolinite reacted giving a zeolite phase N.

With the KOH 1 N solution the 1000 °C heated kaolinite remained unchanged and the 600 °C heated one gave a zeolite phase N.

The natural kaolinite changed first (32 days) to a potassium chabacite (ASTM 12-194) and later (75 days) to a sodalite phase N (ASTM 23-1313).

In the second stage, with the NaOH 1 N solution only K-chabacite obtained from the natural kaolinite changed to a Na sodalite (ASTM 20-1070). Others remained unchanged.

INTRODUCCION

Aznar et al. (1985), sintetizaron ceolitas A y X a partir de caolines previamente calcinados (activados térmicamente) a 600 °C, tratados con hidróxidos alcalinos a 100 °C. Con las muestras naturales obtuvieron sólo un feldespatide hidratado (hidrosodalita).

En el presente trabajo se realizaron experiencias a 80 °C con caolinitas tanto naturales como tratadas térmicamente a 600 °C y a 1000 °C, con soluciones 1 N de NaOH y KOH, lográndose en todos los casos, la cristalización de diferentes tipos de ceolitas.

Se informa sobre los resultados de ensayos tendientes a establecer la posibilidad de obtener artificialmente ceolitas de diferentes tipos a partir de materiales arcillosos caolínicos de baja calidad, por ejemplo, de los minerales de baja alúmina y elevado hierro y titanio que se deshechan en las explotaciones mineras. Además se demostró que es posible controlar el tipo de ceolita formada, cambiar su composición y reactivarlas luego de determinado uso.

MATERIALES Y METODOS

Se trabajó con una muestra de caolinita pura identificada por DRX (Figura 1a), comparable con la ficha ASTM 14-164. El material fue molido hasta pasar tamiz N° 200. Una parte fue calcinado a 600 °C, otra a 1000 °C, durante 2 horas y el resto se utilizó sin tratar.

Se realizaron los análisis térmico diferenciales de la caolinita natural, calcinada a 600 °C y a 1000 °C. Los resultados se muestran en el termograma N° 1 a, b y c respectivamente, donde queda expuesta la influencia de la temperatura en la estructura cristalina.

En todas las experiencias se trabajó con un gramo de muestra y soluciones tanto de NaOH 1 N como de KOH 1 N en exceso.

Las muestras se colocaron en envases de polietileno y se llevaron a estufa a temperatura de 80 °C durante el tiempo de ensayo. La reacción fue estudiada periódicamente por DRX.

Se utilizó un difractómetro Rigaku Denki, geigerflex Dmax-IIIC con radiación de Cu K α y filtro de Ni. El material obtenido fue observado en el microscopio petrográfico y en el SEM.

RESULTADOS

1. La caolinita natural utilizada como material de partida, fue identificada por DRX. En la figura N° la se muestra el difractograma correspondiente.

1.1 Con soluciones de NaOH 1 N se obtuvieron los siguientes resultados:

A las 24 horas comienza a definirse una estructura semejante a la ceolita Na-A (ASTM 11-590), cúbica, según DRX sus constantes son semejantes a $a_0 = 18.32 \text{ \AA}$ y otra que se asemeja a la ceolita ZK (ASTM 18-1198), también cúbica, pero con $a_0 = 18.72 \text{ \AA}$, pobremente cristalizadas, quedando caolinita sin reaccionar.

A las 48 horas se tomaron nuevas muestras, obteniéndose un difractograma similar al anterior.

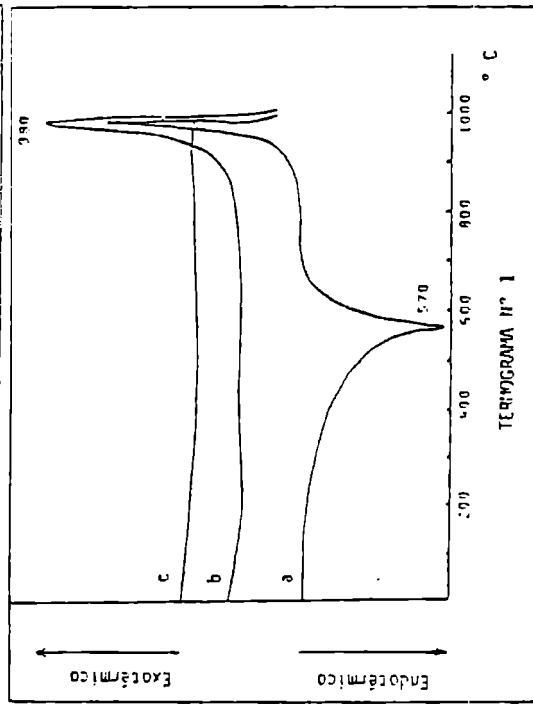
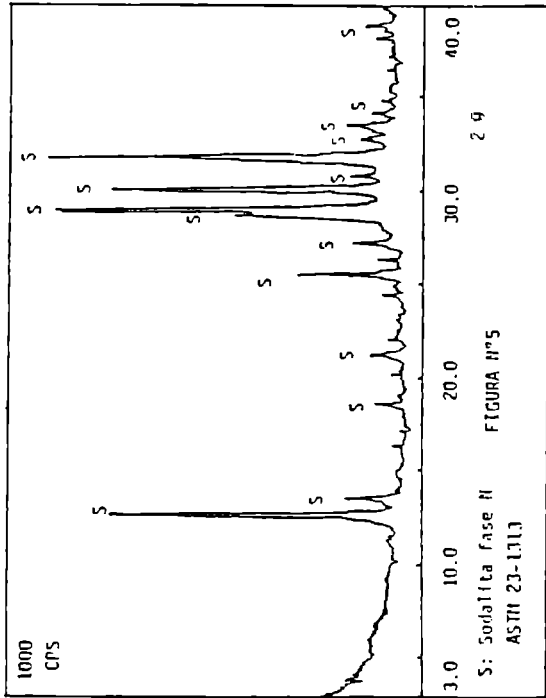
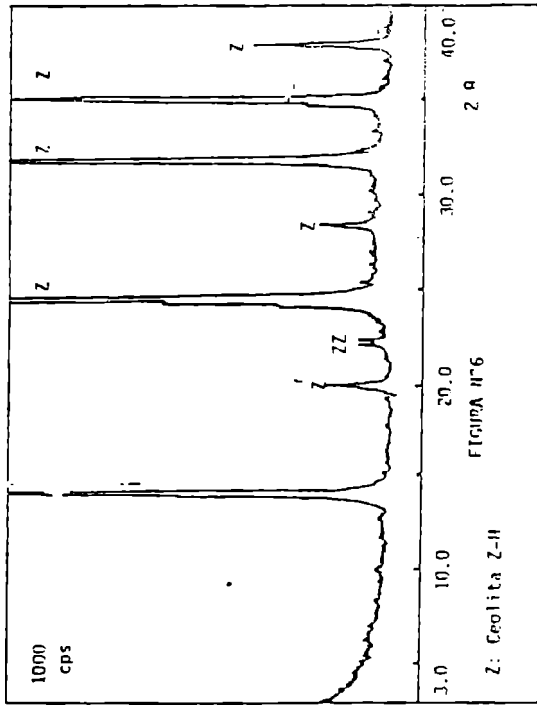
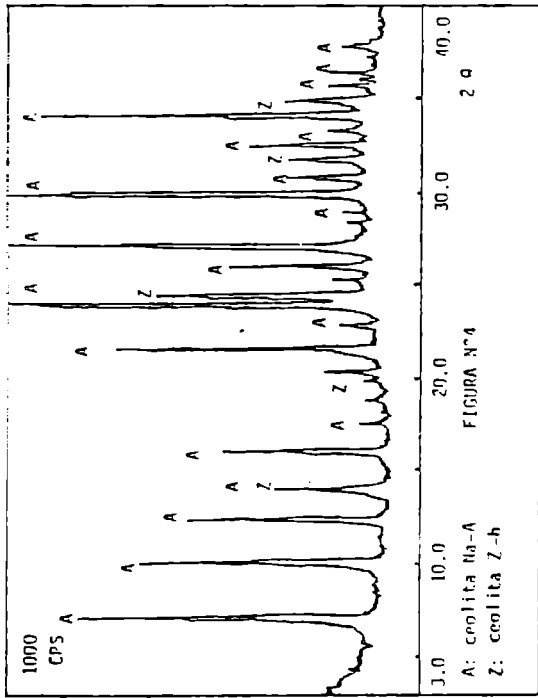
A los 4 días se observó un aumento en la intensidad de las reflexiones de las ceolitas formadas, disminuyendo la cantidad de caolinita residual.

A los 8 días aumenta la cristalinidad de las ceolitas y continua disminuyendo la cantidad de caolinita. Aparece además una estructura semejante a la ceolita Zh, (ASTM 16-612), cúbica, con $a_0 = 8.88 \text{ \AA}$.

A los 16 días desaparece la caolinita. Además de las ceolitas mencionadas, cristalizó mordenita (ASTM 31-1269).

A los 32 días se obtuvo un difractograma similar al anterior. (Cuadro I(a), Figura N° 2).

Con el propósito de determinar las variaciones en las especies formadas según la solución alcalina utilizada se colocaron las ceolitas de 32 días de edad con KOH 1 N, tratándolas en las mismas condiciones de temperatura y el mismo tiempo. Las ceolitas que se habían formado se transformaron en una ceolita (ASTM 23-1313, sintetizada por tratamiento de una sodalita fase N de Barrer (Na-X) con ClK). Es tetragonal con $a_0 = 9.83 \text{ \AA}$ y $c_0 = 13.10 \text{ \AA}$. Su composición es $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los resultados se muestran en el Cuadro II(d).



1.2 Con soluciones de KOH 1 N

Trabajando con caolinita natural con soluciones de KOH 1 N, no hubo reacción hasta los 16 días, sólo disminuyó la intensidad de las reflexiones de caolinita.

A los 32 días se formó una chabacita de potasio (ASTM 12-194), pobremente cristalizada, quedando muy poca caolinita sin reaccionar. (Figura N° 3a, Cuadro II(a)).

A los 75 días toda la-caolinita pasó a sodalita fase N, pobremente cristalizada. (ASTM 23-1313). (Figura N° 3b y Cuadro II(b)).

Al igual que en el caso 1.1 se colocó la ceolita formada a los 32 días con soluciones de NaOH 1 N en las mismas condiciones y durante el mismo tiempo. En este caso la chabacita de potasio pasó a una sodalita (ASTM 20-1070), cúbica con $a_0 = 8.878$ Å. Los resultados se muestran en el Cuadro I(d).

2. Se utilizó como material de partida caolinita tratada térmicamente a 600 °C. El material obtenido fue analizado por DRX (figura 1b), comprobándose la destrucción de la estructura cristalina de la caolinita.

2.1 Con soluciones de NaOH 1 N

A las 48 horas no reaccionó. A los 4 días se formó una ceolita Na-A, (ASTM 11-590) muy bien cristalizada.

Hasta los 16 días no hubo variación en los diagramas obtenidos, sólo se observó un aumento en la intensidad de las reflexiones. Desapareció el material original.

A los 32 días se formó además una ceolita Zh pobremente cristalizada (ASTM 16-612). (Figura N° 4 y Cuadro I(b)).

Este último material se colocó con soluciones de KOH 1 N durante 32 días sin producirse modificaciones en el producto obtenido.

2.2 Con soluciones de KOH 1 N

No hubo reacción hasta los 16 días.

A los 32 días se formó una sodalita fase N. Tetragonal con $a_0 = 9.83$ Å y $c_0 = 13.10$ Å. (ASTM 23-1313). (Figura N° 5 y Cuadro II(c)).

Al igual que en el caso anterior al ser colocado este material con soluciones de NaOH 1 N, durante 32 días no se observaron modificaciones en el producto formado.

3. Se trabajó con caolinita calcinada a 1000 °C. El material obtenido fue analizado por DRX (figura 1c), comprobándose la destrucción de la estructura de la caolinita.

3.1 Con soluciones de NaOH 1 N

Hasta los 8 días no hubo reacción.

A los 16 días se formó una ceolita Na-P1 muy bien cristalizada (ASTM 25-778), cúbica, con $a_0 = 9.992 \text{ \AA}$ y otra especie, poco definida que podría corresponder a una ceolita ZK (ASTM 18-1198). La reflexión de intensidad 100 corresponde a 9.4 \AA .

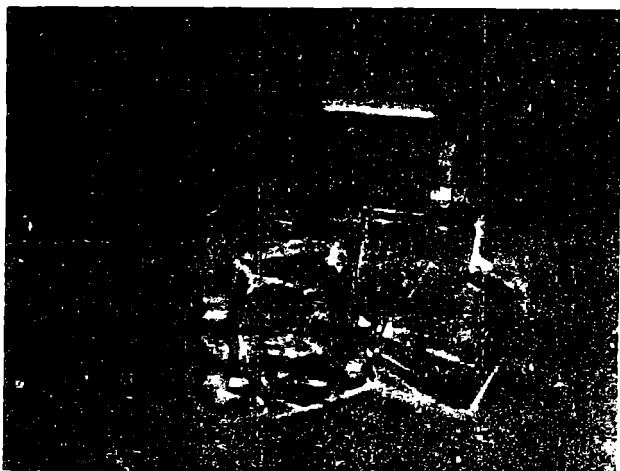
A los 32 días se transformó en una ceolita Zh perfectamente cristalizada correspondiendo con la ficha ASTM 16-612. (Figura N° 6 y Cuadro II(c)).

Este último material se trató con soluciones de KOH 1 N durante 32 días sin observarse variaciones en el producto final.

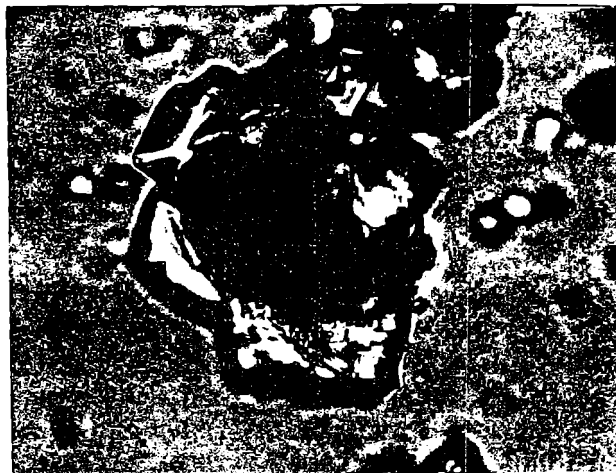
3.2 Con soluciones de KOH 1 N, no hubo reacción en el tiempo de la experiencia (32 días).

El producto final formado a partir de caolinita calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, atacada con soluciones de NaOH 1 N a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a la edad de 16 y 32 días se observó al microscopio petrográfico (fotomicrografía N° 1). Aparecen claramente los cristales cúbicos correspondiente a la ceolita.

En cambio la caolinita calcinada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, tratada con NaOH 1 N a la misma edad muestra cristales birrefringentes y algunos isotropos correspondientes a restos del material original y a la ceolita sintetizada respectivamente. (Fotomicrografía N° 2).



FOTOMICROGRAFIA N° 1



FOTOMICROGRAFIA N° 2

a. Con soluciones de NaOH 1 N, las ceolitas se formaron en menor tiempo que con soluciones de KOH 1 N, tanto a partir de caolinita natural como calcinada a 600 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

CUADRO 1

CaO _{nat} + NaOH 80 °C (a)		CaO ₆₀₀ + NaOH 80°C (b)		CaO ₁₀₀₀ + NaOH 80 °C (c)		CaO _{NatK} + NaOH 32 d (d)		ASTM 11-590 Na-A		ASTM 16-612 Ceolita Zh		ASTM 18-1198		ASTM 31-1269		ASTM 20-1070	
d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o
14.65	20	12.40	61	-	-	-	-	12.3	100	-	-	13.3	18	11.11	9	-	-
9.50	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.41	100	-	-	-	-
8.74	19	8.75	48	-	-	-	-	8.71	70	-	-	-	-	-	-	-	-
7.17	56	7.14	40	-	-	-	-	7.11	35	-	-	-	-	-	-	-	-
6.37	64	6.32	26	6.27	49	6.32	60	6.35	2	6.28	80	6.62	6	6.43	100	6.30	80
6.29	62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.93	40	-	-	-	-
5.52	16	5.52	35	-	-	-	-	5.51	25	-	-	5.41	50	5.59	13	-	-
5.14	32	-	-	-	-	-	-	-	-	5.12	20	-	-	4.93	8	-	-
5.02	32	5.05	9	-	-	-	-	5.03	2	-	-	5.03	2	4.75	70	-	-
4.75	26	4.71	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.44	28	4.46	9	4.44	6	4.47	14	-	-	4.44	40	4.41	6	-	-	4.45	40
4.37	28	4.36	16	-	-	-	-	4.36	6	-	-	-	-	-	-	-	-
4.10	68	4.11	57	-	-	-	-	4.11	35	-	-	-	-	4.07	3	-	-
3.91	24	3.90	13	3.97	4	-	-	3.90	2	3.97	20	3.98	20	3.92	50	-	-
3.72	35	3.72	90	-	-	-	-	3.71	50	-	-	-	-	3.72	80	-	-
3.62	100	3.64	46	3.625	100	3.65	100	-	-	3.63	100	3.66	6	-	-	3.63	100
3.53	31	3.52	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.52	2	-	-
-	-	3.42	33	-	-	-	-	3.417	16	-	-	3.41	14	-	-	-	-
3.28	41	3.295	89	-	-	-	-	3.293	45	-	-	-	-	3.29	94	-	-
3.24	67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.21	35	3.23	10	-	-
3.17	90	3.150	12	3.138	7	-	-	-	-	3.14	60	-	-	-	-	-	-
-	-	3.082	12	-	-	-	-	3.07	2	-	-	3.02	30	3.098	5	-	-
2.99	27	2.990	100	-	-	-	-	2.987	55	-	-	2.94	20	2.972	20	-	-
2.908	24	2.904	23	-	-	-	-	2.904	10	-	-	2.88	2	-	-	-	-
2.804	86	2.816	22	2.808	32	2.829	56	-	-	2.81	100	2.81	25	2.792	20	2.81	50
2.715	69	2.754	29	-	-	-	-	2.754	12	-	-	2.75	10	-	-	-	-
2.685	60	2.688	15	-	-	-	-	2.688	4	-	-	-	-	2.699	70	-	-
2.637	37	2.627	69	-	-	2.585	51	2.626	20	-	-	2.64	12	2.633	40	-	-
2.562	76	2.571	23	2.564	40	-	-	2.515	6	2.56	100	2.54	10	-	-	2.57	70
-	-	2.465	14	-	-	-	-	2.464	4	-	-	2.45	4	2.492	2	-	-
2.489	23	-	-	-	-	2.395	54	2.41	>1	-	-	-	-	-	-	2.38	70
2.371	31	2.379	14	2.375	11	-	-	2.371	4	2.37	60	2.37	2	-	-	-	-
2.342	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.30	2	2.327	1	-	-

CUADRO II

Cao. _{nat} 32 d + KOH 80°C		Cao. _{nat} 75 d + KOH 80°C		Cao. ₆₀₀ 32d + KOH 80 °C		Cao. _{nat} 32d NaOH 32 d KOH		ASTM 12-194 Chabacita		ASTM 23-1313 Sodalita	
d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o	d A	I/I _o
9.51	47	-	-	-	-	9.5	9	9.5	40	-	-
6.93	40	6.97	66	6.95	84	6.94	57	6.94	30	6.98	100
-	-	6.48	22	6.53	20	6.46	18	-	-	6.58	60
4.348	49	-	-	4.76	11	4.97	20	4.32	60	4.77	50
-	-	-	-	4.18	12	4.08	23	3.95	40	4.18	20
-	-	3.48	38	3.48	31	3.74	30	3.68	20	3.48	100
3.454	57	3.27	37	3.28	17	3.50	13	3.45	20	3.28	80
-	-	3.10	67	3.11	49	3.18	82	3.18	20	3.11	80
-	-	3.07	83	3.07	100	3.14	84	-	-	3.07	100
3.937	100	2.964	100	2.966	84	3.05	100	2.93	100	2.960	100
-	-	2.816	53	2.813	100	2.90	32	-	-	2.806	100
-	-	-	-	2.735	15	2.86	31	-	-	2.727	60
-	-	2.671	32	2.672	19	2.68	29	-	-	2.671	50
2.612	30	-	-	-	-	2.66	47	2.59	40	-	-
2.304	49	-	-	2.319	20	2.37	12	2.29	40	2.385	50

Referencias Cuadros I y II:

Cao._{nat} = caolinita natural

Cao.₆₀₀ = caolinita calcinada a 600 °C

Cao.₁₀₀₀ = caolinita calcinada a 1000 °C

Cao._{Nat.Na} = caolinita natural + NaOH 32 días

Las muestras de síntesis del cuadro I, corresponden a caolinitas en solución de NaOH 1 N a 80 °C durante 32 días.

b. Con soluciones de NaOH 1 N:

- La caolinita natural reacciona a las 24 horas, desapareciendo totalmente la caolinita a los 16 días.
- Trabajando con caolinita tratada térmicamente a 600 °C, se obtuvo reacción a los 4 días, desapareciendo el material inicial a los 16 días.
- A partir de caolinita tratada a 1000 °C, se produjo reacción a los 32 días obteniéndose una ceolita diferente a las anteriores.
- En todos los casos se formó una ceolita Z-H a los 32 días.

El mejor resultado se obtuvo para la muestra calcinada a 600 °C, ya que a los 4 días se formó una ceolita Na-A perfectamente cristalizada.

c. Para soluciones de KOH:

- La muestra natural reaccionó a los 32 días, dando chabacita, quedando caolinita sin reaccionar. A los 75 días se transformó en sodalita fase N.
- A partir de caolinita tratada a 600 °C, la reacción se produjo a los 32 días, dando sodalita fase N.
- Cuando se utilizó caolinita tratada a 1000 °C como material inicial, no hubo reacción en el tiempo de la experiencia. (32 días).

CONCLUSIONES

1. Tanto a partir de arcillas activadas térmicamente como naturales, cuando se trataron con NaOH 1 N formaron ceolitas Zh.
2. Sólo a partir de las arcillas naturales y las tratadas a 600 °C se obtuvo además ceolita Na-A
3. Únicamente a partir de caolinitas sin tratamiento térmico se formó, además de las ceolitas mencionadas, ceolita ZK.
4. Trabajando con soluciones de KOH 1 N para caolinitas tratadas a 1000 °C no hubo reacción en el tiempo de la experiencia.
5. Con caolines sin tratar se obtuvo chabacita de potasio, pasando luego a sodalita fase N. Con las caolinitas activadas térmicamente a 600 °C, se formó chabacita de potasio, pasando luego a sodalita fase N.
6. La posibilidad de controlar las relaciones Na - K - Ca en las estructuras formadas, permite la obtención de diversos tipos de ceolitas con características mineralógicas específicas. Esto hace posible la obtención del tamiz molecular buscado para un fin específico.
7. El propósito fundamental de este trabajo es la obtención de diferentes tipos de ceolitas a partir de materiales caolínicos de baja calidad, especialmente de aquellos provenientes de desechos mineros.

AGRADECIMIENTOS

A la CIC de la Prov. de Bs. As. y al CONICET por el apoyo brindado. Y al Dr. A. L. Bengochea por la ejecución de los análisis térmicos.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

AZNAR A. y A. LA IGLESIA (1985). Obtención de zeolitas a partir de arcillas aluminosas españolas. Boletín Geológico y Minero. XCVI - V: 541 -549.