



ZEOLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE VIDRIO VOLCÁNICO EN MEDIO ALCALINO

Francisco LOCATI¹, Silvina MARFIL^{2,3}, Leticia LESCANO^{2,3}, Lenis MADSEN^{2,3}, Fernanda CRAVERO⁴,
Luciana CASTILLO⁵, Silvia BARBOSA⁵, Pedro MAIZA^{2,3}

¹CICTERRA (CONICET-UNC), Av. Vélez Sarsfield 1611. (X5016GCA) Córdoba. flocati@unc.edu.ar.

²Departamento de Geología. UNS. San Juan 670. (8000) Bahía Blanca. *smarfil@uns.edu.ar,
leticia.lescano@uns.edu.ar, lenna_86@hotmail.com, pmaiza@uns.edu.ar.

³CGAMA-CIC de la Prov. de Bs. As.

⁴CETMIC-CIC-CONICET, Camino Centenario y 506. (1900) La Plata. fcravero@cetmic.unlp.edu.ar.

⁵PLAPIQUI (UNS-CONICET). Camino La Carrindanga km. 7. (8000) Bahía Blanca.
sbarbosa@plapiqui.edu.ar, lcastillo@plapiqui.edu.ar.

ABSTRACT

Zeolites synthesized from volcanic glass in alkaline medium. In this work, synthesis studies were performed using a partially zeolitized vitreous tuff (rich in mordenite) from the province of Mendoza, with 0.1, 0.5 and 1 N NaOH solutions at 40 and 95°C. The process was monitored by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Experiences showed that the material can be homogenized improving its crystallinity, transforming the relict glass and mordenite into a Na-P zeolite of phillipsite-Na family ($\text{Na}_{5,7}\text{Al}_{5,7}\text{Si}_{10,3}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) with subordinate analcime and probable chabazite. The reaction evolution was more effective and fast at 95°C in 1 N NaOH solution.

Keywords: mordenite, synthesis, zeolite Na-P.

Palabras clave: mordenita, síntesis, zeolita Na-P.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos que se forman a baja presión y temperatura en presencia de agua, destacándose en su estructura canales y vacíos de dimensiones características para cada grupo (Armbruster y Gunter 2001). Pueden reconocerse numerosas especies naturales (Coombs *et al.* 1998) y una gran variedad de especies sintéticas (Robson 2001). Debido a sus propiedades particulares, esta familia de materiales ha sido denominada como "tamices moleculares". Actualmente, en el mercado coexisten variedades sintéticas y naturales, siendo las primeras las de mayor distribución y valor comercial debido a su diversidad y a que ciertas características intrínsecas, como el tamaño de sus canales, pueden definirse antes de su desarrollo. Las condiciones geoquímicas que llevan a la formación de zeolitas han sido ampliamente estudiadas (Chiperá y Apps 2001 y referencias allí citadas) y por lo general corresponden a minerales secundarios formados a partir de la alteración de rocas volcánicas que contienen vidrio natural. En Argentina existe una gran variedad de zeolitas naturales, la mayoría relacionadas con el grupo de la heulandita/clinoptilolita, mordeni-

ta y estilbita aunque no se han realizado explotaciones comerciales de gran envergadura.

Una de las principales propiedades de las zeolitas es su elevada capacidad de intercambio catiónico, lo que permite que puedan utilizarse para absorber determinadas moléculas o compuestos como agua, elementos pesados, compuestos orgánicos, etcétera.

En trabajos previos el grupo de investigación ha desarrollado materiales nanocompuestos de base poliolefina con distintas nanocargas en función de la capacidad que se quiere incrementar en el polímero (Alonso *et al.* 2015, Espinosa *et al.* 2016), por lo que se plantea la posibilidad de incorporar zeolitas con capacidad absorbente mejorada, en polímeros termoplásticos. En este trabajo se presentan experiencias de síntesis sobre una toba parcialmente vítrea y zeolitizada de la provincia de Mendoza (Bengochea *et al.* 1997) con soluciones fuertemente alcalinas a fin de mejorar su cristalinidad y homogeneizar el material con vistas a su utilización en nanocompuestos.

La roca presenta por sectores textura brechosa y ha sido afectada por procesos de zeolitización de intensidad variable, lo que le otorga heterogeneidad al material re-

sultante. Por lo tanto, es común observar zonas aún vítreas que conservan la textura perlítica y otras totalmente zeolitizadas.

Para los estudios de síntesis se tomaron como base los resultados de experiencias previas, utilizando vidrio volcánico y soluciones de NaOH 1 N a 40 °C (Marfil 1990) donde se obtuvieron zeolitas tipo Na-P de gran capacidad de intercambio catiónico. Además se modificó la concentración a 0,5 y 0,1 N con el objeto de evaluar si se podía obtener un buen producto a menor costo y luego se elevó la temperatura a 95 °C para reducir el tiempo de la experiencia basados en estudios de síntesis a mayor temperatura donde también se obtuvieron zeolitas tipo Na-P a partir de diatomitas (Sanhueza *et al.* 2011). Se evaluó el desarrollo de la reacción cada 7 días durante 8 y 3 semanas a 40 °C y 95 °C respectivamente.

La composición mineralógica del material inicial y la evolución de la reacción se analizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Rigaku D-Max IIIC, con radiación de Cu-K α y monocromador de grafito operado a 35 kV y 15 mA. Los difractogramas se realizaron entre 3° y 60° (2 θ), con un paso de 0,04° y 1 segundo de conteo por paso. Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB), EVO 40XVP Leo sobre muestras metalizadas con oro.

A partir de los resultados obtenidos con ambos métodos, se determinó que el material inicial está constituido principalmente por una zeolita tipo mordenita de baja cristalinidad y sin hábito definido, y en menor proporción por otra variedad de este mineral con morfología fibrosa y mayor cristalinidad. Además se reconocieron sectores con vidrio volcánico relicto, y cantidades subordinadas de feldespatos (plagioclasa y feldespato potásico) y tridimita. Los ensayos con la solución alcalina a 40 °C mostraron una disminución progresiva del contenido de material amorfo (entre 20 y 30° - 2 θ) y un incremento en la intensidad absoluta de las reflexiones de mordenita hasta la cuarta semana. Los mejores resultados se obtuvieron con una concentración 1N de NaOH. A las 8 semanas, la mordenita se transformó en zeolita Na-P ($\text{Na}_{5,7}\text{Al}_{5,7}\text{Si}_{10,3}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) con sus principales reflexiones en 3,179 Å (100%), 4,10 Å (73%), 2,68 Å (55%), 7,15 Å (50%), disminuyó el material amorfo y los valores de intensidad absoluta se duplicaron. Con la solución 0,5 N, los resultados obtenidos fueron similares aunque el proceso fue más lento y la intensidad de las reflexiones más baja. No se observaron cambios en el material inicial cuando se utilizó una solución 0,1 N.

El incremento en la temperatura de la síntesis de 40°C a 95 °C aceleró la reacción. En una semana con una solución 1 N de NaOH, la mordenita se transformó en zeolita Na-P y desapareció el material amorfo. Sin embargo, se identificó zeolita sintética, mordenita aún sin transformarse y material amorfo, cuando la concentra-

ción fue de 0,5 N. No se observaron cambios significativos cuando la concentración de la solución alcalina fue de 0,1 N. Los resultados a las 2 semanas fueron similares a los de la primera. A las 3 semanas con una solución 1 N no se detectó material amorfo y se observó la presencia de analcima además de zeolita Na-P. Se identificó también una reflexión en 9,64 Å que podría adjudicarse a chabazita teniendo en cuenta experiencias de síntesis en NaOH sobre ceniza volcánica realizada por otros autores (Sanhueza Núñez y Bennun Torres 2015.). Con la solución 0,5 N los resultados fueron similares y no se observaron cambios respecto del material inicial cuando se trabajó con soluciones de NaOH 0,1 N.

Según los resultados obtenidos, el tratamiento fisicoquímico al que fue sometido este material, variando la temperatura y la concentración de la solución de NaOH, evidenció cambios sustanciales en la homogenización de la toba zeolitizada. Además se observó una disminución del contenido de material amorfo original, así como también un aumento de la cantidad relativa de la nueva zeolita formada (zeolita Na-P) a 40 °C, asociada a analcima y probable chabazita a 95 °C. Por otro lado, la zeolita Na-P, de estructura semejante a la phillipsita, es una forma sintética que cristaliza a temperatura cercana a los 100 °C en condiciones alcalinas. Su formación está condicionada a un exceso de Na y a la posibilidad de movilizar el Ca y K de los materiales originales. Por lo tanto, el Na en exceso habría desplazado al Ca y K de la mordenita, dando lugar a la cristalización de la zeolita Na-P. El resultado más satisfactorio se obtuvo cuando el material fue tratado con una solución 1 N de NaOH a 95 °C durante tres semanas. A menor temperatura y menor concentración de la solución, el proceso se desarrolló, pero más lentamente.

A partir de los ensayos se pudo homogeneizar el material y mejorar su cristalinidad lo que permitirá en una segunda etapa, evaluar su utilización como nanocargas en materiales nanocompuestos de base polimérica, incluyendo la capacidad de absorber agua y aromas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNS, a la CIC (Bs. As.), al CICTERRA (CONICET-UNC), al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo brindado. Este trabajo se financió con proyectos PICT-2014-2483 y SECyT - UNS.



LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Alonso, Y., Martini, R., Iannoni, A., Terenzi, J., Kenny, J. y Barbosa S. 2015. Polyethylene/sepiolite fibers. Influence of drawing and nanofiller content on the crystal morphology and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science* 55(5): 1096–1103.
- Armbruster, T. y Gunter, M. 2001. Crystal structure of natural zeolites. En Bish, D.L. y Ming, D.W. (eds.) *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America* 45: 1-67.
- Bengochea, L., Mas, G., Maiza, P. y Bengochea, J. 1997. Mordenite occurrence in the Mendoza Province, Argentina. En *Zeolite '97. 5th International Conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolites*: 63-64, Ischia, Italia.
- Chipera, S. y Apps, J. 2001. Geochemical stability of natural zeolites. En Bish, D.L. y Ming, D.W. (eds.) *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America* 45: 117-157.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J., Liebau, F., Mandarino, J., Minato, H., Nickel, E., Passaglia, E., Peacor, D., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R., Tillmanns, E. y Vezzalini, G. 1998. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association. Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineralogical Magazine* 62(4): 533-571.
- Espinosa, K.R., Castillo, L.A y Barbosa, S.E. 2016. Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. *Materials and Design* 111: 25-35.
- Marfil, S. 1990. La reacción álcali-agregado. Investigación de la reactividad potencial de los agregados con los álcalis del cemento, utilizados en Bahía Blanca y su zona de influencia. Tesis Doctoral. Biblioteca Central. UNS (inérita), 283 pp., Bahía Blanca.
- Robson, H. 2001. *Verified syntheses of zeolitic materials*. 2da edición. Elsevier, 265 p., Amsterdam.
- Sanhueza, V, Kelm, U. y Alfaro, G. 2011. Síntesis de zeolita NAP-GIS, con morfologías a partir de dos diatomeas diferentes. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10(1): 117-123.
- Sanhueza Núñez, V. y Bennun Torres, L. 2015. Synthesis of zeolitic materials from volcanic ash in presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 31(2): 185-193.