

**OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS DE ZEOLITA NaA
DE TAMAÑO Y MORFOLOGÍA CONTROLADOS
POR TRANSFORMACIÓN HIDROTÉRMICA
DE CAOLINITAS**

Elena Isabel Basaldella

**Tesis presentada para el grado de
DOCTOR EN INGENIERIA**

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

Abril 2001

El presente trabajo de Tesis para optar al título de Doctora en Ingeniería fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Dr. Enrique Pereira

***A la memoria de mis padres y hermano
A Néstor***

Agradecimientos

A mi Director Dr. Enrique Pereira, porque me ayudó a descubrir el mundo de la ciencia de las zeolitas.

A mis compañeros del CINDECA, a la Lic. Ana Kikot, a la Lic. Susana L. Pérez de Vargas y especialmente al Ing. Juan C. Tara, por su colaboración y eficiencia. Al Lic. Mario Sánchez, por la realización de los estudios de SEM y a la Sra Graciela Valle por los estudios de espectroscopía IR.

Al Dr. José F. Marco, del Instituto de Química Física Rocasolano, porque llevó a cabo los análisis de XPS y espectros de Al Auger inducido Bremsstrahlung que figuran en esta tesis.

A la Dra. Rosa M. Torres Sánchez, del Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, por la realización y análisis de todas las medidas de punto isoelectrónico, a quien también quiero agradecerle su estímulo y colaboración desinteresada.

Al Dr. Horacio J. Thomas, Director del CINDECA, quien a través de su apoyo personal e institucional hizo posible la ejecución de esta tesis.

A la Facultad de Ingeniería, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por su ayuda financiera.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
---------------------------	----------

CAPÍTULO 1

PRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS

1.1. Definiciones químicas y estructurales de las zeolitas y tamices moleculares	7
1.1.1. Descripción de la zeolita A	10
1.1.2. Descripción de las zeolitas X e Y	10

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GENERALES SOBRE LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS

2.1. Las primeras síntesis de zeolitas	16
2.2. Principios generales de la síntesis hidrotérmica de zeolitas	16
2.3. Mecanismos propuestos para la cristalización	19
2.4. Influencia de la alcalinidad	23
2.5. Síntesis en presencia de F⁻	26
2.6. Influencia de la temperatura	30
2.7. Influencia de los cationes	32
2.8. Los caolines como fuentes de sílice y alúmina	34

CAPÍTULO 3

MÉTODOS, TÉCNICAS Y EQUIPOS EMPLEADOS

3.1. METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LA ACTIVACION	36
3.1.1. Activación por calcinación	36
3.1.2. Activación por molienda	36
3.2. METODOLOGÍA USADA PARA LA SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	36
3.3. LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	37
3.3.1. Análisis químico cuantitativo	37
3.3.1.1. Análisis químico cuantitativo de Silicio y Aluminio por vía húmeda	38
3.3.1.2. Análisis químico cuantitativo de Hierro y Titanio	39
3.3.1.3. Análisis químico cuantitativo por microsonda EDAX	39
3.3.2. Análisis cristalográfico por difracción de rayos X	40
3.3.2.1. Análisis cualitativo	40
3.3.2.2. Análisis cuantitativo..	40
3.3.2.3. Evaluación del grado de cristalinidad en caolinitas por medidas de DRX	41
3.3.3. Análisis por Espectroscopía Infrarroja.....	43
3.3.4. Determinaciones de punto de cero cargas.....	43
3.3.4.1. Determinación del punto isoeléctrico (IEP) por medidas del potencial de difusión	43
3.3.4.2. Determinación del punto de cero cargas por titulaciones potenciométricas	44
3.3.5. Análisis por resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹Si y de ²⁷Al	43
3.3.6. Análisis Morfológico por Microscopía de Barrido Electrónico	47
3.3.7. XPS y espectros de Al Auger inducido Bremsstrahlung	47

CAPÍTULO 4
ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LOS PROCESOS DE ACTIVACIÓN DE
LAS CAOLINITAS DE PARTIDA

4.1. EVALUACIÓN DE CAOLINES ACTIVADOS POR CALCINACIÓN	51
4.1.1. Materiales de partida	51
4.1.2. Obtención de las muestras activadas	52
4.1.3. Medidas de la reactividad para la síntesis hidrotérmica	53
4.1.4. Caracterización	53
4.1.5. Resultados de los estudios sobre las muestras iniciales utilizadas para la síntesis hidrotérmica (Series F y C)	55
4.1.6. Síntesis Hidrotérmica	64
4.2. EVALUACIÓN DE CAOLINES ACTIVADOS POR MOLIENDA	68
4.2.1. Materias primas utilizadas y procedimiento empleado para activar la arcilla de partida	68
4.2.2. Obtención de las muestras activadas	69
4.2.3. Caracterización de las arcillas activadas	69
4.2.4 Síntesis hidrotérmica y caracterización de los productos	89

CAPÍTULO 5
MODIFICACIÓN DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS

5.1. MATERIALES DE PARTIDA, ACTIVACIÓN DE LA ARCILLA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	97
5.1.1. Materiales de partida	97
5.1.2. Activación de la arcilla	98
5.1.3. Caracterización	98

5.2. INFLUENCIA DE LA ALCALINIDAD	98
5.3. EXPERIENCIAS DE SINTESIS HIDROTÉRMICA PARA ANALIZAR LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALUMINIO	109
5.4. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN Si/AL EN PRESENCIA DE TRIETANOLAMINA	116
CONCLUSIONES	129
REFERENCIAS	133
ANEXOS	139

INTRODUCCION

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos caracterizados por presentar una estructura tridimensional porosa regular donde las dimensiones de las aberturas son comparables a los tamaños moleculares. Debido a esta estructura tan particular, estos sólidos encuentran amplias aplicaciones en campos tan diversos como los de intercambio iónico, adsorción y catálisis. La industria actual utiliza tanto zeolitas naturales como aquellas obtenidas por vía hidrotérmica bajo la forma de cristales, siendo estas últimas las de mayor demanda. Es por estas razones que el conocimiento de los fenómenos asociados a la síntesis de estos materiales reviste un gran interés.

Como se detallará en los capítulos siguientes, los estudios realizados en el área de la química de los aluminosilicatos han hecho posible la obtención de una gran variedad de estructuras zeolíticas, siendo numerosos los parámetros químicos y físicos relacionados con la transformación de un gel amorfo inicial en una zeolita cristalina. Seguir el desarrollo de este proceso involucra a su vez el uso de numerosas técnicas de caracterización.

En algunos casos, estos geles son originados por la disolución de sólidos amorfos reactivos. Ya en el año 1940, se conocían métodos para la síntesis de zeolitas a partir de más de treinta especies de arcillas diferentes y vidrios volcánicos. Estos métodos estaban basados en los mismos principios que utilizan los actuales: las reacciones de cristalización que tienen lugar en el laboratorio, aunque emplean tiempos relativamente más cortos, reproducen el proceso natural de formación de zeolitas por la diagénesis de sedimentos de origen volcánico.

Desde un punto de vista tecnológico, los procesos más importantes de este tipo usan la disolución de minerales aluminosilíceos del grupo de la caolinita, que pueden representarse químicamente como



Para realizar la síntesis hidrotérmica de una zeolita, la arcilla de partida se mezcla con una solución de un hidróxido metálico alcalino y se coloca en digestión, en recipiente cerrado, a una temperatura aproximada a los 100°C. El

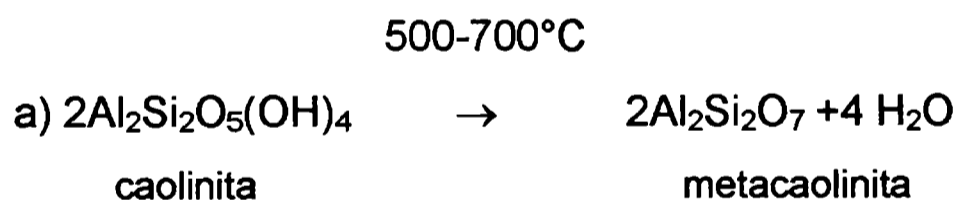
tipo de estructura zeolítica que se forma depende de muchas variables, siendo las más importantes la composición de la mezcla de reacción (que a su vez es función de la disolución de la caolinita), la temperatura y el tiempo de reacción.

La síntesis hidrotérmica alcalina partiendo de caolinitas naturales, poco solubles, produce una conversión parcial en una estructura cristalina sin ningún interés tecnológico, la hidroxisodalita. El aumento de la reactividad de la caolinita se halla asociado a la modificación de su estado cristalino natural. Este aumento de reactividad es indispensable para que se puedan obtener zeolitas de interés industrial.

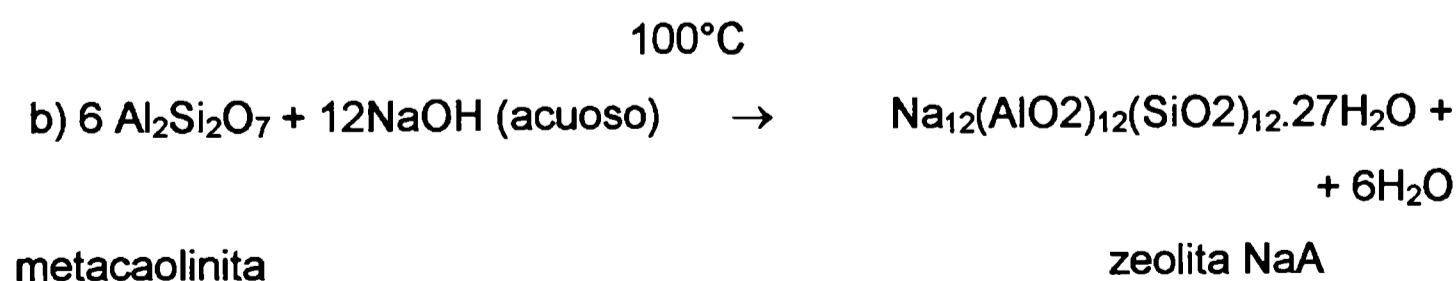
Para lograr una caolinita "activada", interesante para la síntesis de zeolitas de importancia industrial, la caolinita natural se somete a un tratamiento de calcinación a altas temperaturas para producir su deshidroxilación.

Si este material calcinado se deja reaccionar en presencia de una solución de NaOH, puede formarse la zeolita tipo NaA de acuerdo al esquema de reacción siguiente:

Etapas de activación de la arcilla



Etapas de síntesis de la zeolita



Las especies zeolíticas obtenidas dependen en gran medida del tratamiento de activación al cual se somete la arcilla. En el caso de la zeolita NaA, los procesos usados en la actualidad requieren una etapa de calcinación a temperaturas superiores a los 600°C (4).

Además, la química de esta síntesis está sometida a perturbaciones causadas por impurezas presentes en las materias primas. El término caolín se usa generalmente para denominar a una caolinita impura proveniente de depósitos naturales. Es común en estos materiales encontrar impurezas tales como óxidos de hierro, cuarzo o detectar trazas de otras fases aluminosilíceas cristalinas, como por ejemplo dickita. Estos contaminantes pueden permanecer insolubles durante la cristalización y causar la nucleación de especies no deseadas. También pueden solubilizarse y modificar la distribución de las especies poliméricas de sílice presentes en la solución, o bien generar especies silicato insolubles.

Cuando se mezclan los reactivos necesarios para la síntesis de zeolita NaA (H₂O, NaOH y caolín activado), la composición molar real de la solución, que es la que define la del gel aluminosilíceo que se forma, depende de los moles totales de las especies solubles agregadas y del grado de disolución de la caolinita activada. La composición de este gel aluminosilíceo y su modificación con el tiempo de reacción definen la naturaleza y las características de la zeolita formada. A su vez, para una dada estructura zeolítica, su eficiencia y posibilidades de uso están asociadas no sólo a su composición química sino que dependen en gran medida del tamaño y la forma de sus cristales.

En este trabajo de tesis se ha puesto énfasis en el estudio de algunos aspectos fundamentales de los procesos de activación de arcillas y de síntesis de zeolitas, con el objeto de identificar variables operativas que permitan la producción de una zeolita NaA de alta pureza, con tamaño y morfología controlados. Se ha elegido esta estructura zeolítica debido a que es una de las de mayor importancia comercial, muy usada como adsorbente y como intercambiador iónico. En los últimos diez años, la producción de zeolita NaA se ha incrementado más de cinco veces, debido principalmente a su uso como

sustituto de los polifosfatos en la manufactura de detergentes (81).

Tanto a la etapa de activación de la arcilla como a la de síntesis propiamente dicha se les dedica una parte independiente de este trabajo, donde son expuestos y comentados los resultados experimentales.

Los estudios centrados en la etapa de activación de la caolinita se describen en la primera parte, donde se investigan los efectos que tiene el pre-tratamiento de calcinación sobre la estructura y la consecuente solubilización de la caolinita. En este caso, se analiza también la importancia de la presencia del Fe como impureza del caolín de partida. Adicionalmente, se plantea la posibilidad de emplear un método alternativo para la activación del caolín: la molienda por impacto.

En la segunda parte, se estudia específicamente la reacción de cristalización, analizando los efectos de la variación de la composición de la mezcla inicial sobre las características estructurales y morfológicas del producto final. Se analizan específicamente la influencia de las variaciones en la alcalinidad del medio inicial de reacción, de las variaciones de la relación Si/Al inicial por agregado de otras fuentes de Si y/o Al no caoliníticas; y los efectos ocasionados por la incorporación de un supresor específico de nucleación como la trietanolamina.

A la exposición de los resultados se le antepone un texto compuesto por tres capítulos, elaborado con los siguientes objetivos:

-el primer capítulo presenta la ubicación actual de las zeolitas en el universo de los tamices moleculares.

-el segundo capítulo recuerda las estructuras más conocidas y resume los principios generales del fenómeno de cristalización hidrotérmica.

-el tercer capítulo agrupa las descripciones del protocolo experimental y las técnicas de caracterización utilizadas.

CAPITULO 1
PRESENTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS

1.1. Definiciones químicas y estructurales de las zeolitas y tamices moleculares

De una manera amplia y tradicional, se denomina zeolitas a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, microporosos, naturales o sintéticos, que poseen cationes intercambiables y que generalmente pueden adsorber y desorber agua de manera reversible.

Estos minerales fueron descubiertos por Cronsted en el año 1756, quien utilizó para denominarlos la conjunción de dos palabras griegas: zein-hirviendo, lithos-piedra, o sea "piedras que hierven", con lo que se describía el desprendimiento de agua producido cuando se calentaba una zeolita natural.

Las primeras zeolitas conocidas fueron las naturales, considerándose compuestos muy interesantes porque presentaban las siguientes propiedades:

Baja densidad y gran volumen de poros

Alto grado de hidratación

Estructuras cristalinas estables

Propiedades de intercambio catiónico

Propiedades de sorción de gases y vapores

Propiedades catalíticas

Poros de tamaño uniforme y de dimensiones moleculares.

Esta última propiedad hizo que las zeolitas fueran también conocidas como "tamices moleculares".

A medida que estos materiales fueron siendo estudiados, se aumentó la posibilidad de su aplicación en distintos procesos fisicoquímicos; se encontraron métodos apropiados para reproducir en el laboratorio las zeolitas naturales y se sintetizaron nuevas estructuras, lo que hizo que estos sólidos se tornaran muy importantes tanto científica como industrialmente en los últimos treinta años.

Debido al creciente interés por las zeolitas, se comenzaron a estudiar

otros materiales porosos que también pueden denominarse “tamices moleculares”, que no son los clásicos aluminosilicatos, pero que se encuentran relacionados con ellos, especialmente los aluminofosfatos, así como materiales micro y mesoporosos formados solamente por sílice ordenada espacialmente.

Actualmente, un material se considera tamiz molecular cuando puede separar los diversos componentes de una mezcla debido a las dimensiones o a la forma de sus poros. Dentro de estos materiales se incluyen los silicatos, metalosilicatos, metaloaluminatos, aluminofosfatos, silico-aluminofosfatos y metalo-aluminofosfatos. Es por ello que actualmente se pueden clasificar los “tamices moleculares” de acuerdo a la forma descrita en la ref.1 y que se muestra en la Fig.1.

Esta clasificación se basa en diferencias de composición química, ya que muchos de ellos presentan la misma estructura cristalina aunque los átomos que componen el cristal sean distintos, pues la estructura de un tamiz molecular está constituida por un retículo tridimensional de iones O^{2-} que contiene sitios de coordinación tetraédrica.

Podemos decir que estamos en presencia de un arreglo de iones distribuidos en el espacio y unidos entre sí a través de átomos de oxígeno. Estos iones ocupan el centro del tetraedro y de su carga depende la carga resultante de la red cristalina. En una zeolita, estos iones son Si^{+4} y Al^{+3} , y por lo tanto la carga electrónica de la red será más negativa a medida que tenga más Al^{+3} en los sitios tetraédricos. Como existe una gran cantidad de estructuras que difieren solamente en su composición química, se trató de asignarle un nombre a la estructura. En la actualidad se usa un nombre formado por tres letras mayúsculas para definir un conjunto de especies naturales o sintéticas que poseen la misma distribución espacial de los sitios tetraédricos. Por ejemplo, la sigla MFI, representa la estructura de más de treinta tamices moleculares que tienen distinta composición química pero la misma distribución tridimensional atómica.

Los tamices moleculares más importantes desde el punto de vista de su volumen de comercialización y aplicaciones industriales son las zeolitas denominadas tipo A (LTA), tipo X (FAU) y tipo Y (FAU). Es en este contexto que

nuestro grupo de trabajo se interesó en el estudio de la síntesis y caracterización de zeolitas comerciales, manteniéndose desde el año 1980 como una importante línea de investigación del CINDECA.

Tamices moleculares								
Sílices		Metalo Aluminatos	Aluminofosfatos				otros	
<i>Titano silicatos</i>	<i>Metalo Silicatos</i>	<i>Germano Aluminatos</i>	<i>S A P O</i>	<i>Me A P O</i>	<i>EI APO — EI APSO</i>	<i>MeA PSO</i>	<i>Galo-germanatos</i>	<i>Tamices molec. de oxidos</i>
	Galo silicatos							
	Cromo silicatos							
	Zeolitas							
	Boro silicatos							
	Ferri silicatos							
	Otros							

Fig.1 Clasificación de los Tamices Moleculares. (Ref.1)

1.1.1. Descripción de la zeolita A

Esta zeolita bajo su forma sódica puede ser representada por la fórmula



Pertenece al sistema cúbico siendo el valor de su parámetro de celda igual a 24.60 Å cuando está hidratada.

Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de tres poliedros diferentes:

- un cubo simple
- un cubo octaedro truncado denominado caja sodalita o caja β .
- y un poliedro de 26 caras denominado supercaja α .

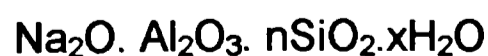
La unión de las cajas sodalita por cuatro de sus caras cuadradas con los cubos simples conduce a establecer una abertura de acceso a la supercaja constituida por 8 átomos de oxígeno y un tamaño de 4.2 Å.

El arreglo tridimensional de esta zeolita se muestra en la Fig.2.a.

Como se observa, la red tridimensional cristalina está constituida por átomos de oxígeno, silicio y aluminio. Al presentarse el aluminio en coordinación tetraédrica, aparece una carga negativa en el retículo cristalino que se compensa con los iones sodio, o sea existe un catión monovalente por cada átomo de aluminio presente en la red.

1.1.2 Descripción de las zeolitas X e Y

La composición de estas zeolitas bajo la forma sódica puede ser representada por la fórmula



sabiendo que n puede variar entre 2 y 6, manteniéndose una estructura cristalina del tipo de la faujasita, siendo común llamar

zeolita X los productos para los cuales $n < 3$

zeolita Y aquellos para los cuales $n > 3$.

El arreglo tridimensional de estas zeolitas se muestra en la Fig.2.b.

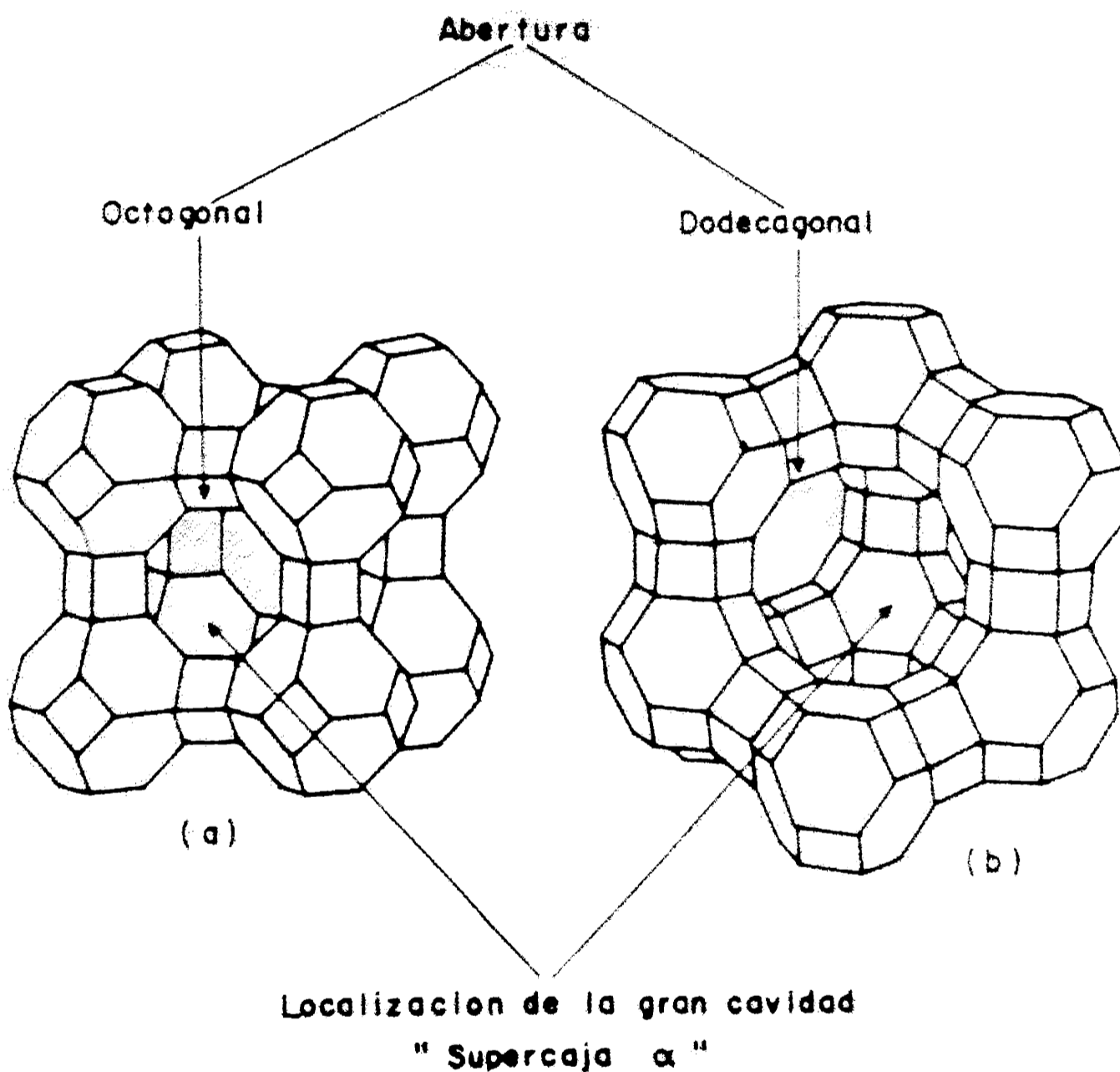


Figura 2. Estructura de las zeolitas A, X e Y.

2.a) zeolita A, 2.b) zeolitas X e Y. (Ref.2).

Cada vértice es el centro de un tetraedro SiO_4 o AlO_4 .

Esta estructura puede ser representada por la unión de tres poliedros diferentes:

-prisma hexagonal

-cubo octaedro truncado denominado caja sodalita o caja β .

-y un poliedro de 26 caras denominado supercaja α .

La sucesión de estas supercajas ligadas las unas a las otras por los contornos dodecagonales de aproximadamente 10 Å de diámetro constituye el arreglo tridimensional de la zeolita. Desde el punto de vista cristalográfico, la estructura es cúbica, con un parámetro de red comprendido entre 25.02 y 24.86 Å, según el valor de la relación $n = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La malla elemental comprende 8 cajas α , siendo cada supercaja el centro de un tetraedro cuyos vértices son también supercajas.

La Fig.3 muestra las posiciones cristalográficas posibles para los cationes de compensación:

-sitio S_I : centro del prisma hexagonal;

-sitio S_{II} : situado dentro de la caja sodalita aproximadamente a 1 Å del centro del hexágono que pertenece al prisma hexagonal;

-sitio U : centro de la caja sodalita;

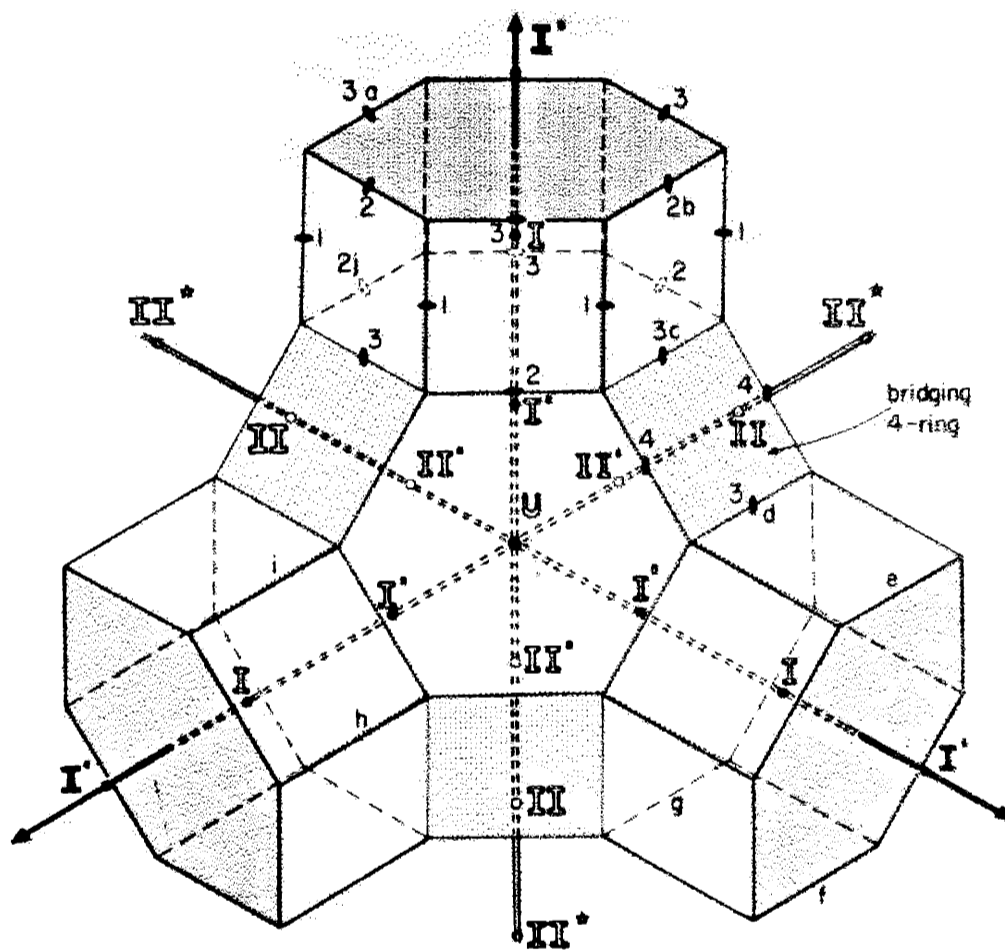
-sitio S_{III} : situado en la caja sodalita a aproximadamente 1Å del centro del hexágono que permite el acceso a la supercaja;

-sitio S_{IV} : situado en la supercaja α a aproximadamente 1Å del centro del hexágono que separa la supercaja de la caja sodalita;

-sitio S_{III} : situado en el dodecágono que separa dos cajas α .

-sitio S_{IV} : corresponde a los cationes cuasi libres en el centro de las supercajas α . Estos sitios existen sólo en presencia de agua.

Las posiciones de los iones Na^+ depende del estado de hidratación. Se observa que con la hidratación se produce una migración de los iones situados en los sitios I' y II' hacia los sitios I y II .



Idealized projection of sodalite unit with atom nomenclature

Figura 3. Posiciones de los cationes de compensación. (Ref.3)

Como las propiedades que presentan estos sólidos en los distintos campos tecnológicos de aplicación dependen ya sea del tamaño y forma de la partícula final, de la composición de la red cristalina y/o del tipo y ubicación de los cationes de compensación, los estudios actuales que se realizan sobre obtención de estos materiales tienden a determinar si existen parámetros de síntesis de los cuales dependa cada una de estas características. Una vez obtenido el producto deseado, se trata de hacerlo con el menor costo posible (optimización de tiempos y temperaturas de reacción, empleo de sustancias químicas costosas, p.e. cationes orgánicos). Esto lleva a tratar de elucidar los mecanismos de nucleación y crecimiento que ocurren en la etapa global de cristalización.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS GENERALES SOBRE LA SÍNTESIS DE
ZEOLITAS

2.1 Las primeras síntesis de zeolitas

Aunque algunas de las experiencias sobre síntesis de zeolitas fueron descritas ya en el siglo XIX, la primera con una comprobada caracterización por análisis químico, propiedades ópticas y Difracción por rayos X fue realizada por Prof. R.M. Barrer en el comienzo de la década de 1940 (4-7). Este trabajo condujo a la producción de materiales sintéticos equivalentes a las especies zeolíticas naturales, pero también llevó a la obtención de nuevas fases cristalinas. En los laboratorios de la Union Carbide, se sintetizó la zeolita tipo A, obtenida por Milton, Breck y colaboradores (8). Ésta se considera la primera estructura lograda por síntesis de laboratorio que no se encuentra producida por la naturaleza.

2.2. Principios generales de la síntesis hidrotérmica de zeolitas

Clásicamente, la síntesis de una zeolita consiste en la preparación de un gel obtenido por el mezclado de una fuente de sílice y una de alúmina en agua, a un dado pH y en presencia de un catión. Este gel se coloca en un recipiente cerrado, se deja evolucionar durante un tiempo determinado a una dada temperatura, para lograr su transformación en una zeolita cristalina.

Además de las fuentes de sílice y alúmina, los otros componentes a introducir en el medio de reacción pueden ser cationes alcalinos o alcalino-térreos incorporados bajo la forma de óxidos, hidróxidos o sales; amonio o sales de amonio, alquilaminas o compuestos de alquilamonio, etc. Estos compuestos actúan en la síntesis como fuente de OH⁻, como electrolitos, como contraiones de las estructuras aniónicas formadas, o como agentes directores de estructuras.

Cuando se desean establecer las condiciones de síntesis de una zeolita

sin cocrystalización de otras fases indeseables, puede buscarse información en la literatura especializada, ya que existen condiciones clásicas de síntesis que permiten la obtención de zeolitas puras con relativa facilidad. Un compendio interesante y actual que provee un conjunto de recetas verificadas para la síntesis de laboratorio de más de cuarenta materiales de tipo zeolítico fue publicado por la Comisión de Síntesis de la IZA (International Zeolite Association) (9). Podemos citar también la información sobre síntesis y caracterización presentada por Szostak en Handbook of Molecular Sieves (7) y los diagramas de fases obtenidos por Zhdanov (10). Estos diagramas son muy interesantes porque no traducen un estado de equilibrio: en efecto, muchas zeolitas coexisten en el mismo dominio y la posición de las fronteras depende de los reactivos. Constituyen sólo una guía para realizar una selección primera de la formulación de la mezcla inicial de reacción.

Adicionalmente a la composición del medio de reacción, otras dos variables son determinantes en las reacciones de síntesis: la temperatura y el tiempo de cristalización. La Tabla 1 detalla los parámetros importantes en la reacción de cristalización de zeolitas.

Tabla 1. Factores que influyen en la reacción de cristalización de zeolitas

Composición de la mezcla inicial de reacción

- a) fuentes de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- b) concentración $[\text{OH}^-]$
- c) cationes incorporados: c.1) inorgánicos, c.2) orgánicos
- d) aniones diferentes a $[\text{OH}^-]$
- e) otras especies no iónicas: e.1) gases disueltos, e.2) compuestos orgánicos
- f) agua

tiempo de reacción

temperatura de reacción

- a) ambiente (25-60°C)
- b) baja (90-120°C)
- c) moderada (120-180°C)
- d) alta (250°C o mayor)

Factores adicionales que pueden ser muy importantes

- a) Envejecimiento del gel inicial
- b) Agitación
- c) Naturaleza de la mezcla inicial (solución, gel, sol)
- d) Orden de agregado de los reactivos

2.3 Mecanismos propuestos para la cristalización

La síntesis hidrotérmica consiste en la cristalización de un compuesto a partir de una sustancia nutriente amorfa o cristalina, en presencia de agua y de un agente mineralizante. El rol exacto de los tres elementos precedentes depende evidentemente de la síntesis que se considere. Se admite generalmente que lo que ocurre es la cristalización a partir de un gel amorfo que se encuentra en contacto con un medio líquido.

El esquema general que se propone para la síntesis hidrotérmica conduce a adoptar un mecanismo de cristalización de especies solubles en el líquido madre, que se encuentran en pseudo equilibrio con un gel aluminosilíceo amorfo.

Aunque un mecanismo directo de recristalización del gel ha sido propuesto y observado por algunos autores, la hipótesis más aceptada sostenida por Barrer(5), Zhdanov(10) y Lechert(11), supone que la formación de los cristales de zeolita tiene lugar en solución. La aparición de los gérmenes cristalinos y su posterior crecimiento son el resultado de reacciones de condensación entre las especies presentes en la solución. La fase sólida hace las veces de reservorio. Esta hipótesis se encuentra respaldada por numerosos hechos experimentales entre los cuales se destacan:

-los trabajos de Lechert(11) en los cuales se establece una relación clara entre la velocidad de crecimiento de los cristales de faujasita y la concentración de las especies en solución

-los trabajos de Caullet(12) que muestran que la cristalización de zeolita puede realizarse a partir de soluciones claras en ausencia de gel.

Ya en 1959 Barrer(13) describía claramente esta hipótesis refiriéndose particularmente a la obtención de las zeolitas más abiertas.

Los trabajos de Guth y Caullet(12) pusieron en evidencia las especies silicoaluminatos que existen en solución. Estos autores definieron la noción de módulo genético y ello permitió proponer una clasificación genética de las zeolitas. La formación de las zeolitas consiste, según estos autores, en

acomodar los módulos genéticos presentes en solución. Además, distinguen dos maneras diferentes de ensamble de los módulos genéticos, una para la formación de zeolitas del tipo silicato y otra para la formación de zeolitas del tipo aluminosilicato.

En el caso de las zeolitas tipo aluminosilicato, es el complejo

anión aluminosilicato + catión de compensación + agua de hidratación

el que orienta la disposición de los elementos genéticos.

Contrariamente, para las zeolitas del tipo silicato, los elementos y módulos genéticos, que son esencialmente especies silicato, son formadas y acomodadas bajo el control de las especies hidrófobas presentes en el seno de la solución.

Aunque la síntesis de zeolitas necesita de los precursores aluminosilíceos complejos, las etapas de formación de zeolitas y la precipitación de compuestos iónicos simples son muy semejantes y consisten en la formación de pequeños agregados de precursores denominados embriones o gérmenes. Algunos de estos embriones adquieren un tamaño crítico que les permite un crecimiento posterior por depósito de material para llegar a formar los cristales. No obstante, la formación de zeolitas es más lenta que la precipitación de una sal ya que los cristales no son enteramente iónicos y deben formarse por un mecanismo de condensación-polimerización según las tres dimensiones, con uniones Si-O-T (T = Al o Si) que son parcialmente covalentes. La cristalización de zeolitas es generalmente un proceso lo suficientemente lento como para que pueda ser estudiado.

El análisis de la cinética global de cristalización para las zeolitas se inició con las síntesis de las zeolitas A y X, las cuales han sido estudiadas por numerosos autores, siendo los trabajos más importantes los realizados por Kerr(14, 15), Ciric(16), Breck y Flaningen(17), Schwochow(18), Patel y Sand(19).

Describiremos someramente las etapas que constituyen el proceso de cristalización de zeolitas: las etapas de nucleación y crecimiento cristalino.

Nucleación

La nucleación consiste en la formación de los primeros elementos del cristal de tamaño muy pequeño. La sobresaturación del medio de reacción S , que se define como la diferencia entre la concentración en un instante dado C y la concentración en el equilibrio C° , tiene una importancia fundamental sobre el proceso de nucleación. En efecto, se demuestra que la velocidad de nucleación es prácticamente despreciable cuando S es pequeña y crece de una forma extremadamente rápida luego que alcanza un valor S_m (Fig.4).

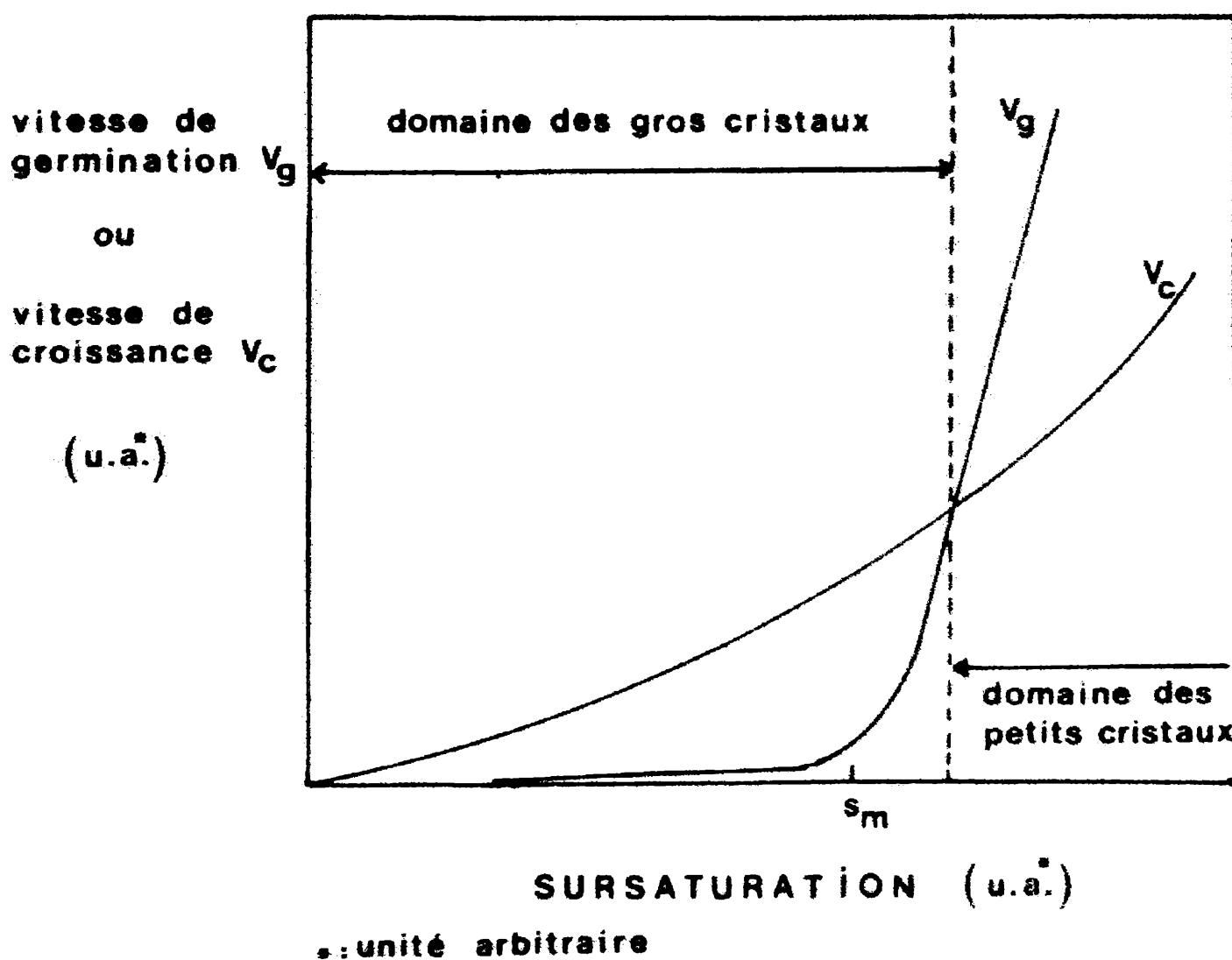


Figura 4. Evolución de las velocidades de nucleación V_g y crecimiento V_c en función de la sobresaturación S . (Ref.20).

Crecimiento

El crecimiento de los núcleos cristalinos es en general, función también de la sobresaturación S , en una forma lineal o exponencial. Esta velocidad es por lo tanto menos sensible a las variaciones de sobresaturación que la velocidad de nucleación, al menos para los valores altos de sobresaturación. Es así que la velocidad de crecimiento V_c es preponderante para valores bajos de sobresaturación y V_g lo es a sobresaturaciones altas. El tamaño de las partículas formadas va a depender por lo tanto de la relación de ambas velocidades V_g/V_c . Si $V_c \gg V_g$, se formarán pocas partículas y serán de grandes dimensiones. Por el contrario, si $V_g \gg V_c$, se formarán numerosas partículas y tendrán dimensiones pequeñas.

Luego de la formación de los primeros gérmenes estables, existe una competencia entre la formación de otros gérmenes y el crecimiento de los existentes. Los dos procesos consumen los precursores presentes en solución y tienden a disminuir la sobresaturación. Por lo tanto, la velocidad de nucleación pasa por un máximo y luego disminuye.

Es importante decir que es difícil de separar ambos procesos para determinar la velocidad de nucleación. Sin embargo, Jacobs(21) y Meise(18) han sugerido expresiones de velocidad de nucleación, pero la determinación de las constantes a partir de medidas experimentales es muy dificultosa. En efecto, se observa siempre una curva de conversión en forma sigmoidea con un punto de inflexión que separa la primera parte de la cristalización en la cual la nucleoformación es efectiva, de la segunda parte correspondiente solamente al crecimiento cristalino(22). Esta evolución de la conversión ha sido observada para la zeolita A(16), X e Y (23, 11, 24) y es descrita por la ecuación siguiente:

$$Z = 1 - \exp(-ktn)$$

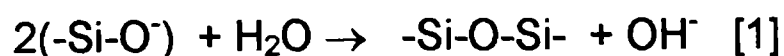
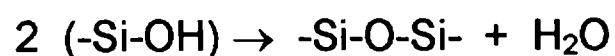
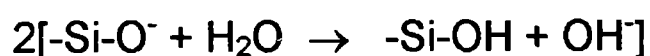
donde Z es la relación entre la masa de zeolita formada al instante t respecto de la masa de zeolita obtenida al finalizar la cristalización, k y n son constantes. Pero esta descripción no da ninguna indicación cuantitativa sobre los

principales factores responsables de la cinética de cristalización que son V_c y V_g .

Teniendo en consideración todo lo expuesto, surge naturalmente que todas aquellas variables de síntesis que modifiquen la sobresaturación tendrán una influencia sobre la cinética del proceso de cristalización. El número de parámetros es grande y en general no tienen un rol único ni preciso. Como se observa, la síntesis es muy compleja, los parámetros que pueden modificarla se detallaron ya en la Tabla 1 y las influencias de los principales se describirán a continuación.

2.4 Influencia de la alcalinidad

El grado de polimerización de las especies silicato presentes en solución se rige por los equilibrios siguientes:



O sea que a medida que la alcalinidad disminuye, el equilibrio [1] se desplaza hacia la derecha y la concentración de las especies poliméricas que conduce a la formación de las zeolitas más ricas en sílice aumenta (25, 26).

Por otra parte, el aumento del pH permite un aumento de las especies silicoalumínicas en solución y por lo tanto favorece la formación de precursores (módulos genéticos), lo cual tiende a aumentar la velocidad de nucleación. Se

observa también en estas condiciones un período de inducción más corto y un aumento en la velocidad de conversión en zeolita (27, 28). Este efecto puede apreciarse en la gráfica superior de la Fig.5, para el caso de NaA.

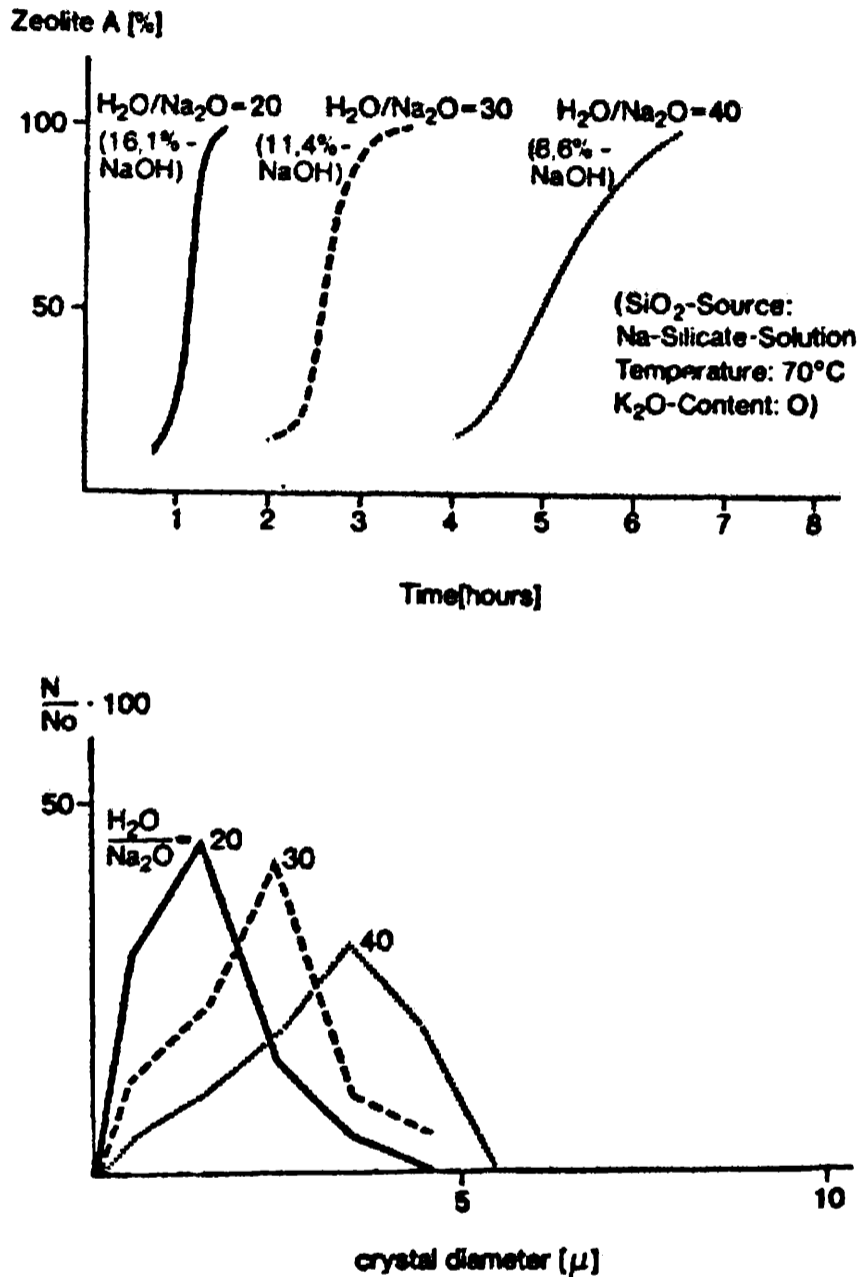


Figura 5. Influencia de la alcalinidad en las velocidades de nucleación y crecimiento (arriba), y sobre la distribución de tamaño de los cristales obtenidos (abajo), en la síntesis de zeolita NaA. (Ref.18).

Además, como la solubilidad de la zeolita es más grande, el rendimiento sólido es menor (25). Es necesario también destacar que una variación importante de la alcalinidad puede producir un cambio en la naturaleza de los módulos genéticos y conducir a la cristalización de una estructura zeolítica diferente.

En el caso particular de la zeolita NaY, se ha comprobado que la cocrystalización de zeolita NaP puede controlarse con el agregado de NaOH (29).

Además se observa que un aumento de pH, traducido en un aumento de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, afecta apreciablemente el valor de la relación Si/Al de la zeolita obtenida, tanto en el caso que se use metacaolinita o sales solubles como materias primas (29, 30). En la Fig.6 se muestra este efecto cuando se realiza la síntesis de zeolita NaY partiendo de ambos materiales.

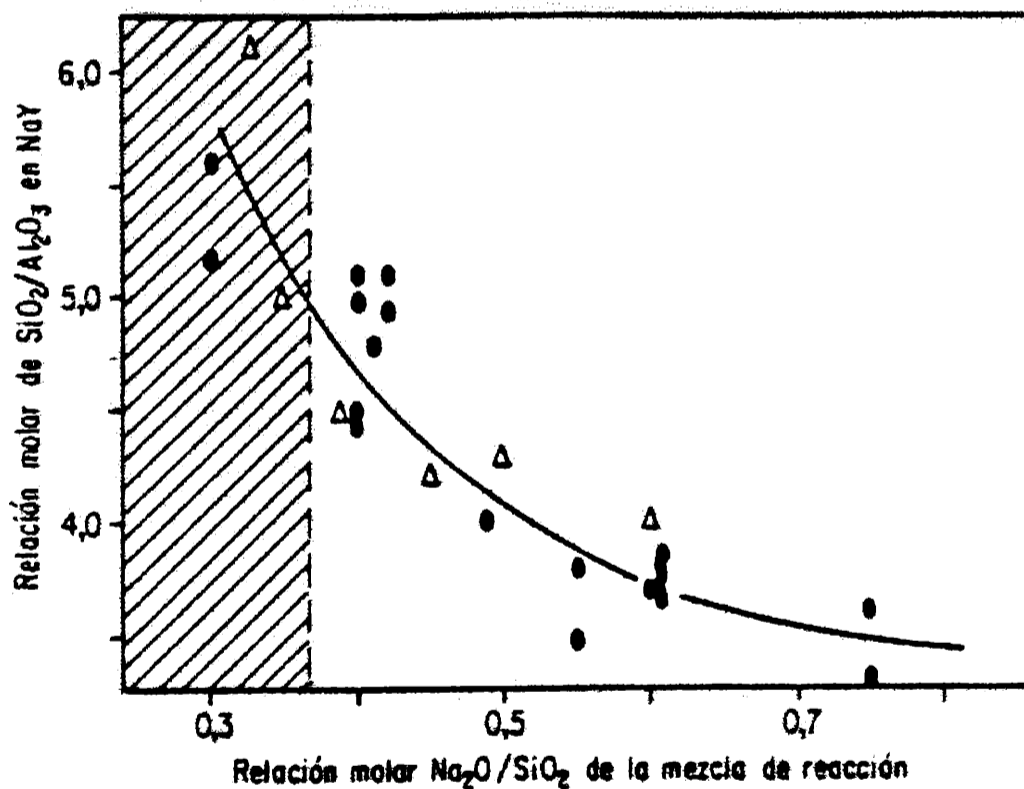


Figura 6. Dependencia de la relación Si/Al de la zeolita obtenida respecto de la alcalinidad de la mezcla inicial de reacción. (Ref.29).

- Δ Materia prima: caolinita
- Materia prima: sales solubles

También un exceso de álcali conduce a una reducción marcada del tamaño de partícula final (ref.29, y parte inferior de la Fig.5).

2.5 Síntesis en presencia de F^-

En cuanto al reemplazo del ion OH^- por el ion F^- , este es un camino mediante el cual una variación del anion produce una disminución de la alcalinidad del medio de reacción.

En uno de los últimos trabajos presentados por Lechert(31), se ha estudiado este efecto en la síntesis de zeolita NaY. Trabajando con semillado, este autor estudia las variaciones en la velocidad de crecimiento de los cristales de NaY.

La Fig 7 muestra la influencia del fluoruro en la velocidad de cristalización. Se observa que el tiempo de cristalización para una misma conversión disminuye notablemente cuando se agrega F^- al medio inicial. El tiempo extremadamente largo de cristalización para el batch que no contiene F^- se debe a una baja alcalinidad y alta dilución.

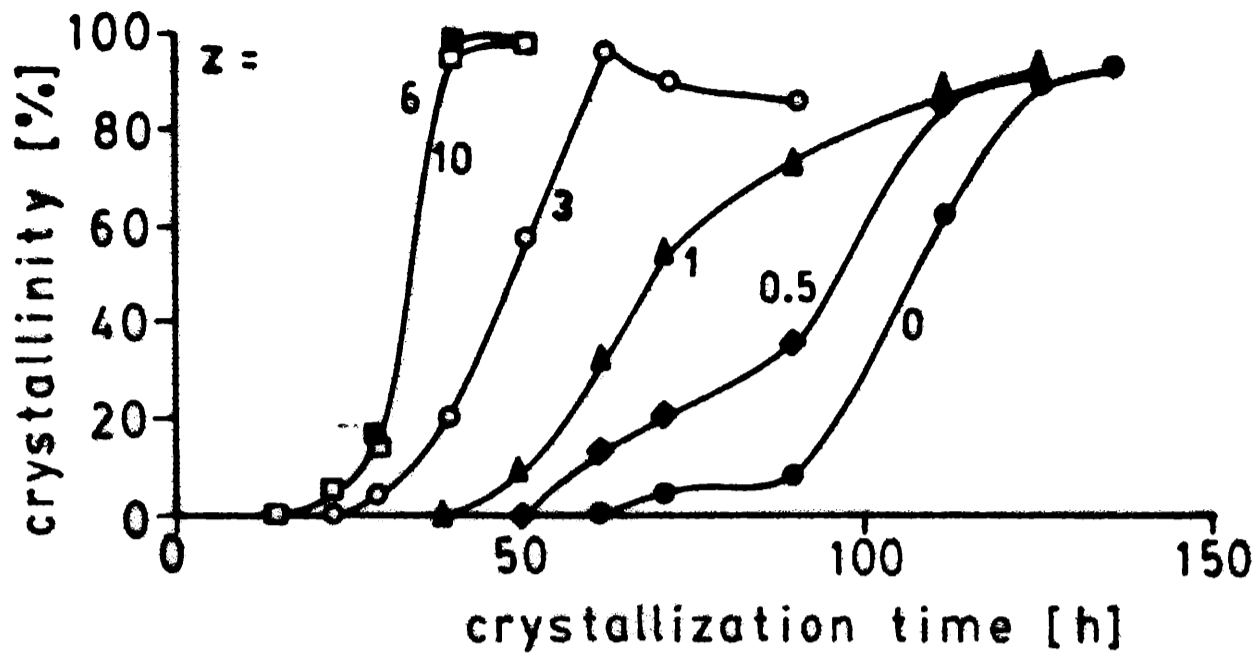


Figura 7. Influencia del F^- en la velocidad de cristalización de NaY, para una mezcla inicial de composición $NaAlO_2 : 5SiO_2 : 2.25NaOH : 400H_2O : zNaF$. (Ref.31).

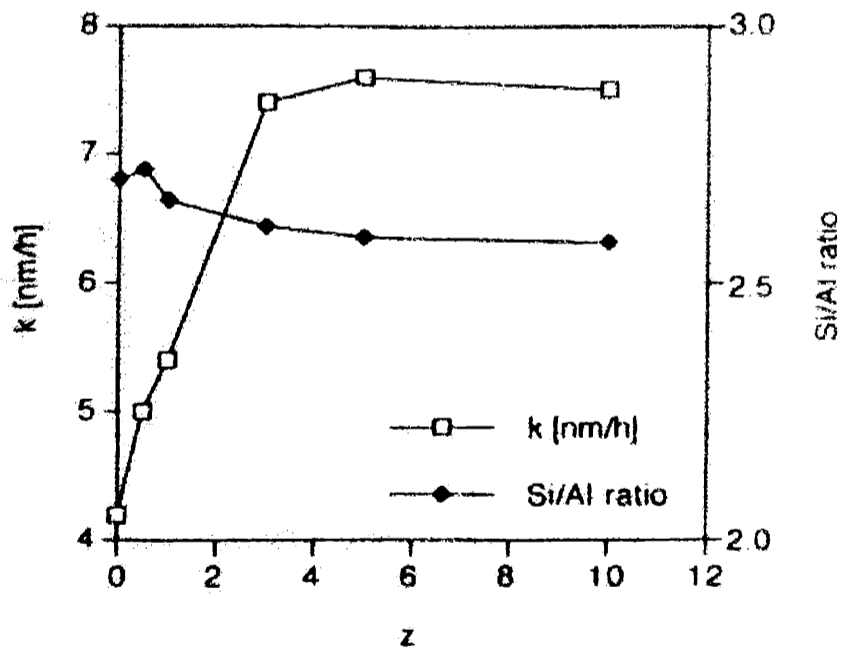
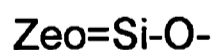
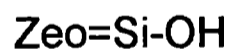


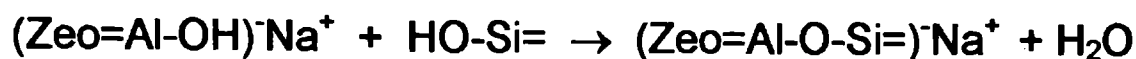
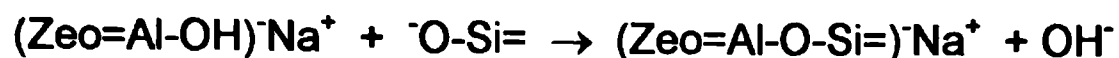
Figura 8. Dependencia de la cte de velocidad para el crecimiento y de la relación Si/Al de la zeolita NaY obtenida en función del contenido de F^- de la mezcla inicial de composición $NaAlO_2 : 5SiO_2 : 2.25NaOH : 400H_2O : zNaF$. (Ref.31).

En la Fig.8, la constante de velocidad para el crecimiento cristalino aumenta con la concentración de F^- , alcanzando una meseta, lo cual se debe a la solubilidad limitada del F^- en presencia de Na^+ a $90^\circ C$. La relación Si/Al de la zeolita obtenida no se altera por el agregado de F^- , en contraste con la adición de $OHNa$, que la altera sensiblemente, como ya fue analizado. Actualmente, existen autores que piensan que la cristalización de zeolitas se realiza a través de la incorporación de oligómeros de sílice o silicealúmina. Sin embargo, Lechert se inclina por pensar que las especies monoméricas presentes son las responsables del crecimiento cristalino. En el caso de la zeolitas Y y X, existe evidencia clara de que la incorporación del AlO_4^- es la etapa determinante. Aquí se encuentra que la constante de velocidad para el crecimiento cristalino depende de dos especies del aluminio monomérico en solución: $Al(OH)_4^-$ y $Al(OH)_3F^-$. El modelo que se plantea para el crecimiento cristalino surge de suponer que solamente aluminato y silicato monoméricos son los responsables del crecimiento cristalino.

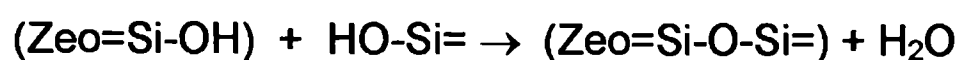
En la superficie de los cristales que crecen se encuentran tres diferentes grupos funcionales:



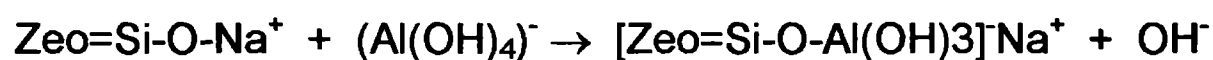
Los complejos de silicato son incorporados en dos diferentes formas
ataque nucleofílico sobre un centro de aluminio en la superficie



reacción de condensación vía un grupo silanol en la superficie



La incorporación de aluminio se describe como una reacción de sustitución nucleofílica entre grupos silanólicos desprotonados en la superficie y las especies aluminio hidratadas



Esta reacción no es solamente la etapa determinante de la velocidad de reacción sino que también determina la relación Si/Al de la zeolita obtenida. Los grupos silanolato en la superficie solamente reaccionan con las especies aluminato solvatadas. Por lo tanto, la presencia de especies aluminato adicionales no modifican la relación Si/Al, la cual está determinada por el grado de disociación de los grupos silanoles. Este último es función exclusivamente del pH, que no se altera por el agregado de fluoruro.

2.6 Influencia de la temperatura

Para cada zeolita existe un rango de temperatura para el cual es posible su cristalización. Las zeolitas más abiertas, como las A, X e Y se forman a baja temperatura, alrededor de 100°C, mientras que las estructuras más cerradas lo hacen, como la analcita, a temperaturas mayores, alrededor de 200°C. Sin embargo, cuando se trabaja en el dominio de composiciones que llevan a la cristalización de zeolita A, se llega a la cristalización de zeolita X bajando apreciablemente la temperatura de cristalización (55°C)(32).

En líneas generales, la influencia de la temperatura es análoga a la de la alcalinidad. Los ensayos experimentales muestran que un aumento de temperatura a alcalinidad constante, en el rango de composiciones de una zeolita determinada, modifica la cinética global de cristalización de la misma forma que un aumento de alcalinidad a temperatura constante (27, 22, 33). Esta dependencia se muestra en la Fig.9 para el caso de la zeolita NaA.

La velocidad de calentamiento empleada para llegar a la temperatura de cristalización también es en algunos casos importante pues puede favorecer la formación de núcleos de especies indeseables.

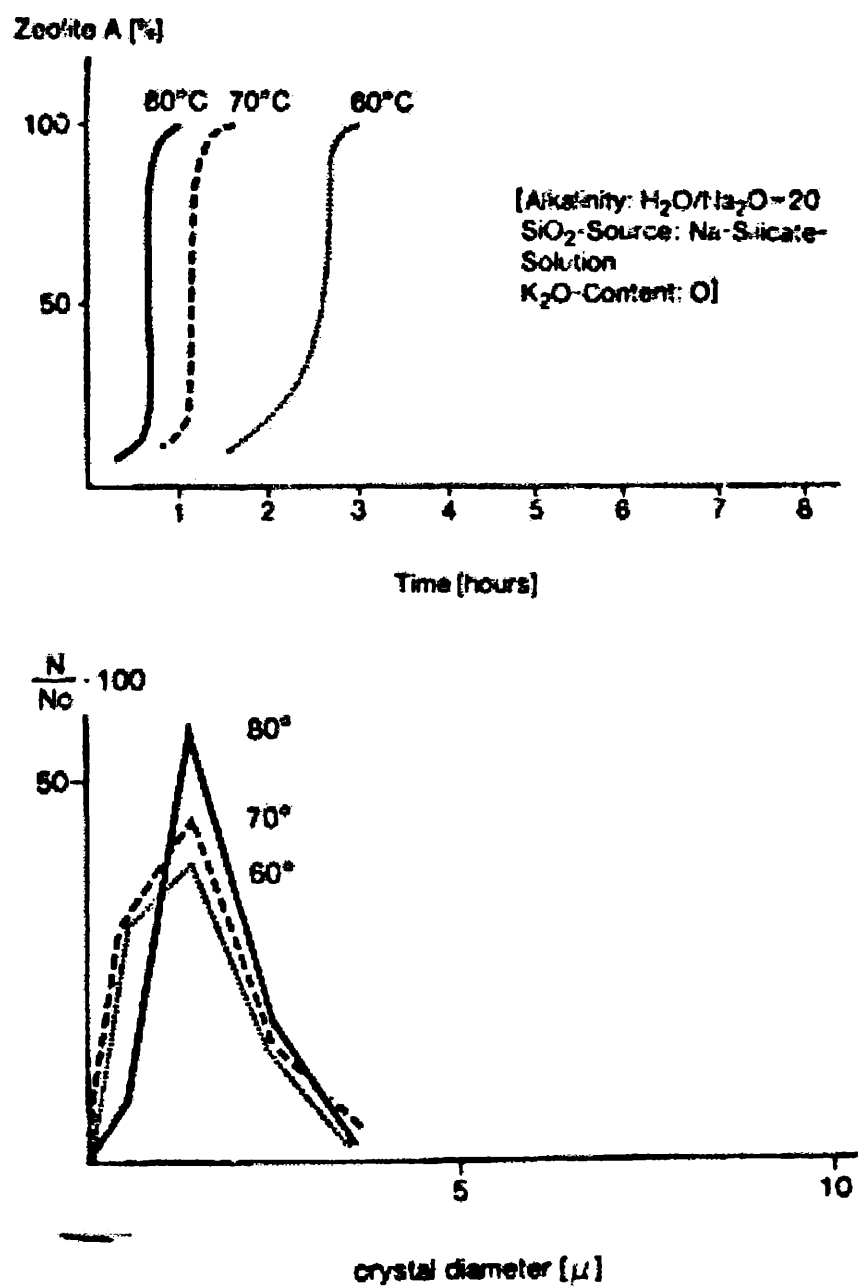


Figura 9. Influencia de la temperatura en la cristalización y en la distribución de tamaño de cristal en la síntesis de NaA. (Ref.18).

2.7 Influencia de los cationes

La naturaleza y la cantidad de iones presentes en la mezcla inicial de reacción son factores muy importantes en la síntesis de zeolitas (17, 34). En efecto, una ligera modificación de uno de estos parámetros puede alterar completamente la reacción de cristalización. Ello es debido al hecho de que los cationes presentes en la síntesis interaccionan con las asociaciones de moléculas de agua de manera diferente de acuerdo a su tamaño y a su carga.

Se ha estudiado, por ejemplo, la influencia de la presencia del ion potasio en la síntesis de zeolita LSX (32). Partiendo de una composición inicial en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ y condiciones de síntesis que llevan a la cristalización de mezclas de zeolitas A y X, se realizó un reemplazo parcial del ion Na^+ por el ion K^+ .

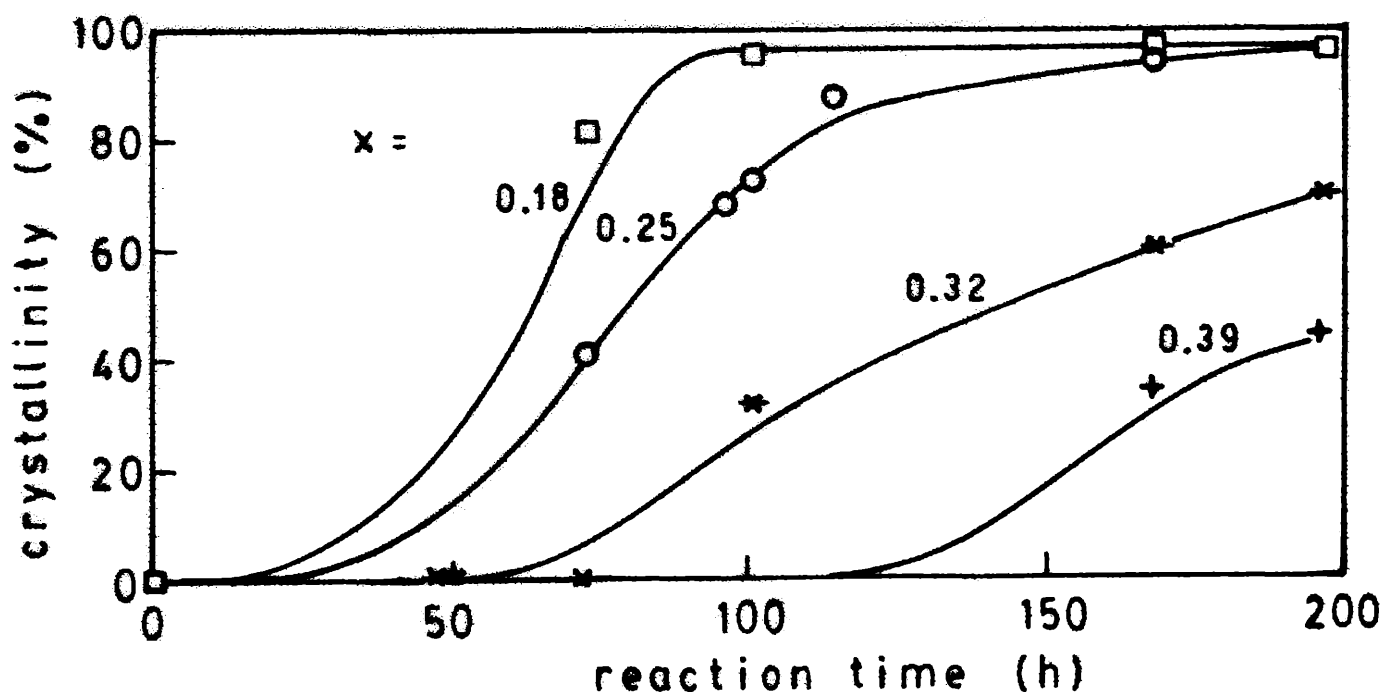


Figura 9. Curvas de cristalización para diferentes valores del parámetro $x = \text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$. (Ref.26).

Se observa que a bajas concentraciones de K^+ , ocurre una co-cristalización de zeolitas A y X, aumentando la proporción de zeolita X con el aumento de K^+ . A un nivel de 0.18 de reemplazo, se obtiene solamente X. A niveles más altos de K^+ , el tiempo necesario para una determinada conversión aumenta notablemente. Para un nivel de reemplazo mayor a 0.5, no se observa cristalización ni siquiera en un período de 10 días.

Las curvas de cristalización para distintas concentraciones de potasio aparecen en la fig 10. Una gradual disminución de la velocidad de cristalización puede observarse a medida que aumenta la concentración de K^+ . Además, la disminución en la velocidad de nucleación es confirmada por un aumento del tamaño de cristal. Por otra parte, la concentración de aluminio en solución aparece regulada por la cantidad de K^+ incorporada (fig 10).

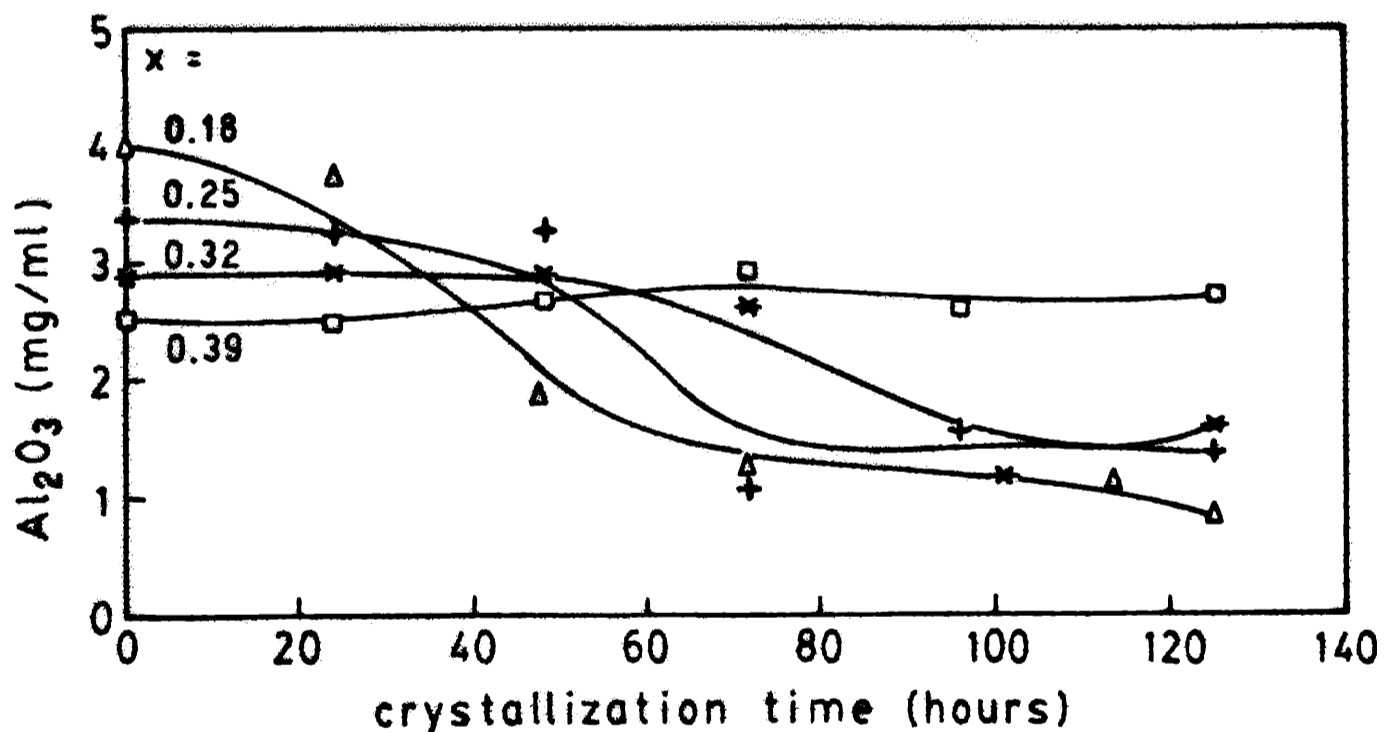


Figura 11. Concentración de Al en la fase líquida en función del tiempo de reacción para distintos valores del parámetro $x = K_2O / (K_2O + Na_2O)$. (Ref.32)

2.8. Los caolines como fuente de sílice y alúmina

Como se mencionó anteriormente, las fuentes de sílice y alúmina que se utilizan para la preparación del gel de síntesis pueden ser sales solubles de estos elementos, o bien minerales de tipo arcilloso. El componente mayoritario de los minerales arcillosos utilizados en este trabajo de tesis es el aluminosilicato denominado caolinita. Como en todas las arcillas naturales, los elementos comunes en los cristales de caolinita son el aluminio, el silicio y el oxígeno.

Debido al tamaño de los elementos oxígeno y silicio (0,14 y 0,026 nm, respectivamente), la unidad estructural más estable entre ambos es un tetraedro que resulta de la unión de cuatro oxígenos con un átomo de silicio, la cual es dominante en los silicatos que dan origen a las rocas. El tetraedro de sílice es capaz de polimerizarse uni, bi y tridimensionalmente.

El ión Al^{3+} no forma tetraedros, sino que se dispone octaédricamente, polimerizándose en dos dimensiones, formando una lámina octaédrica.

La lámina tetraédrica de unidades SiO_4 polimerizadas y la lámina octaédrica son los elementos básicos de construcción de la mayoría de los minerales arcillosos.

Del grupo de las arcillas constituyentes del suelo, la caolinita es una de las que forma cristales laminares de tamaño coloidal ($< 5\mu m$) por repetición de las estructuras tetra (T) y octaédrica (O), con repetición 1:1 (T:O). Este mineral es el que se encuentra constituyendo más del 95% de los diferentes caolines utilizados como materia prima en este trabajo.

La estructura ordenada característica es poco reactiva para la síntesis de zeolitas, pues presenta una baja solubilidad en medio alcalino. Es por ello que se emplean procesos de activación previos a su utilización como material de síntesis, como los que se estudian y proponen en el Capítulo 4 de este trabajo de tesis.

CAPÍTULO 3
MÉTODOS, TÉCNICAS Y EQUIPOS EMPLEADOS

3.1 METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LA ACTIVACION

3.1.1 Activación por calcinación

Las calcinaciones de las arcillas de partida se realizaron pesando 50g de muestra y colocándola en mufla estática, por 2 horas, en aire, con una velocidad de calentamiento de 200°C/hora.

3.1.2 Activación por molienda

Se empleó un molino oscilante del tipo Herzog HSM 100, y se prepararon muestras para tiempos de molienda variables.

Este molino trabaja produciendo efectos de fricción e impacto sobre el sólido que se desea moler. Estos fenómenos son causados por el movimiento relativo de un anillo y un cilindro concéntricos que se encuentran el interior de una cápsula donde se coloca el sólido a tratar. Se aplica un movimiento vibratorio a la cápsula que es el que a su vez produce los movimientos relativos mencionados. La cantidad de caolinita usada para cada operación del molino fue de 30 g. La molienda se realizó a intervalos sucesivos de 15 segundos, entre los cuales el material se mezcló . Esta metodología fue necesaria para evitar los efectos posibles de un aumento de la temperatura de trabajo sobre la estructura de la caolinita.

3.2 METODOLOGÍA USADA PARA LA SÍNTESIS HIDROTÉRMICA

El procedimiento empleado para realizar los ensayos de síntesis hidrotérmica es común para todas las experiencias. Se utiliza como reactor un frasco de polipropileno de 500ml de capacidad. Se coloca dentro del mismo la

arcilla activada, se le agrega, bajo agitación, la solución alcalina pre-calentada a una temperatura cercana a la temperatura de la reacción. Se mantiene la agitación durante 10 minutos para asegurar un buen contacto entre las fases. El reactor se cierra herméticamente y se coloca dentro de una estufa a la temperatura de reacción. Se estima que a los 10 minutos la mezcla se encuentra a la temperatura deseada. Se toma como tiempo cero el tiempo de ingreso del reactor a la estufa.

3.3 LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACION

Cuando se realiza un estudio sistemático en síntesis de zeolitas, es indispensable contar con la posibilidad de poder emplear un número importante de técnicas de caracterización que permitan identificar de manera precisa las propiedades estructurales, físicas y químicas de los materiales de partida y de las zeolitas obtenidas . En este capítulo se detallan los fundamentos para la aplicación de los métodos de caracterización empleados, mientras que luego se cita su aplicación para cada caso en particular.

3.3.1 Análisis químico cuantitativo

Los métodos de análisis empleados para la determinación de la composición química de los sólidos se basan en una completa disolución de la muestra y consiguiente análisis de la solución obtenida (análisis destructivo por vía húmeda) o el análisis efectuado sobre el sólido seco mediante un método físico (análisis no destructivo por vía seca). Entre estos últimos se empleó el análisis por microsonda electrónica, EDAX.

Los métodos de análisis mencionados anteriormente, destructivos o no destructivos, no permiten distinguir entre los átomos de un mismo elemento

que se encuentran dentro o fuera del retículo cristalino. En el caso de las zeolitas, esto es importante pues, por ejemplo, en el caso de emplearse como catalizador o intercambiador catiónico, sólo los átomos de Al de la estructura llevan a la formación de los sitios ácidos de Lewis.

3.3.1.1. Análisis químico cuantitativo de Silicio y Aluminio por vía húmeda

Tanto en los sólidos de partida como en los productos cristalinos zeolíticos, se realizó el análisis cuantitativo de estos dos componentes por el método gravimétrico.

a) *Determinación del contenido de Silicio*

Se pesan 200 mg. de muestra. Se atacan en cápsula de teflon con 20 ml de HCl 1:1, calentando hasta total evaporación del ácido.

Se lleva a estufa durante 1 h. Se retira la cápsula de la estufa y se le agregan 5ml. de HCl concentrado, más 1 ml. de agua destilada. Se vuelve a calentar unos minutos y se filtra con papel de filtro W 540, lavando el precipitado con agua caliente acidulada con HCl. Las aguas madres y las de lavado se reservan para la precipitación del aluminio.

El precipitado filtrado y lavado se calcina a 1000°C, durante 1 h. en crisol de Pt. Posteriormente se retira de la mufla, se deja enfriar en un desecador y luego se pesa (peso A). A este precipitado se le agregan unas gotas de ácido perclórico y 5 ml de ácido fluorhídrico. Se evaporan los ácidos hasta sequedad completa y se vuelve a calcinar a 1000°C hasta constancia de peso.

Una vez calcinado se deja enfriar nuevamente y se vuelve a pesar (peso B).

$$\% \text{SiO}_2 = (\text{Peso A} - \text{Peso B}) \times 100 / \text{Peso de la muestra}$$

b) Determinación del contenido de Aluminio

A las aguas madres que han quedado de la precipitación de la sílice agregar unos mg. de NH_4Cl , luego precipitar el aluminio con el agregado de NH_4OH (1:1), hasta pH 7 - 7,5, pues a pH 8, el precipitado comienza a redisolverse. Se filtra, lavando con agua destilada amoniacal. Llevar a mufla y calcinar a 1000 °C hasta constancia de peso.

$$\% \text{AL}_2\text{O}_3 = \text{Peso del ppdo calcinado} \times 100 / \text{peso de la muestra}$$

3.3.1.2 Análisis químico cuantitativo de Hierro y Titanio

Una cantidad aproximada a 250mg de sólido se disuelve en 10 ml de HF. La solución obtenida se mantiene en caliente hasta que precipita el SiF_4 . Luego el líquido (o su dilución apropiada) se analiza por espectroscopía de absorción atómica.

3.3.1.3 Análisis químico cuantitativo por microsonda EDAX

Los sólidos se analizaron cuantitativamente por microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio Philips SEM 505. La técnica (35) consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones que al chocar con la superficie genera rayos X. La distancia que viajan los electrones en el interior de la muestra depende del peso y del número atómico de los átomos que la componen y de la energía del haz. En general, los electrones se distribuyen en forma hemisférica en el interior del sólido. El análisis requirió una calibración previa que se realizó con mezclas de concentraciones conocidas de Si, Fe, Al y Ti. Tanto para las muestras como para los patrones, se distribuye una pequeña cantidad de sólido sobre un portamuestra metálico previamente pulido. Luego la muestra se cubre con una delgada película de Au mediante la técnica de

sputtering. Esta metodología permite hacerla conductora y observable por SEM, evitando que se dañe por calentamiento o que se cargue negativamente produciendo la deflexión del haz incidente.

3.3.2. Análisis cristalográfico por difracción de rayos X

3.3.2.1. Análisis cualitativo

En este caso, los diagramas de difracción fueron obtenidos con un equipo Philips, modelo PW 1732/10, con radiación CuK y filtro de Ni, a una velocidad de 1°/min. Las condiciones de trabajo fueron voltaje 40Kv, intensidad 20mA, velocidad del goniómetro, 1°/min., 2000 c/s; constante de tiempo 2; velocidad de la carta 1°/min.;slit 1°/0.1°/1°.Las muestras se analizan usando la técnica para análisis de polvos. La identificación de las fases presentes se realizó por comparación de las posiciones de los picos con las de los patrones standard que se encuentran en la bibliografía (4, 36).

3.3.2.2. Análisis cuantitativo

Otra información útil proporcionada por el análisis de DRX es el grado de cristalinidad de la muestra que puede estimarse en base a la intensidad de los picos de difracción. La intensidad de uno o varios picos característicos es confrontada con la de los picos correspondientes de una muestra patrón de la misma estructura y cristalinidad cercana al 100%. El porcentaje de fase cristalina se calcula como

$$\% \text{cristalinidad} = \frac{\text{Intensidad del pico hkl de la muestra}}{\text{Intensidad del pico hkl de la muestra patrón}}$$

3.3.2.3. Evaluación del grado de cristalinidad en caolinitas por medidas de DRX

La cristalinidad de las caolinitas de partida se evaluó a través de la medida del índice de Hinckley.

Esta medida considera los picos de reflexión de los planos (1 -1 0) y (1 1 -1), situados a valores de ángulo $2\alpha = 20.4^\circ$ y 21.3° respectivamente cuando se usa radiación $\text{CuK}\alpha$. El método consiste en calcular una relación entre las alturas de los picos mencionados tomadas a partir de una línea base trazada desde la intersección de los picos (0 2 0) - (1 1 0) hasta el fondo correspondiente al centro del pico (1 -1 1) (aprox. $2\alpha = 22^\circ$). Estas medidas se combinan para formar el numerador y se dividen por la altura del pico (1 -1 0), medida a partir del fondo usual del diagrama. La figura indica las alturas involucradas y la relación matemática para el cálculo del índice de cristalinidad

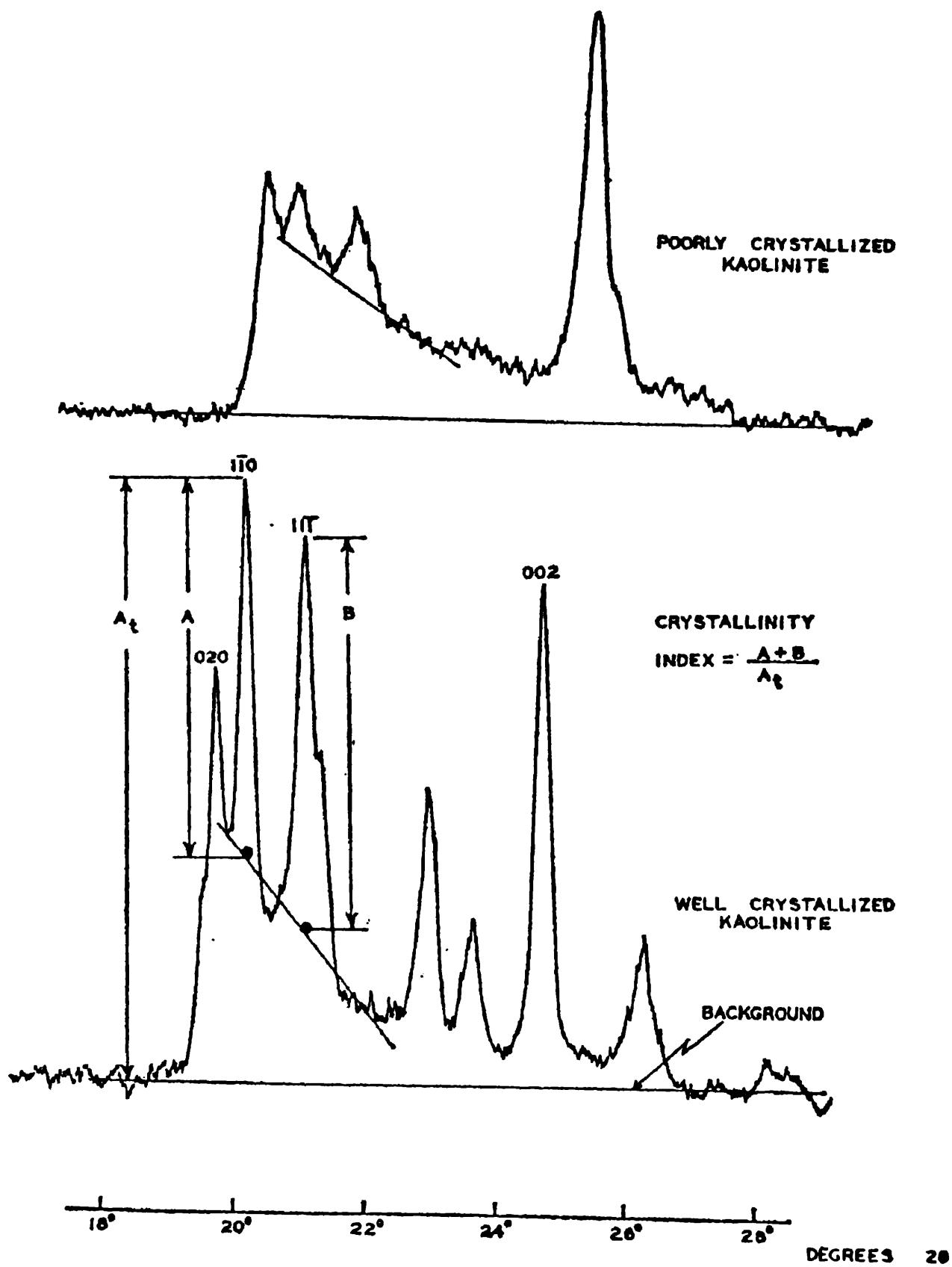


Figura 12 Análisis del diagrama de DRX para la determinación del índice de cristalinidad de las caolinitas (42)

3.3.3. Análisis por Espectroscopía Infrarroja

Esta espectroscopía se utilizó fundamentalmente para caracterizar los materiales arcillosos empleados como materia prima, con el objeto de identificar el número de coordinación del Al a través del análisis estructural en la región comprendida entre 1500 y 400 cm^{-1} . Existen algunas bandas de absorción en esta zona que permiten distinguir entre la presencia de Al en coordinación tetra u octaédrica (47, 48).

Los espectros de IR se registraron con un equipo Bruker, modelo IFS66, empleando la técnica de pastillaje en KBr. Esta técnica, adecuada para el análisis de muestras de polvos finos, consiste en la obtención de una pastilla compactada por prensado. Aproximadamente 1 mg de muestra se mezcla con 250-300mg. de KBr en polvo, y luego se prensa a 15.000 psig.

3.3.4. Determinaciones de punto de cero cargas

3.3.4.1 Determinación del punto isoeléctrico (IEP) por medidas del potencial de difusión.

Para obtener los valores de IEP por determinaciones del potencial de difusión, se siguió el método desarrollado por Tschapek (37). En esta técnica se determina el número de transporte catiónico a diferentes valores de pH. El número de transporte se obtiene de la fuerza electromotriz (FEM), originada por los iones del electrolito moviéndose dentro de la muestra cargada entre dos concentraciones diferentes del mismo electrolito (KCl). Las medidas de FEM se realizaron en un electrómetro digital Keithley 615 con electrodos de calomel.

El IEP es el valor de pH correspondiente al número de transporte del catión (t_+) igual a 0,5 en un diagrama de t_+ contra el pH de la muestra.

3.3.4.2 Determinación del punto de cero cargas por titulaciones potenciométricas

En este caso los valores de PZC fueron obtenidos por titulaciones potenciométricas, realizadas sobre 2 g de muestra a la cual se agregaron 90 ml de KCl 10^{-1} ó 10^{-3} M como electrolito soporte. Para cada experimento, las muestras fueron tituladas en atmósfera de N_2 con HCl o KOH (0.1M) con intervalos de 15 minutos entre adiciones. En cada titulación, la adsorción relativa de H^+ u OH^- por la muestra sólida, se calculó en función de los equivalentes de ácido o álcali empleados expresados en unidades de $\mu C/g$ y se graficó en función de la variación de pH. El punto de intersección entre las dos curvas potenciométricas obtenidas para cada concentración de electrolito soporte fue considerado el PZC de cada muestra.

3.3.5 Análisis por resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si y de ^{27}Al

La introducción de la técnica de rotación de ángulo mágico en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear ha mejorado mucho la resolución de los espectros obtenidos para las sustancias sólidas.

En las zeolitas, la espectroscopía de ^{29}Si MAS-RMN permite la determinación de la relación Si/Al y el número de sitios cristalográficamente diferentes. En los espectros de silicatos y aluminosilicatos se obtienen líneas definidas que hacen posible distinguir los átomos de Si que pueden estar ligados, a través de los átomos de oxígeno, con 0, 1, 2, 3 ó 4 átomos de Al. En la Fig. 13 se muestra un espectro de este tipo para las zeolitas Y y ZSM-20, donde el número de líneas depende del número de átomos de Al presentes en la segunda esfera de coordinación del Si.

Como la intensidad de cada pico es proporcional al número de átomos de Si en esa dada coordinación, es posible también la determinación cuantitativa.

De una manera semejante, los espectros de ^{27}Al MAS-RMN sirven para caracterizar a las especies de Al de diferente coordinación.

Este tipo de espectroscopía se empleó, al igual que la espectroscopía IR, para determinar el estado de coordinación del Si y el Al en los compuestos arcillosos que se usaron como material de partida para las síntesis.

Los espectros de ^{29}Si fueron registrados en un equipo ChemMagnetics CMX-200, siendo el pulso de 45° y a 3 KHz. Para los espectros de ^{27}Al se usó un equipo Chem Magnetics CMX Infinity 400, empleando un pulso de 22° y 14 KHz.

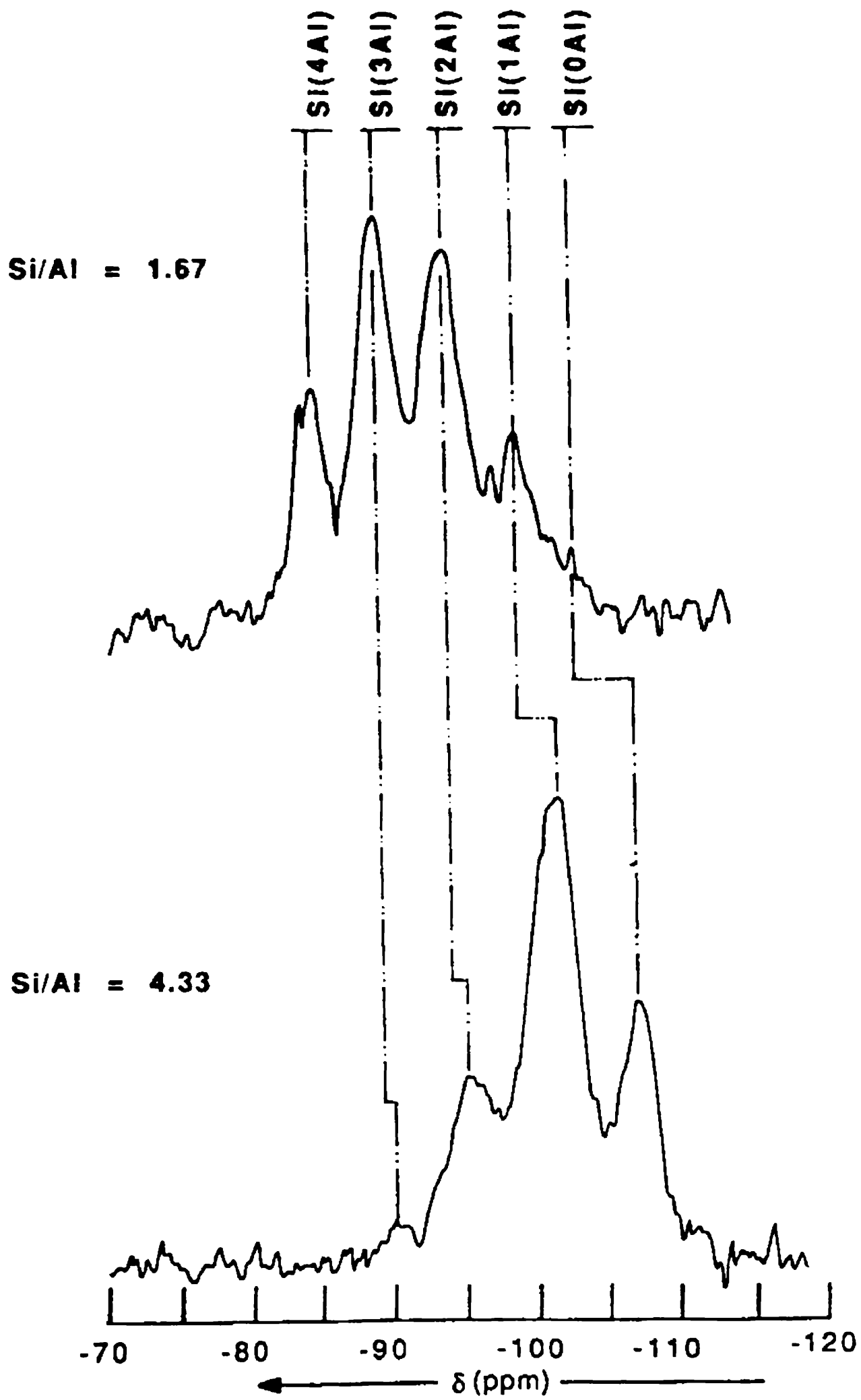


Figura 13. Espectro ^{29}Si MAS-RMN de este tipo para las zeolitas Y y ZSM-20 (38)

3.3.6. Análisis Morfológico por Microscopía de Barrido Electrónico

El tamaño y morfología de los sólidos estudiados se determinó por microscopía de barrido electrónico (SEM), utilizando el equipo y la forma de preparación de las muestras detalladas en el apartado 3.3.1.3 . Previo al análisis, las muestras se recubrieron con una delgada película de Au.

3.3.7. XPS y espectros de Al Auger inducido Bremsstrahlung

Los datos de XPS y espectros de Al Auger inducido Bremsstrahlung fueron realizados para todas las muestras con un analizador triple CLAM2 , operado en vacío en el rango 10^{-9} Torr, utilizando la radiación Mg $K\alpha$ y un analizador constante de transmisión de energía de 20eV. Las muestras en forma de polvo fueron soportadas en cintas adhesivas de doble faz de carbón conductor. Todos los espectros fueron obtenidos a ángulos de despegue de 90° . Adicionalmente, algunos espectros fueron obtenidos a menores ángulos de despegue (45°). Todos los valores de energía de unión fueron corregidos por la carga con la señal del C 1s, el cual se determinó en 284,6eV. La carga de la muestra fue controlada obteniendo los espectros del C1s antes y después de la acumulación de cada espectro de la muestra y se encontró que es menor que 0,1 eV. Todos los espectros Al KLL fueron refinados por la computadora utilizando un programa basado en los procesos descritos en la literatura (55) y las energías de unión son de una precisión de $\pm 0,2$ eV. Las áreas de los espectros fueron calculadas por integración de los picos después de una substracción de la línea de base siguiendo los métodos indicados en la literatura (55).

Los datos de XPS y las concentraciones atómicas relativas fueron calculadas utilizando los factores de sensibilidad atómicos tabulados ($ASF_{Al\ 2p}=0.185$ y $ASF_{Si\ 2p}= 0.27$ (56)).

CAPÍTULO 4
ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LOS PROCESOS DE
ACTIVACIÓN DE LAS CAOLINITAS DE PARTIDA

En este capítulo se presentan los estudios relacionados con las modificaciones estructurales que sufren los caolines durante la etapa de activación. La metodología empleada consistió en la aplicación de distintas técnicas de caracterización para diferenciar los sólidos iniciales de los obtenidos luego de diferentes tratamientos de activación y, posteriormente, realizar la evaluación de los posibles cambios de reactividad asociados a estos tratamientos.

En una primera parte, se analizan los resultados obtenidos cuando la arcilla se activa por calcinación a altas temperaturas. Como generalmente no es fácil acceder a una fuente de caolinita libre de impurezas, se estudió adicionalmente la activación térmica de caolines impurificados con Fe. El Fe es la impureza más habitual en los caolines naturales, junto con el cuarzo. El cuarzo permanece inalterable a lo largo de la síntesis hidrotérmica y acompaña como impureza a la zeolita obtenida, existiendo un tratamiento previo que permite eliminarlo (39). En el caso de impurezas de Fe, se encuentra en la bibliografía reciente (40) que la presencia de este elemento modifica la cinética de cristalización de zeolitas a partir de caolinitas. Sin embargo, otros autores, que han utilizado como materiales de partida sales solubles, encuentran que la influencia que el Fe ejerce es equivalente a la producida por cualquier impureza sólida, independientemente de su naturaleza (41).

Debido a esta disparidad de resultados, y como en nuestro país todos los yacimientos caoliníticos explotados contienen Fe en alguna proporción, en este capítulo se estudió la activación térmica de caolines con tenores variables de Fe y las posibles variaciones de reactividad debidas a la presencia de esta impureza.

En una segunda parte, se estudian los efectos de la activación por molienda por impacto. En la búsqueda de métodos alternativos para lograr la destrucción de la estructura caolinítica, se encontró interesante la técnica de molienda por impacto, que se conoce como "high-energy ball milling" la cual produce una serie de modificaciones estructurales en los sólidos tratados que todavía no han sido completamente estudiadas. Esta técnica colapsa gradualmente la estructura cristalina de la arcilla, transformándola en un sólido

amorfo. Se piensa que los productos de esta molienda son en algunos casos similares a los obtenidos cuando las arcillas son dehidroxiladas por calcinación (43, 44). Se presentan aquí los resultados obtenidos al estudiar los cambios producidos en la estructura de la caolinita por una molienda exhaustiva y, consecuentemente, sobre su reactividad en la síntesis de zeolitas, comparándolos con las modificaciones producidas por activación térmica.

4.1. EVALUACIÓN DE CAOLINES ACTIVADOS POR CALCINACIÓN.

4.1.1. Materiales de partida

Se utilizaron dos caolinitas naturales

Caolinita "C" de un yacimiento existente en la Pcia. De Chubut

Caolinita "F", provista por la compañía Fisher, de EEUU.

Ambas se caracterizaron química y mineralógicamente, como se detalla a continuación

Análisis químicos de las arcillas originales

El análisis químico cuantitativo se realizó por análisis gravimétrico para Al y Si, como se describe en 3.3.1, determinándose Fe y Ti por absorción atómica. La cantidad de agua se determinó por calcinación a 950°C.

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico y grado de cristalinidad (I_H) de las caolinitas utilizadas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O	cuarzo (%DRX)	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	I_H
C ₀	51.9	34.5	1.9	0.5	12.2	12.0	0.66	0.77
F ₀	42.5	40.8	0.5	2.1	13.9	n.d	0.96	0.86

Obtención de muestras con contenidos variables de Fe

Obtención de muestras con contenidos variables de Fe

Con el objeto de tener materiales de partida con contenidos variables de Fe, a la arcilla F se le realizó un agregado de 2% de Fe_2O_3 , mientras que la arcilla C se sometió a un tratamiento de desferrificación (45).

Para el agregado de Fe_2O_3 , 8 g. de la arcilla F y 2 g de Fe_2O_3 (E.H.Sargent, puro) se agregaron a 1000 ml de agua. La suspensión se agitó durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea. Luego se filtró y el sólido se secó en estufa a 80°C.

Para el proceso de desferrificación, 5 gr de arcilla C se trataron con 40 ml de citrato de sodio 0.3 M, 5 ml de NaHCO_3 1 M y 1 g. de Na-ditionita. Se mantuvo la mezcla a 60°C durante 15 minutos, al cabo de los cuales se le agregó 1 g de sodio ditionita, manteniendo la misma temperatura. A los 15 minutos se repitió este agregado, y se esperaron otros 15min. Luego se filtró y el sólido se secó en estufa a 80°C. Al finalizar este tratamiento, se controló el ataque producido en la estructura cristalina de la arcilla por difracción de rayos X, a través del índice de Hinckley.

Con el objeto de tener materiales de partida con contenidos variables de Fe, a la arcilla F se le realizó un agregado de 2% de Fe_2O_3 , mientras que la arcilla C se sometió a un tratamiento de desferrificación detallado en la Ref. (45), controlando el ataque producido en su estructura cristalina por difracción de rayos X, a través del índice de Hinckley.

4.1.2. Obtención de las muestras activadas

Las muestras F, la F con el agregado de Fe (F_{Fe} en adelante), la C y la C desferrificada (C_{desf} en adelante), se calcinaron bajo condiciones estáticas a diferentes temperaturas, durante 2 hs. Las temperaturas seleccionadas fueron 500, 750, 800, 900 y 980°C, denominándose a estas muestras de la siguiente manera

Serie F: $F_{500, \dots, 980}$ $F_{Fe500, \dots, Fe980}$

Serie C: $C_{500, \dots, 980}$, $C_{desf500, \dots, desf980}$

4.1.3. Medidas de la reactividad para la síntesis hidrotérmica

Sobre estas series de muestras calcinadas se realizó la síntesis hidrotérmica de zeolitas, utilizando la metodología descrita previamente (ver punto 3.2), en condiciones estáticas, a presión autógena y a 98 °C, en medio de NaOH.

Se eligió la concentración de NaOH como para iniciar la síntesis de zeolitas con una relación molar Na_2O/Al_2O_3 de 2.5, apropiada para obtener como producto mayoritario de reacción zeolita NaA.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción, separándose el líquido del sólido por centrifugación. Los sólidos obtenidos se lavaron a pH=10 y se secaron en estufa a 110°C.

4.1.4. Caracterización

Para caracterizar las dos series de materiales de partida, se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y medidas de punto de cero carga (PZC), mientras que el tamaño y morfología de las partículas de las zeolitas obtenidas como producto final se determinó por microscopía de barrido electrónico (SEM), con los equipos y

metodologías detallados en el Capítulo 3.

Caracterización por Difracción de rayos X

Las muestras de partida se analizaron como se describió en 3.2.2, usando la técnica para análisis de polvos.

La identificación de los productos se realizó por comparación de las posiciones de los picos con las de los patrones standard (4), y la cantidad relativa de zeolita obtenida en cada serie de experimentos se calculó comparando las intensidades de las principales reflexiones con la de la muestra de mayor conversión.

La cristalinidad de las caolinitas de partida se evaluó a través de la medida del índice de Hinckley, tal como se describe en.3.3.2.3.

Caracterización por espectroscopía infrarroja

Los espectros de IR se registraron empleando la técnica de pastillaje en KBr, como se detalla en 3.3.3.

Caracterización por puntos de cero carga

Los valores de PZC fueron obtenidos por titulaciones potenciométricas, con el método descrito en 3.3.4.2.

4.1.5. Resultados de los estudios sobre las muestras iniciales utilizadas para la síntesis hidrotérmica (Series F y C).

Medidas de DRX e IR

Los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de caolinita tratada químicamente y calcinada a diferentes temperaturas se muestran en las Figuras 14 y 15, respectivamente.

La Fig.14 corresponde a la caolinita F inicial y a los productos obtenidos a partir de esta arcilla usando las diferentes temperaturas de calcinación. Los tratamientos térmicos produjeron las mismas variaciones en los diagramas de difracción de la caolinita C.

Surge también de los difractogramas que las caolinitas de partida, muestras F₀ y C₀, presentan un alto grado de cristalinidad con índices de Hinckley de 0.86 y 0.77 respectivamente (Tabla 2).

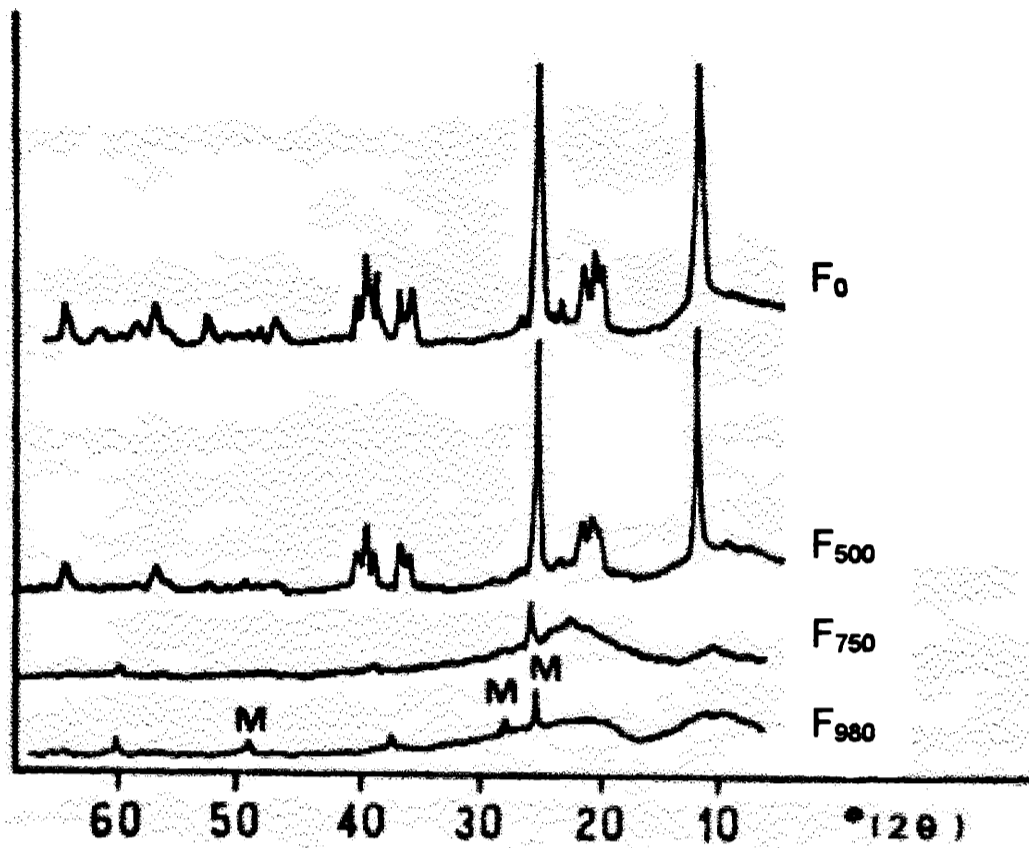


Fig. 14: Difractogramas de rayos X de las muestras F tratadas térmicamente. M = mullita.

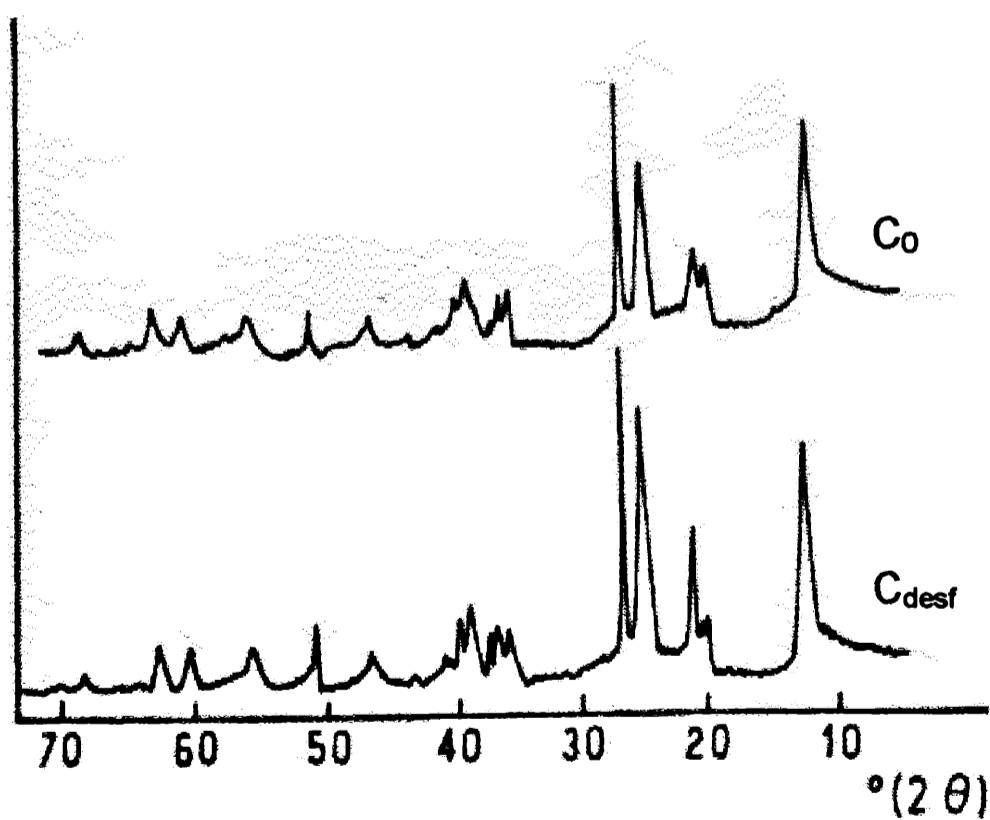


Fig. 15: Difractogramas de rayos X las muestras C y Cdesf.

Los difractogramas mostraron que en la muestra C (Figura 15) el tratamiento de remoción química de hierro produjo una disminución del grado

de cristalinidad (indicado por el índice de Hinckley obtenido sobre los picos (111), (110) y (020)), como el resultado del deterioro de algunas partículas de arcilla producido por la reacción química de la ditonita de Na sobre el Al estructural. Este efecto coincide con los resultados informados en la Ref. (45).

Con respecto al tratamiento térmico, el aumento de temperatura produjo una pérdida gradual de cristalinidad en toda la serie de muestras F.

Como se aprecia en la Fig.14, esta pérdida de cristalinidad produjo una evidente reducción gradual de altura de los picos (111), (110) y (020) hasta llegar a los 750°C, donde se obtuvo metacaolinita no cristalina. A 980°C, se observó la aparición de picos de mullita (3.41, 3.21 y 1.84 Å), en coincidencia con lo descrito en la Ref. (46), con la simultánea segregación de sílice.

La Fig. 16 muestra los espectros de IR para las series F (Fig.16.a) y F_{Fe}.(Fig. 16.b).

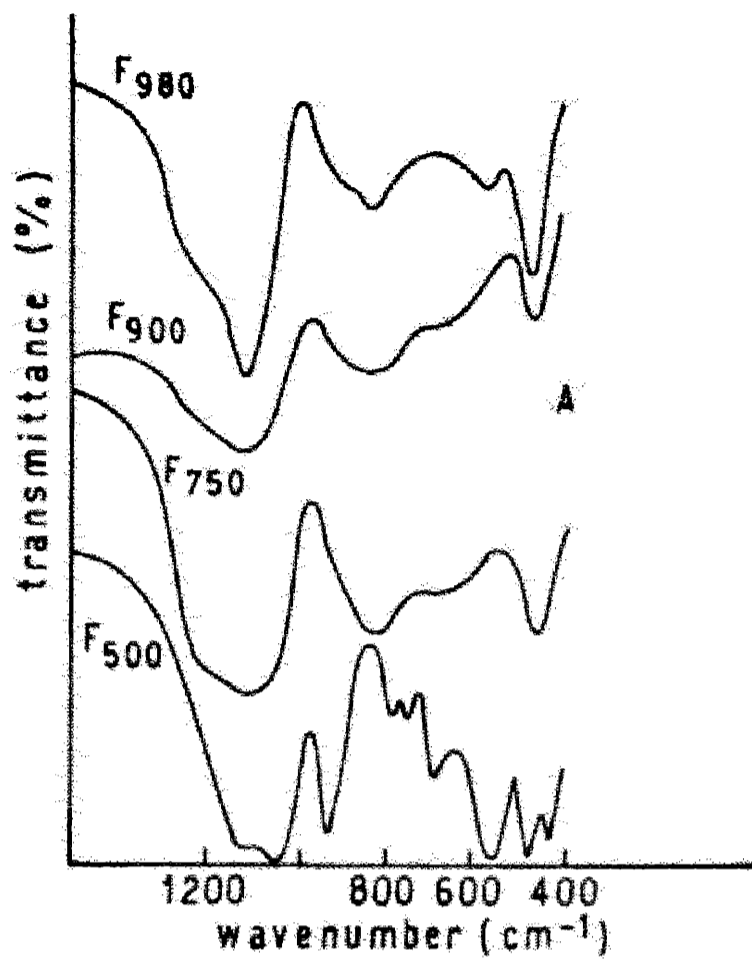


Fig. 16a: Espectros de IR de las muestras F.

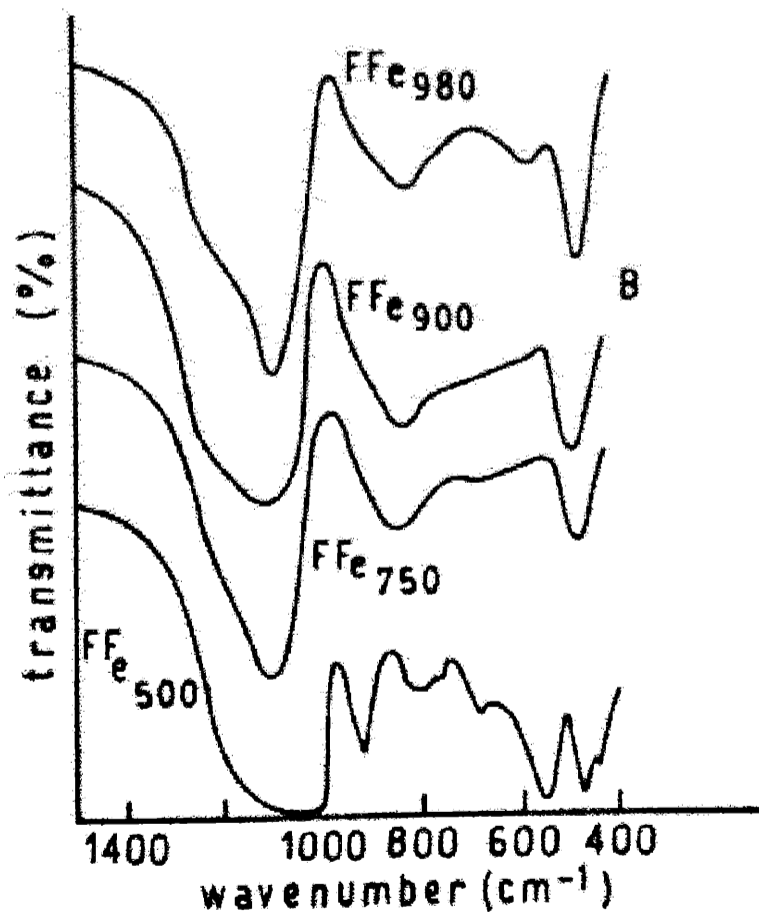


Fig. 16b: Espectros de IR de las muestras F_{Fe}.

Las evoluciones de los espectros IR con la temperatura para las series F y F_{Fe} fueron idénticas independientemente de los contenidos en hierro. En ambas series, el tratamiento térmico produce un corrimiento en la banda de absorción desde 537cm⁻¹ (F₅₀₀ y F_{Fe500}) a 800cm⁻¹ (F₇₅₀, F₉₀₀, F_{Fe750} y F_{Fe900}) lo cual coincide con el cambio de coordinación octaédrica a tetraédrica del Al (47) y fue atribuido a la transformación caolinita-metacaolinita (48). Esta coordinación tetraédrica del Al fue estable hasta 980°C, donde la banda de absorción a 800 cm⁻¹ desaparece y aparece una nueva a 550cm⁻¹ asignada a Al octaédrico. La misma evolución del espectro IR fue observada para las series C y C_{desf}.

Medidas de PZC

La sensibilidad de las curvas de titulación potenciométrica y el PZC determinado a partir de ellas, hacen posible el seguimiento de los cambios de carga eléctrica superficial debido a los diferentes contenidos iniciales de hierro y el comportamiento térmico del caolín, previo a la síntesis de zeolita. La Fig. 17 muestra las curvas de titulación potenciométrica para la serie F y la Fig.18 las correspondientes a la serie F_{Fe}.

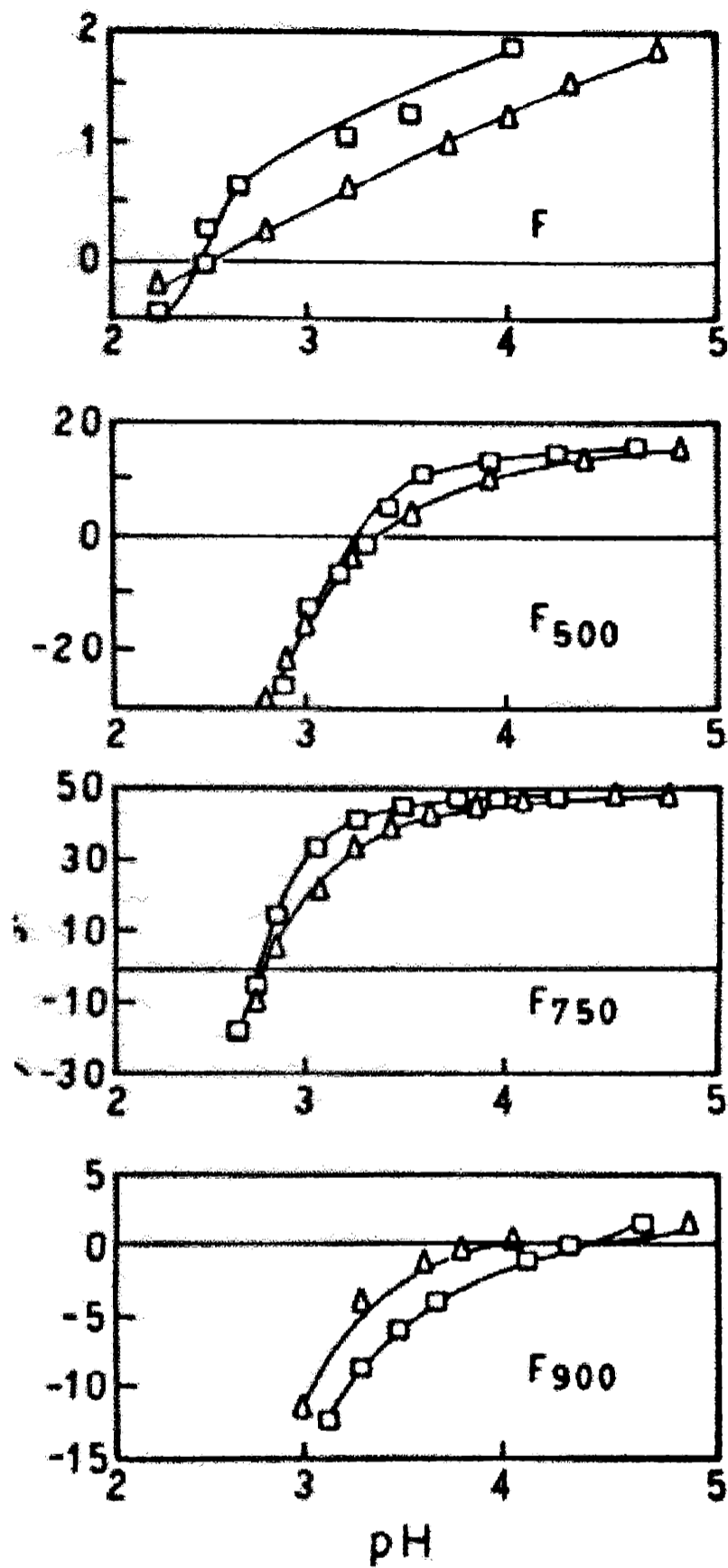


Fig.17: Curvas de titulación potenciométrica de las muestras F tratadas térmicamente. electrolito soporte KCl: (Δ) = 10^{-1} , (\square) = 10^{-3} M.

Valores en ordenadas: ($\mu\text{C/g}$) 10^6

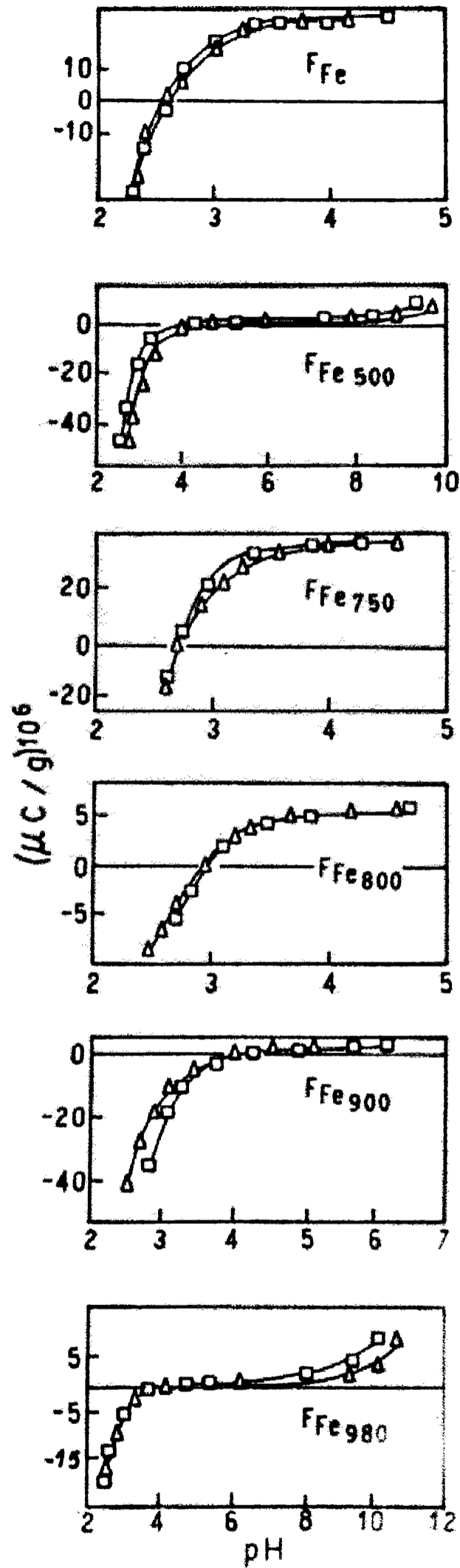


Fig.18: Curvas de titulación potenciométrica de las muestras F_{Fe} tratadas térmicamente. Electrolito soporte KCl: (Δ) = 10^{-1} , (\square) = 10^{-3} M.

El aumento de pH_{PZC} de $\text{pH}=2,5$ a $\text{pH}=3,3$ en las muestras tratadas hasta 500°C correspondió a la deshidroxilación de la capa octaédrica (49). Un posterior aumento de la temperatura a 750°C produjo una disminución del pH_{PZC} hasta 2,6, lo cual no es consistente con la aparición de Al coordinado tetraédricamente, observado por IR, y que podría ser asignado a la formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debería aumentar el pH_{PZC} , sin embargo los resultados obtenidos podrían explicarse debido que se forma una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una superficie específica muy pequeña. Esto estaría confirmado por los valores que muestran la reducción de superficie específica para las muestras F a F_{750} (de 40 a $12.5 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente), en concordancia con la disminución encontrada en el pH_{PZC} (50).

Para las muestras tratadas a 900 y 980°C el valor de pH_{PZC} fue modificado por la aparición de mullita, como lo muestran los diagramas de DRX en coincidencia con los datos de Tschapek (49). El pH_{PZC} de SiO_2 es cercano a 3, sin embargo, el pH_{PZC} de la mezcla (mullita + SiO_2) debería ser menor que el pH_{PZC} de la mullita pura ($\text{pH}_{\text{PZC}}=8.0$) (51).

El corrimiento de 0.1 pH_{PZC} de la muestra F_{Fe} con respecto al de la muestra F, como los corrimientos de todas las muestras F_{Fe} tratadas térmicamente, indicó la presencia del óxido de hierro agregado (52).

La Fig. 19 muestra las titulaciones potenciométricas de las muestras C y C_{desf} .

Puede verse que la muestra C_{desf} mostró un corrimiento de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 0.2$ hacia altos pH con respecto a la muestra C en lugar de la disminución de pH_{PZC} esperada por la remoción de hierro (0.6% como Fe_2O_3 , determinado por análisis químico) (45). También fue observado un cambio de densidad de carga superficial para la muestra C_{desf} con respecto a la muestra C en el mismo rango de pH. Estos resultados podrían ser explicados suponiendo una segregación de Al desde la estructura deteriorada de la caolinita (indicada por la disminución de cristalinidad DRX). Un posterior recubrimiento de la caolinita remanente por una capa de Al oxi-hidróxido podría producir un aumento de pH_{PZC} , en coincidencia con los resultados obtenidos previamente en caolinita molida (53).

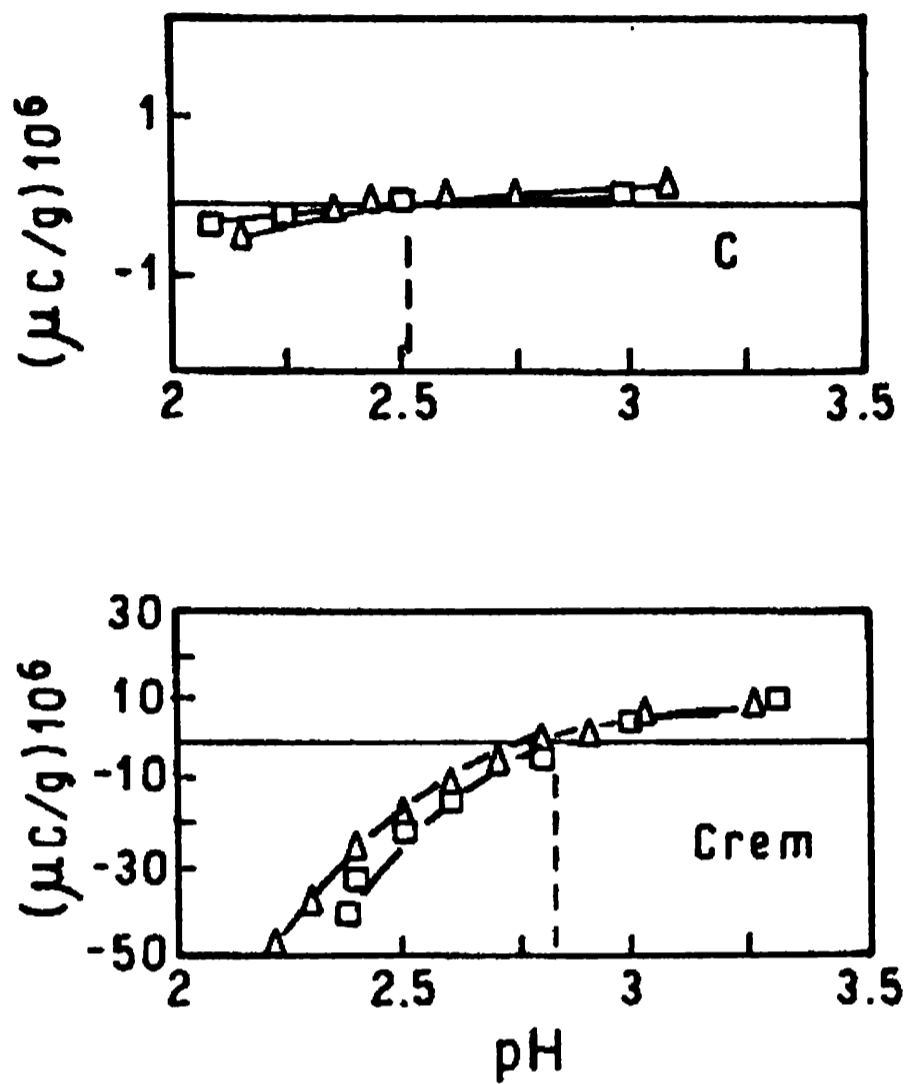


Fig.19: Curvas de titulación potenciométrica de las muestras C y C_{desf} , electrolito soporte KCl: (Δ) = 10^{-1} , (\square) = 10^{-3} M.

4.1.6. Síntesis Hidrotérmica.

En este caso, la síntesis hidrotérmica se realizó a 98°C. Se utilizó una solución de NaOH 1.5 M en cantidad suficiente como para obtener una relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$, apropiada para producir una zeolita NaA como producto mayoritario.

Los resultados de la síntesis hidrotérmica se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultado de la síntesis hidrotérmica.

Muestra	Tipo de zeolita		%de zeolita A [DRX]		Tamaño de cristal [μm]
	Tiempo de reacción[hs]		Tiempo de reacción[hs]		
	3h	10h	3h	10h	
F ₅₀₀	A+HS	trA+HS	-	-	-
F ₇₅₀	A	A	69	96	<3.5*
F ₉₀₀	A	A	100	98	<3.0*
F ₉₈₀	trX+NaP	NaP	-	-	-
F _{fe500}	A+HS	trA+HS	-	-	-
F _{fe750}	A	A	70	83	<3.0*
F _{fe900}	A	A	89	86	<3.0*
F _{fe980}	trX+NaP	NaP	-	-	-
C ₇₅₀	A	A+HS	100	-	<3.0**
C _{desf750}	A	A+HS	49	-	<2.5**

Tr=trazas

* = para 10 hs de reacción

** = para 3 hs de reacción

En todas las series de muestras, los análisis de SEM de los productos sólidos mostraron cristales cúbicos de $3\mu\text{m}$ de arista, en promedio. En la Fig. 20 se observa la morfología usual de la zeolita A encontrada en las partículas obtenidas a partir de la muestra F_{750}

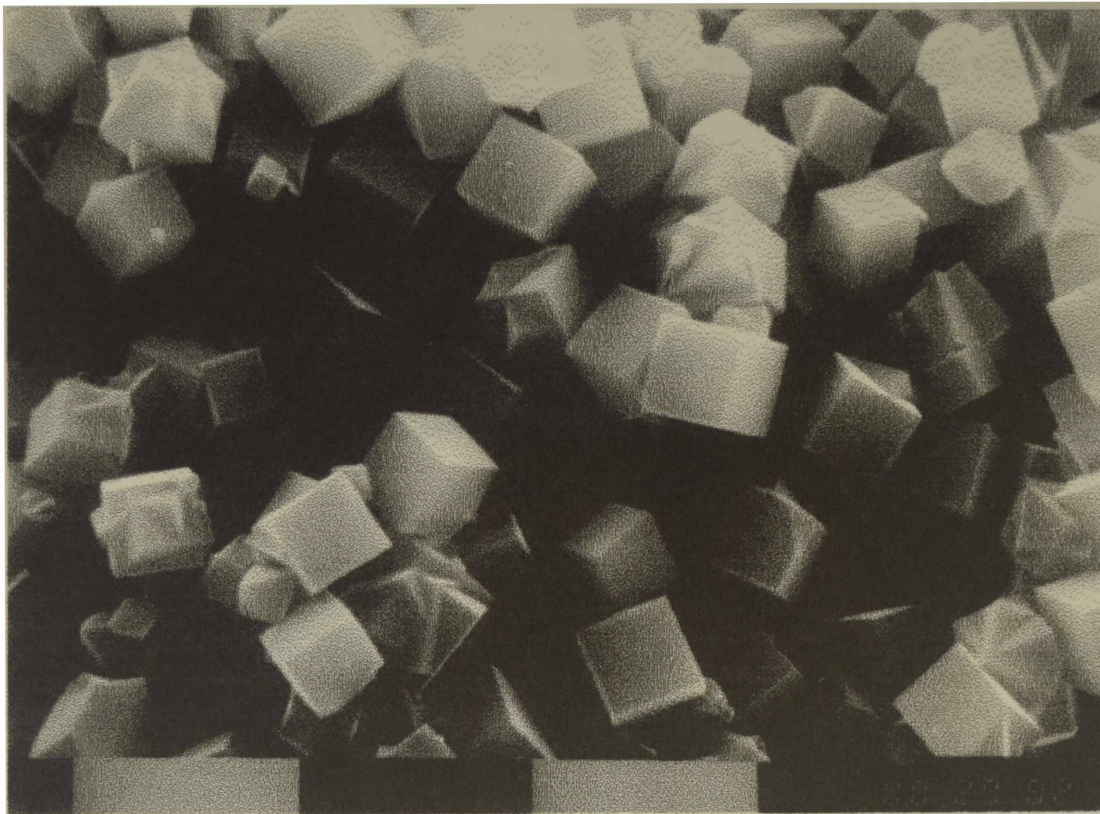


Figura 20. Microfotografía del producto obtenido a partir de la muestra F_{750} (cota = $1\mu\text{m}$). Tiempo de reacción 24 hs.

La Tabla 3 muestra la velocidad de aumento de la cristalización de zeolita A en las muestras F y F_{Fe} con la temperatura de tratamiento, disminuyendo abruptamente a 980°C . Hasta 900°C , la reactividad fue correlacionada con el Al tetraédrico generado por la aparición de metacaolinita (como lo indicaron los espectros de DRX e IR). Debido a que la deshidroxilación total de la caolinita ocurrió a una temperatura superior a 840°C (40) el aumento obtenido en la velocidad de cristalización (desde 69 a 100% y desde 70 a 89% para F y F_{Fe} , respectivamente) fue correlacionado con el aumento de temperatura desde 750 a 900°C .

Cuando la temperatura alcanzó los 980°C, se produjo una disminución de Al tetraédrico debido a la formación de la estructura de pre-mullita, tal como fue indicado por las determinaciones de DRX y PZC. Este hecho modificó la relación Si/Al efectiva inicial produciendo la cristalización de X (NaX), la cual es una estructura más rica en Si (tabla 3, muestras F₉₈₀ y F_{Fe980}). Sin embargo, para mayores tiempo de reacción, la zeolita NaX evolucionó hacia una estructura más estable, la zeolita NaP. La transformación de NaX en NaP fue completa al término de 10h.

Para la serie C, se observó una disminución de la reactividad (Tabla 3, muestras C₇₅₀ y C_{desf750}) después del tratamiento químico. Esto podría ser explicado por una remoción del Al octaédrico que ocurre simultáneamente con la remoción de Fe (Al₂O₃/SiO₂= 9%, determinado por análisis químico).

Tabla 4: Contenido en hierro en la solución sobrenadante, a distintos tiempos, durante la etapa de cristalización.

Muestra	Fe(ppm)	
	0 h	3 h
F ₇₅₀	15.6	12.8
F ₉₀₀	15.5	15.5
F _{Fe750}	14.9	13.6
F _{Fe900}	16.4	16.2
C ₇₅₀	10.1	9.5
C _{desf750}	8.5	8.1

De la Tabla 3 se puede inferir que el tipo de zeolita obtenido depende fundamentalmente de la temperatura de calcinación de la arcilla y que el contenido de hierro no tiene un rol medible.

Como la velocidad de cristalización fue generalmente afectada por los diferentes cationes presentes en la fase líquida, el contenido en hierro fue medido en las soluciones sobrenadantes durante la etapa de cristalización, para algunas muestras tales como F, F_{Fe} y C. Los valores se dan en la Tabla 4. En la misma se observa que las cantidades de hierro en las soluciones sobrenadantes fueron ligeramente diferentes durante el curso de la reacción de cristalización, lo que permite inferir que las impurezas de Fe que poseen las arcillas de partida no parecen influir en el grado de conversión a zeolita.

4.2. EVALUACIÓN DE CAOLINES ACTIVADOS POR MOLIENDA

4.2.1. Materias primas utilizadas y procedimiento empleado para activar la arcilla de partida

Se utilizó una caolinita DBK (6 GTile lot 74), (muestra denominada To). Para el ataque alcalino, se empleó una solución de NaOH (Carlo Erba, p.a) y agua destilada.

Análisis químicos de la arcilla original

Los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO fueron determinados por análisis de EDAX, tal como se detalla en punto 3.3.1.3. Los otros componentes, o sea Fe y Ti, fueron determinados por espectroscopía de absorción atómica, como se detalla en el Cap.3.

El análisis químico se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: composición de la arcilla inicial (en % p/p)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	H_2O
46	37	0.3	1.4	<1	0.5	13.8

De esta arcilla inicial se obtuvieron muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda y muestras tratadas a diferentes temperaturas de calcinación.

4.2.2. Obtención de las muestras activadas

Activación por molienda

Se prepararon muestras para tiempos de molienda de 750, 1700 y 9000 segundos, de acuerdo al método descrito en 3.1.2.

Los sólidos obtenidos se llamaron T_{750s} , T_{1700s} y T_{9000s} .

Activación por calcinación

En este caso se aplica el tratamiento descrito en 3.1.1. Se obtuvieron cuatro muestras a las temperaturas de 500, 750, 900 y 980°C.

Los sólidos obtenidos se llamaron T_{500} , T_{750} , T_{900} , T_{980} , respectivamente.

4.2.3. Caracterización de las muestras activadas

Estas muestras T se analizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), utilizando la técnica de pastillas de KBr, y resonancia magnética nuclear (NMR) de ^{29}Si y ^{27}Al , con las técnicas descritas en el capítulo 3. Los análisis de NMR fueron realizados por pedido en los laboratorios de la compañía Grace, EE.UU.

En este capítulo también se estudiaron las transformaciones superficiales inducidas sobre la caolinita por los tratamientos de activación utilizados. Con ese fin, los efectos de los tratamientos térmicos y mecánicos han sido investigados por medio de espectroscopía de fotoelectrones (XPS), espectroscopía Auger inducida Bremsstrahlung y mediciones de punto isoeléctrico (IEP).

Las espectroscopías fueron realizadas y analizadas por el Dr J.F. Marco, del Instituto de Química Física Rocasolano, Madrid, España y las mediciones de punto isoeléctrico por la Dra Torres Sánchez, en el CETMIC, Gonnet, Argentina. Los métodos y equipos utilizados se describen en los apartados .3.3.7 y 3.3.4.1. del Capítulo 3.

Análisis de los diagramas de DRX e IR

Los estudios de DRX sobre las muestras T usadas para la síntesis hidrotérmica se muestran en las Fig.21.a y 21.b (tratamiento térmico y mecánico respectivamente). Puede observarse que tanto el aumento del tiempo de tratamiento mecánico (Fig.21.b) como el aumento de la temperatura del tratamiento térmico (Fig.21.a), producen una disminución gradual en la altura de los picos presentes en el diagrama de DRX.

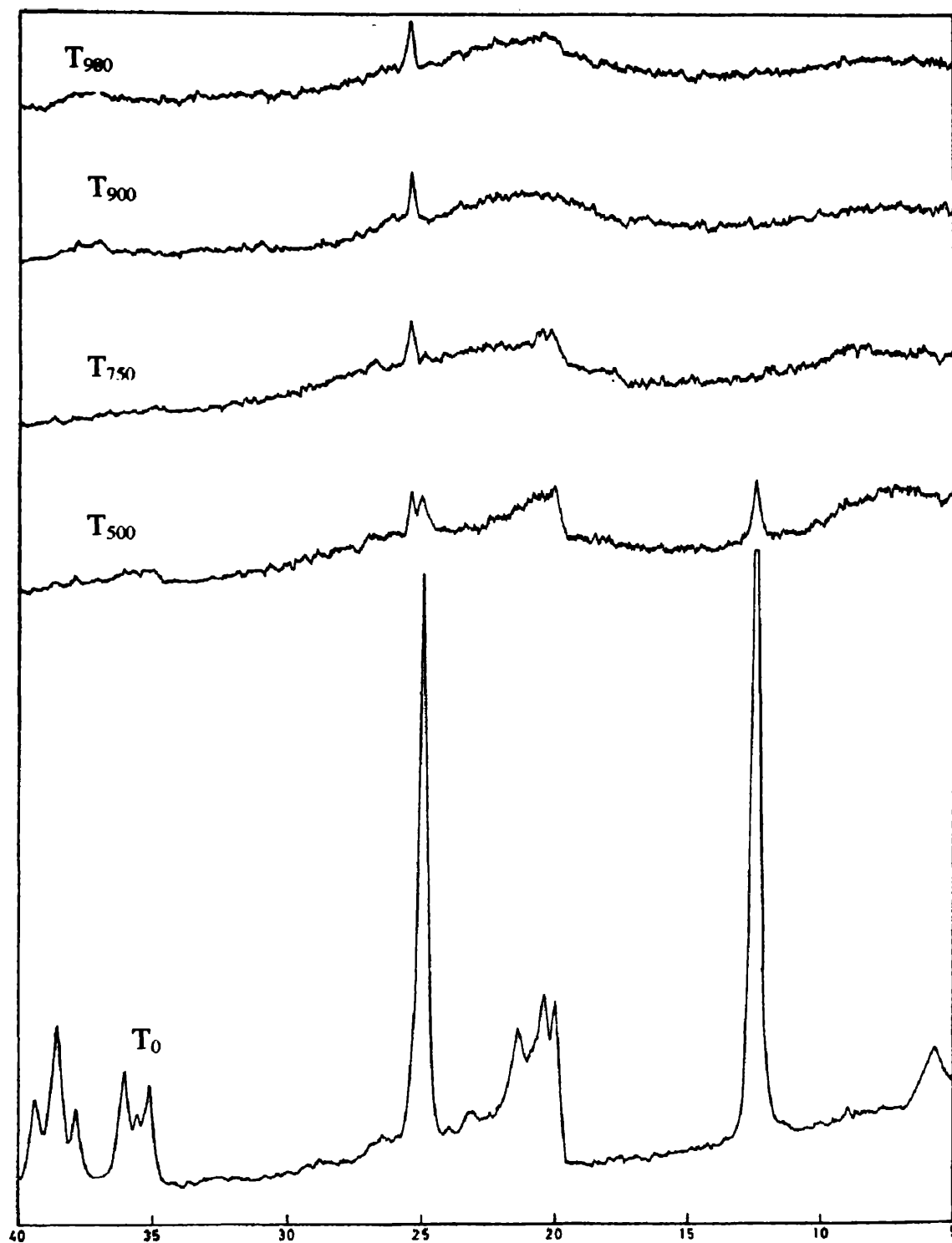


Fig.21a. Difractogramas de las muestras T usadas para la síntesis hidrotérmica.

Tratamiento térmico

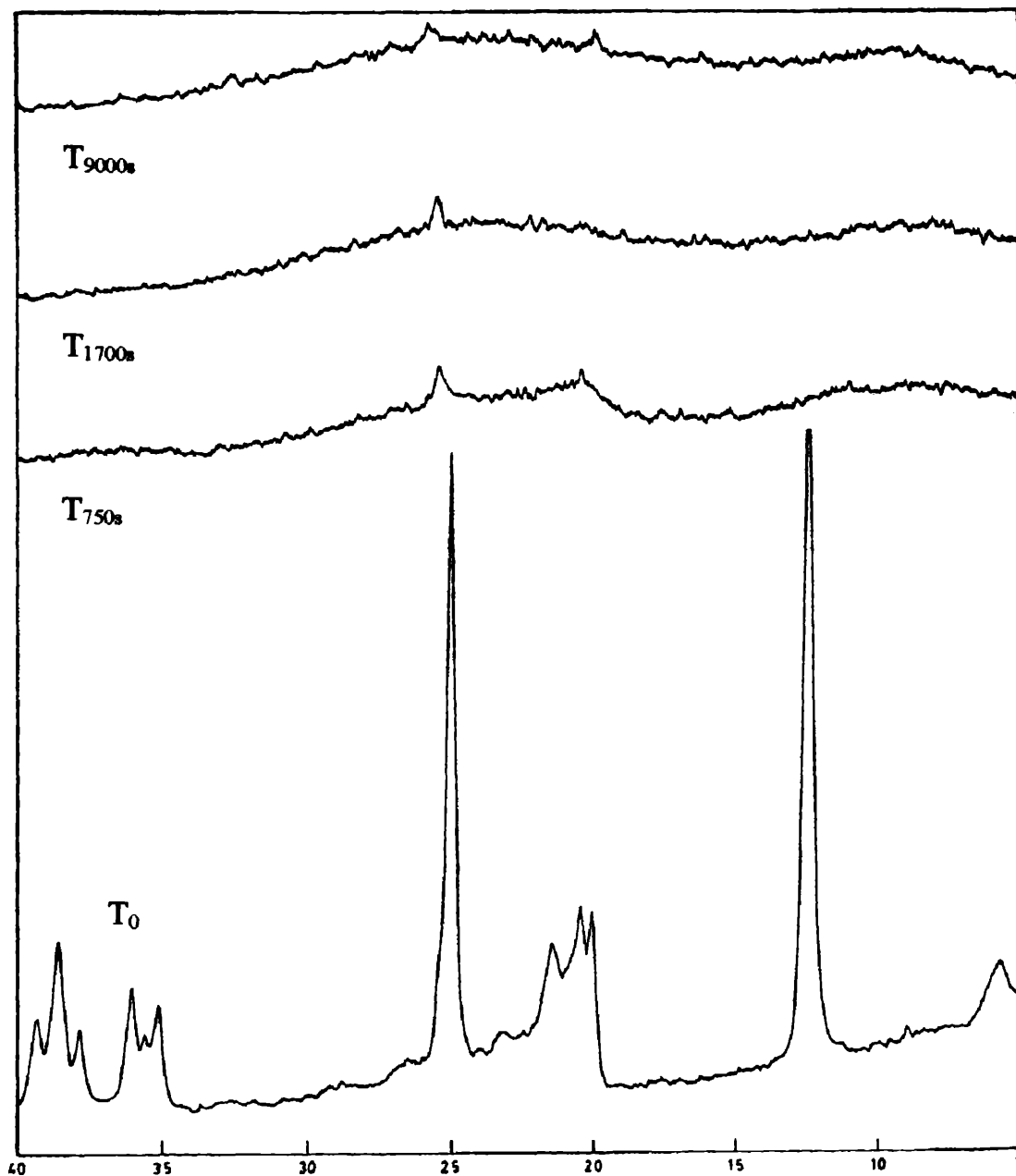


Fig.21b. Difractogramas de las muestras T usadas para la síntesis hidrotérmica.

Tratamiento mecánico

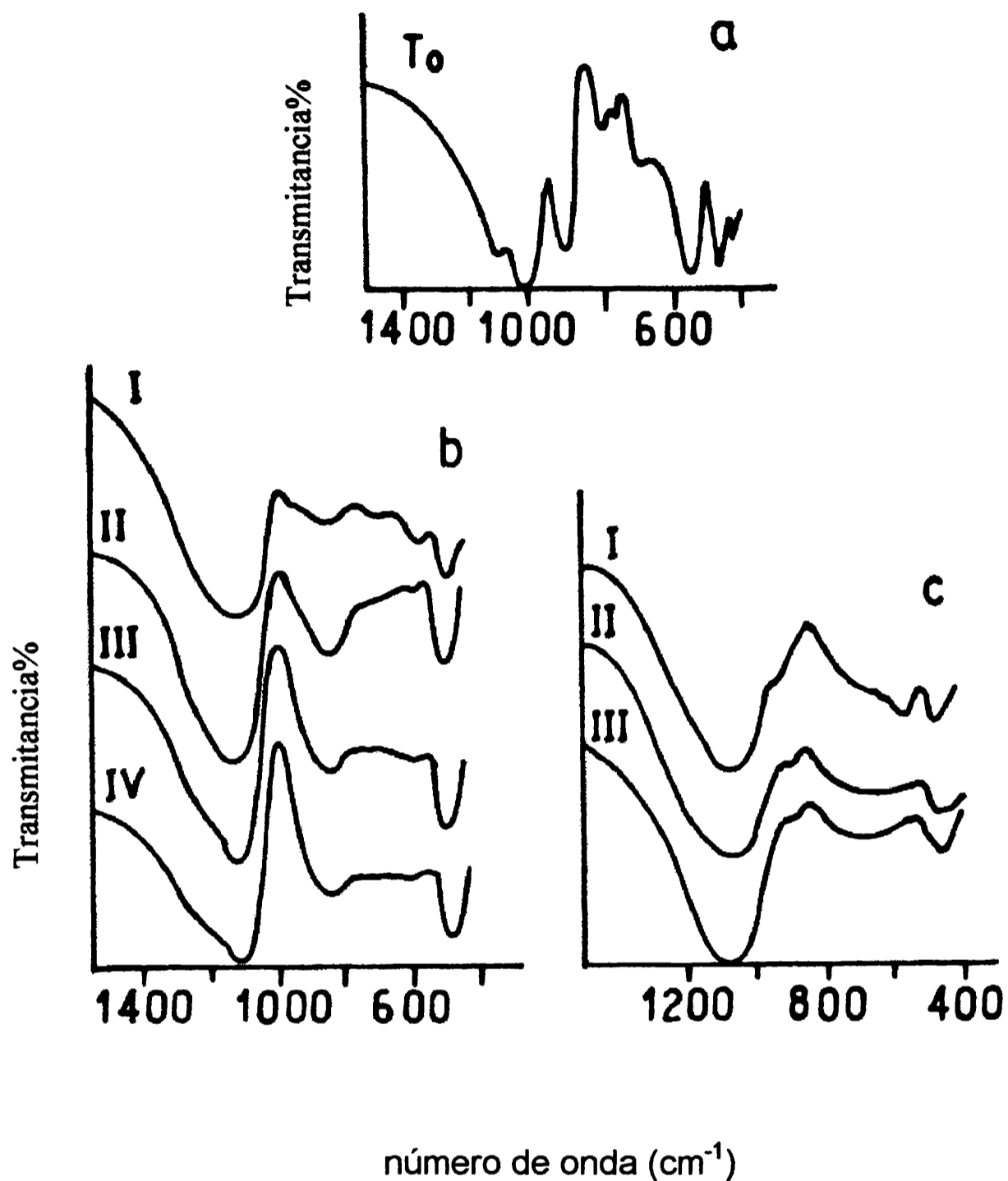


Fig.22. Diagramas de IR

22.a) arcilla inicial

22.b) muestras tratadas térmicamente. I = T₅₀₀, II = T₇₅₀, III = T₉₀₀, IV = T₉₈₀.

22.c) muestras sometidas a molienda. I = T_{750s}, II = T_{1700s}, III = T_{9000s}.

Por otra parte, la Figura 22 muestra los diagramas de absorción IR de la

arcilla original (Fig.22.a), de las muestras calcinadas (Fig.22.b) y de las muestras molidas (Fig.22.c). Se observa que con el tratamiento térmico desaparece la banda de absorción IR de 538.7 cm^{-1} , asignada a un enlace $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}$ (48) (muestras T_0 y T_{500}) y aparece una nueva banda situada a 818 cm^{-1} (muestras T_{750} , T_{900} y T_{980}) (Fig.22.a). Esto demuestra un cambio de coordinación del Al de tetraédrico a octaédrico atribuido a la transformación de caolinita en metacaolinita (48). El tratamiento mecánico produce también la desaparición de la banda de 538 cm^{-1} , pero no aparece la absorción a 810 cm^{-1} (Fig.22.b).

Análisis de los espectros NMR

En las figuras 23 y 24 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear MAS-NMR de ^{29}Si y de ^{27}Al respectivamente, correspondientes a las muestras T_{750} , $T_{750\text{s}}$, $T_{1700\text{s}}$ y $T_{9000\text{s}}$, comparadas con T_0 .

El espectro de ^{29}Si del caolín no tratado (Fig.23, muestra T_0) muestra un pico único aproximadamente a -90 ppm , asignado a átomos de Si en sitios Q^3 . La molienda produce un corrimiento gradual hacia valores más negativos (Fig.23, muestras $T_{750\text{s}}$, $T_{1700\text{s}}$, y $T_{9000\text{s}}$), que puede ser interpretado en términos de una coordinación Si-O-Si en crecimiento (54). Similarmente, el espectro correspondiente a la arcilla calcinada a 750°C muestra un único componente a -100 ppm (Fig.23, muestra T_{750}) el cual puede asociarse igualmente a la unión Si-O-Si o también ser asignada a un material amorfo (47).

El espectro de ^{27}Al para el caolín no tratado muestra un pico único a 0 ppm (Fig. 24, muestra T_0), el cual puede asociarse a la presencia de Al octaédrico(47). Luego de un tiempo de molienda de 750 seg. , la intensidad de este pico disminuye y aparecen otros dos a 28 ppm y 50 ppm (Fig. 24, muestra T_{750}), debidos a formas del Al en penta y tetra-coordinación.(47).

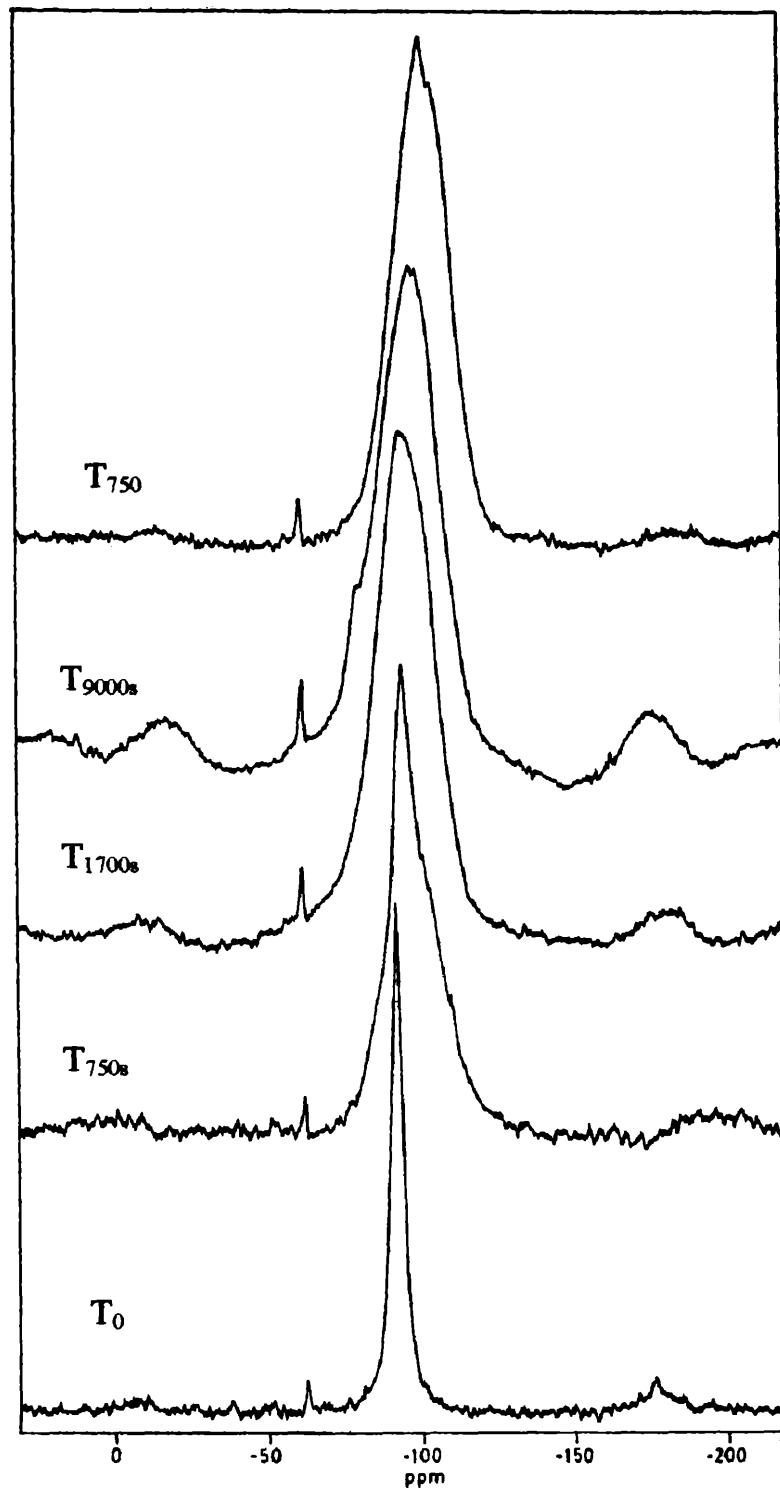


Figura 23. Espectros ^{29}Si NMR de las muestras iniciales.

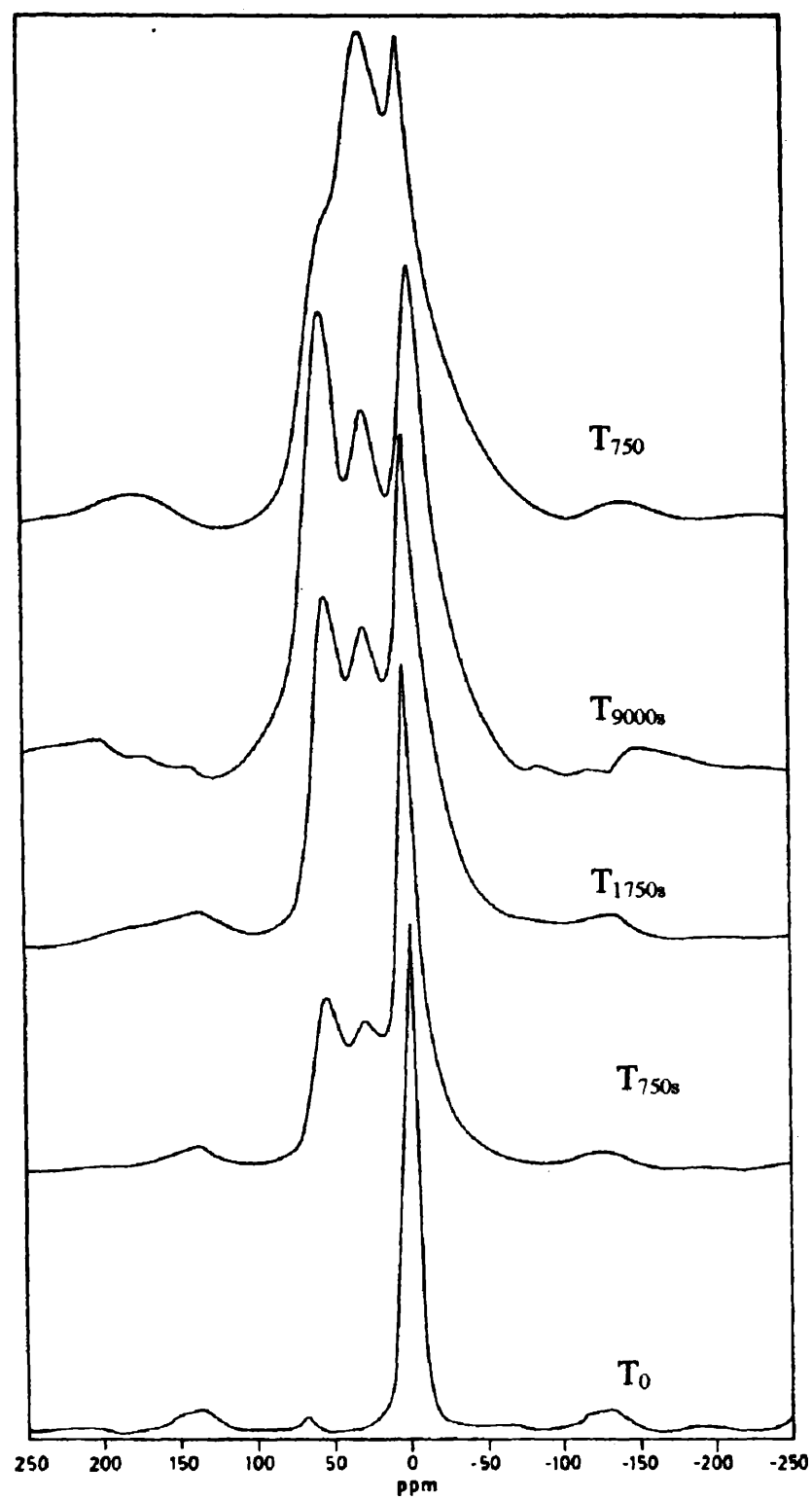


Figura 24. Espectros ^{27}Al NMR de las muestras iniciales.

A medida que el tratamiento de molienda se hace más largo, la intensidad de estos dos picos incrementa a expensas del situado a 0 ppm. Si se observa la muestra obtenida para el mayor tiempo de molienda, el espectro NMR muestra un mínimo de intensidad para el pico correspondiente a la coordinación octaédrica, aumentando correspondientemente la intensidad de la coordinación tetraédrica.

Similarmente, para la muestra calcinada T₇₅₀, el espectro está compuesto por los mismos tres picos correspondientes al Al en sus formas de coordinación tetra-, penta- y hexaédrica, aunque mostrando intensidades diferentes en comparación con los espectros mostrados anteriormente.

Espectros de Al Auger inducido Bremsstrahlung

La tabla 6 indica las energías de las distintas señales espectrales (Al 2p, Al KLL, y O 1s) y los correspondientes parámetros Auger, α' . Estas medidas se realizaron para la caolinita de partida T₀ y en las muestras activadas por calcinación o molienda como se mencionó precedentemente.

Tabla 6.- Energías de unión de los picos Al 2p, Si 2p y O 1s; Energía del pico Al KLL y parámetro Auger α' de las muestras estudiadas.

Muestra	Al 2p E_B (eV)	Al KLL E_K (eV)	α' (eV)	O 1s (eV)
T ₀	74.8	1386.3	1461.1	532.0
T ₅₀₀	75.1	1385.9	1461.0	532.0
T ₇₅₀	75.0	1385.9	1460.9	532.1
T ₉₀₀	75.0	1386.2	1461.2	532.1
T ₉₈₀	75.0	1386.5	1461.5	532.0
T _{750s}	74.7	1386.4	1461.1	531.7
T _{1700s}	74.7	1385.9	1460.6	531.5
T _{9000s}	74.7	1386.2	1460.9	531.6

Las energías de las señales espectrales obtenidas para la muestra T₀ son similares a las publicadas por Wagner et al. (57) para caolinita.

Por otra parte, de acuerdo a un trabajo publicado recientemente (58), la energía de unión del pico Al 2p en el caso de Al coordinado tetraedricamente (Al IV), en aluminosilicatos es prácticamente indistinguible del Al coordinado octaédricamente (Al VI) en tales materiales. Contrariamente, la posición del pico Auger KLL es bastante sensible a la coordinación del Al: la energía del pico Al KLL correspondiente a Al IV está separada cerca de 1 eV respecto a la correspondiente al Al VI (1385,7eV y 1386,8eV, respectivamente) (58).

Teniendo en cuenta todos estas referencias, se procedió al análisis de las muestras calcinadas. La inspección de la Tabla 6 muestra un claro

corrimiento de la energía del pico del Al *KLL* en las muestras T₅₀₀ y T₇₅₀ respecto a la del Al VI en la caolinita (T₀) hacia valores inferiores, lo cual sugiere la existencia de alguna contribución Al IV en esas muestras. En las muestras T₉₀₀ y T₉₈₀ la energía del pico Al *KLL* se corre hacia valores similares a los que caracterizan al Al VI en la muestra T₀. Indicados estos hechos, todos los espectros del Al *KLL* de las muestras calcinadas fueron ajustados por computación. Los resultados se muestran en la Figura 25.

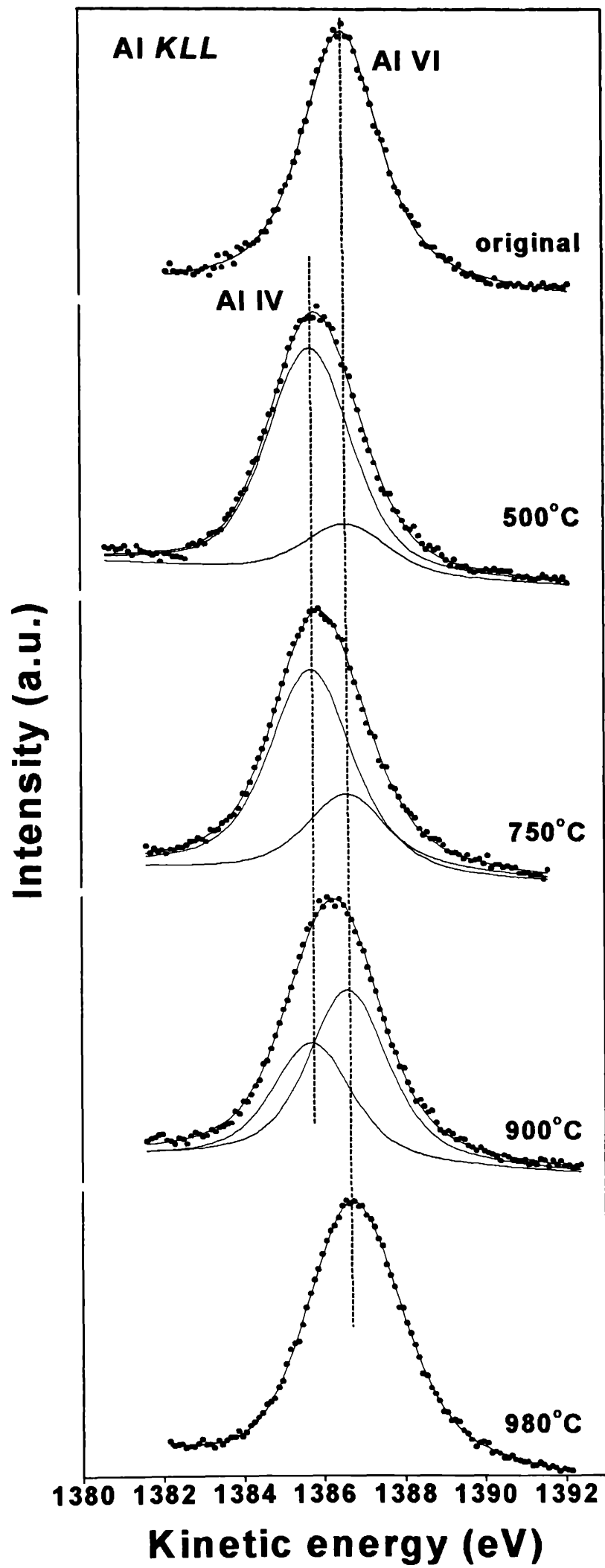


Figura 25: espectros Al KLL de las muestras original y tratadas térmicamente.

De la observación de esta figura resulta claro que, mientras que los espectros de las muestras T_0 y T_{980} estas bien reproducidos considerando un pico simple, es necesario considerar dos contribuciones para ajustar adecuadamente los espectros de las otras tres muestras.

Como se mencionó anteriormente, la contribución que aparece a menor energía (1385,6 eV) es característica del Al IV. Se deduce entonces de la Figura 25 que el tratamiento térmico a 500°C, 750°C y 900°C toma en cuenta los cambios estructurales en la caolinita original generando Al tetraedricamente coordinado.

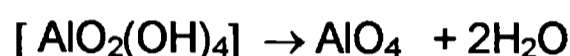
La Tabla 7 muestra los valores de las áreas espectrales relativas obtenidas para el ajuste de los espectros de las contribuciones del Al IV y del Al VI .

Tabla 7.- Áreas espectrales relativas (%), obtenidas para el ajuste de los espectros mostrados en las Figs. 1 y 2, para las contribuciones del Al IV y del Al VI.

Muestra	Al IV	Al VI
T_0	---	100
T_{500}	82	18
T_{750}	72	28
T_{900}	41	59
T_{980}	---	100
T_{750s}	37	63
T_{1700s}	72	28
T_{9000s}	54	46

De acuerdo a la Fig. 25 y la Tabla 6, la cantidad de Al IV aumenta en el orden $T_0 < T_{500}$ y luego disminuye en el orden $T_{500} > T_{750} > T_{900} > T_{980}$. Los datos mostrados indican que la muestra T_{980} contiene solamente Al VI. Los resultados se correlacionan muy bien con los obtenidos en el análisis por RMN .

La gran fracción de Al IV observada en la muestra T_{500} puede ser asociada con la deshidroxilación de la caolinita como resultado de la reacción térmica (59).



Esto coincide con los análisis de rayos X presentados en la Fig.21.a, así como con los datos de la literatura (59-62). Parece que el tratamiento térmico por 2 hs a 500°C no remueve completamente los grupos hidroxilos, y una fracción de Al permanece en su coordinación octaédrica. Adicionalmente, es conocido que la deshidroxilación de la caolinita a temperaturas entre 450 y por ej. 850°C es acompañada por la formación de metacaolinita y eso produce un cambio de la coordinación del Al de tetra- a penta-(62). Por ello, la metacaolinita puede ser representada como una estructura polimerizada desordenada de sílice/aluminio en la cual el aluminio ocupa preferencialmente las posiciones estructurales tetra y penta en una relación de 60% para Al IV, 30% para Al V y 10% para Al VI (62).

En el presente análisis simplificado de los datos de Al *KLL* Auger no se ha considerado la existencia de átomos de Al pentacoordinados, y por lo tanto es difícil de correlacionar las áreas espectrales relativas observadas con las obtenidas en la literatura por medio de técnicas más sensibles a la coordinación del Al, como es la RMN. Sin embargo, los datos de XPS obtenidos indican que la coordinación de la mayoría de los átomos de Al en las muestras calentadas a 500 y 750°C es menor que VI, y por ello resultan compatibles con la formación de metacaolinita.

Como se indicó anteriormente, los datos del Al *KLL* Auger muestran que después del tratamiento térmico a 900 y 980°C se observa un importante

aumento del componente Al VI en el espectro (en el caso de muestra T₉₈₀ es el único). Esto puede ser explicado tomando en cuenta que el estado de desorganización estructural de la metacaolinita es máximo para las muestra preparadas a 720-750°C (63-64) y que a 900-950°C ocurren posteriores arreglos estructurales para dar una fase espinela defectuosa de aluminio-sílice, la cual está indicada también como una estructura del tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que contiene Al en coordinación octaédrica (4, 65). Además, se ha indicado que la caolinita calentada a 900°C durante 24hs (66) o a 850°C por 7 días (67) forman principalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. También ha sido publicado (68) que los espectros de DRX de una caolinita calentada a 980°C durante más de 1 hora muestra picos atribuidos a una fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que la caolinita calentada a 970°C forma una mezcla de mullita y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (69). Por lo que es entonces posible asociar el componente octaédrico Al VI observado en el espectro Al *KLL* de las muestras T₉₀₀ y T₉₈₀ con la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los espectros Al *KLL* obtenidos para las muestras molidas T_{750s}, T_{1700s} y T_{9000s} también fueron ajustados considerando las contribuciones del Al IV y del Al VI. Los resultados están mostrados en la Figura 26 y las áreas espectrales relativas obtenidas para los componentes Al IV y Al VI se indican en la Tabla 7.

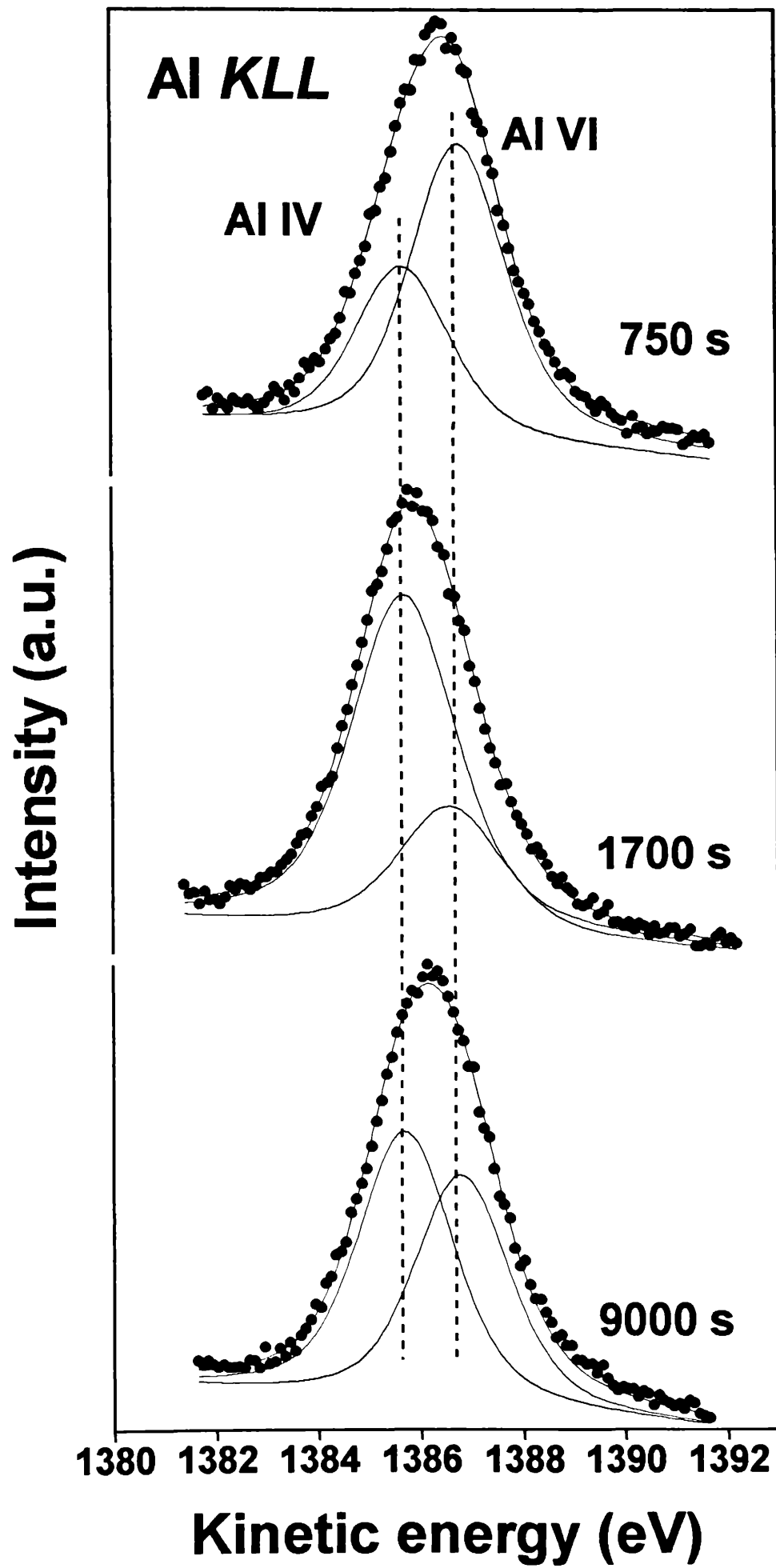


Figura 26: espectros Al KLL obtenidos para las muestras molidas

Los datos muestran la presencia de una contribución de Al IV en las tres muestras. La intensidad relativa de este componente Al tetraédrico disminuye en el orden $T_{1700s} > T_{9000s} > T_{750s}$. Nuevamente estos resultados se correlacionan bien con los obtenidos por RMN y demuestran que la molienda produce la ruptura estructural de la caolinita, promoviendo su transformación a otras fases tales como la metacaolinita, Al_2O_3 , y probablemente, mullita.

Las relaciones de área Si 2p/Al 2p obtenidas para todas las muestras y las correspondientes relaciones atómicas Si/Al se muestran en la Tabla 8. Es importante indicar que la relación atómica Si/Al obtenida por XPS para la muestra T_0 (1,38) fue muy similar a la dada por los análisis químicos (1,31).

Tabla 8.- Áreas espectrales y atómicas relativas, obtenidas de los espectros XPS

	Si 2p/Al	Si/Al
Muestra	2p Rel. Areas (%)	Rel. Atómica (%)
T_0	2.0	1.38
T_{500}	2.1	1.44
T_{750}	2.1	1.44
T_{900}	1.8	1.23
T_{980}	2.0	1.38
T_{750s}	1.6	1.10
T_{1700s}	1.6	1.10
T_{9000s}	1.5	1.03

Los resultados mostraron que no existen diferencias significativas entre las relaciones atómicas Si/Al de las muestras calcinadas y la obtenida para la muestra T_0 . Sin embargo, la importante disminución encontrada en las relaciones atómicas Si/Al de las muestras molidas respecto de la relación Si/Al para la muestra original T_0 (ca. 20%) sugiere que el tratamiento mecánico de molienda promueve un enriquecimiento en aluminio de la superficie de la caolinita. Este enriquecimiento en aluminio podría estar relacionado con la existencia de un recubrimiento de óxido de aluminio inducido por la molienda como ya fue sugerido anteriormente (70). Las relaciones Si/Al obtenidas de los espectros obtenidos a ángulos de despegue de 45° fueron muy similares a los obtenidos para ángulos de 90° . Esto significa que el recubrimiento de óxido de aluminio debe ser de un espesor mayor que la profundidad de la sonda de XPS (≈ 5 nm).

Las curvas de número de transporte en función de pH para todas las muestras se presentan en la Figura 27. El IEP obtenido a $t^+=0.5$ aumenta entre las muestras inicial y calcinadas, en coincidencia con lo obtenido Tschapek (49). Esto se asigna a la formación de metacaolinita y posteriormente mullita (IEP=8.0 (51)), cuyas fases fueron identificadas por DRX.

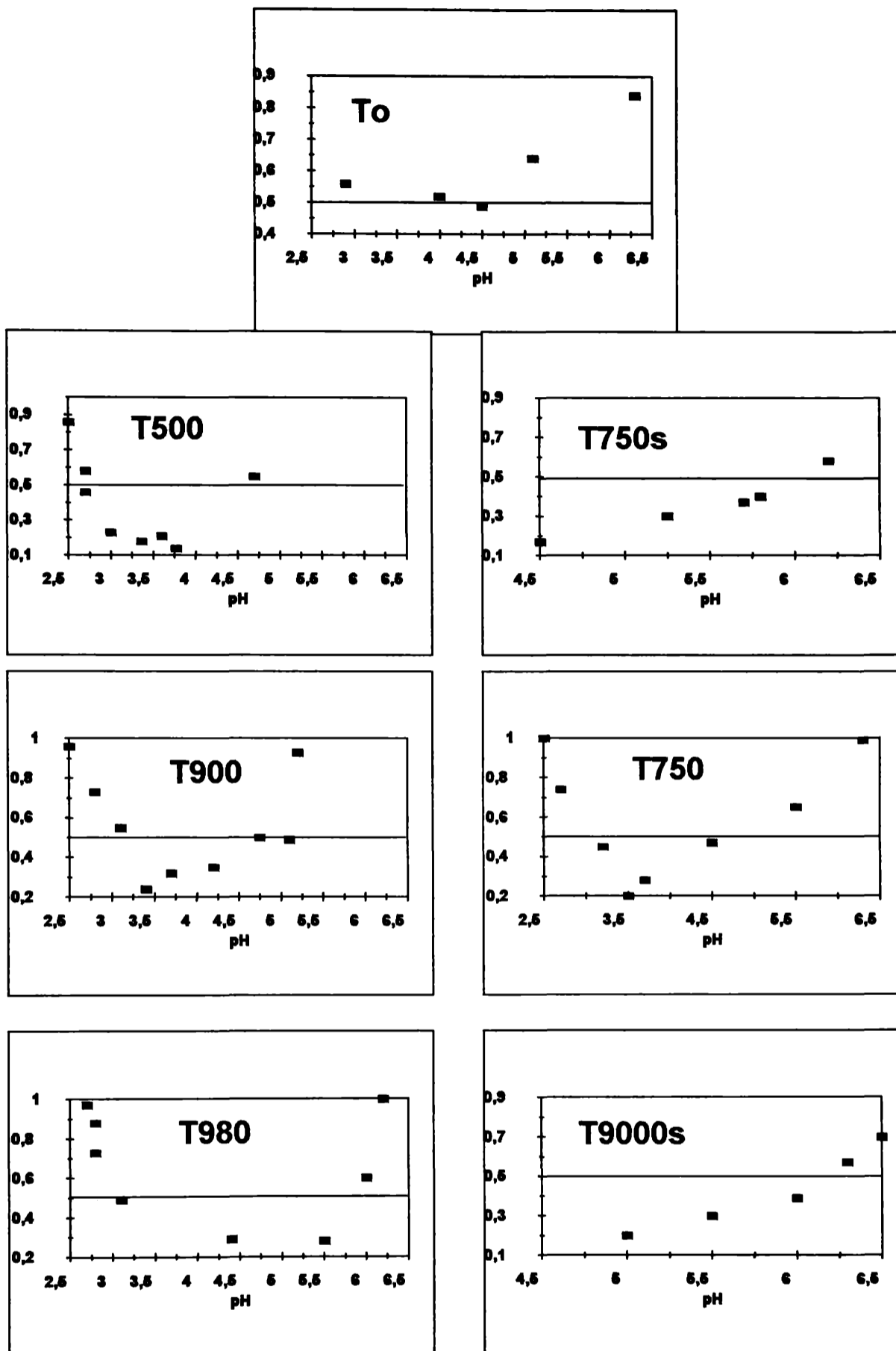


Figura 27. Números de transporte en función del pH de las muestras

El aumento de IEP durante el tratamiento de molienda y la ausencia de nuevas fases cristalinas, que se comprobó por DRX, sugieren la formación de óxidos de aluminio. Además, la diferencia de 1,5 unidades de pH del IEP entre la muestra inicial y las molidas es consistente con la nueva formación de alrededor de 30% de Al_2O_3 (50), considerando que la muestra original ha sido transformada en una mezcla mecánica (Al_2O_3 y caolinita o SiO_2) después de la molienda.

La hipótesis del recubrimiento de aluminio y la determinación del % de área superficial recubierta (%ACS) (71), nos lleva a un 18 y 21% de ACS para las muestras T_{750s} y T_{1700s} , respectivamente. Estos valores no son muy distintos del 20% de reducción observado por XPS en las relaciones atómicas Si/Al.

4.2.4 Síntesis hidrotérmica y caracterización de los productos

La síntesis de zeolitas se realizó a 90°C, con el procedimiento descrito en 3.2. Se utilizaron 6.05 gr de arcilla activada (por molienda o calcinación) a la cual se le agregaron 77.5 g de una solución de NaOH 3.7 molal o 79.5 g de una solución 3.7 molal 0.5NaOH-0.5KOH. Los tiempos de reacción usados fueron entre 3 hs y 7 días, sin agitación. En el caso de la utilización de la solución de NaOH, la concentración usada fue seleccionada para obtener zeolita NaA como producto mayoritario.

Luego del tiempo apropiado de reacción, los productos sintetizados se lavaron con agua destilada, se secaron durante 12 hs en estufa a 80°C y se colocaron en un desecador a 50% de humedad relativa durante 24hs.

En estas condiciones, la muestra se caracterizó por DRX. Los tipos de zeolita y la cristalinidad de las muestras fueron determinados de acuerdo al protocolo descrito en 3.3.2, considerando como 100% la muestra de mayor conversión. En el caso de la zeolita NaA, esta muestra presentó una cristalinidad de 105 si se toma como referencia la zeolita comercial 4A Grace.

El tamaño y forma de los cristales se obtuvieron por SEM.

Los resultados de la síntesis hidrotérmica se muestran en las Tablas 9 y 10, en medio de NaOH y de NaOH/KOH respectivamente.

Las fases obtenidas en medio de NaOH fueron las siguientes:

Zeolita NaA (LTA); zeolita NaX (FAU); zeolita Na-P1 (GIS); zeolita HS (SOD), mientras que las fases formadas en el medio mixto de sodio y potasio son: zeolita K-F (EDI); zeolita CH (CHA), zeolita PH (PHI), y cantidades muy pequeñas de zeolita X.

Tabla 9. Resultados de la síntesis hidrotérmica en presencia del catión sodio

Muestra inicial	Productos sintetizados a diferentes tiempos de reacción			Cristalinidad (%DRX)		
	3 hs	8 hs	24 hs	3 hs	8 hs	24 hs
	T ₀	HS	HS	HS	25	60
T ₅₀₀	A	A	A(HS+P)	95	100	-
T ₇₅₀	A	A	A+HS	90	100	-
T ₉₀₀	Am	X	X	-	80	100
T ₉₈₀	Am	Am	P	-	-	-
T _{750S}	A	A	A (HS)	90	100	-
T _{1700S}	A	A	A (HS)	100	100	-
T _{9000S}	A	A	A (HS)	100	100	-

HS = hidroxisodalita; P = NaP1, [GIS]; A = NaA, [LTA]; X = NaX, [FAU]; Am = amorfo. Los paréntesis denotan las fases presentes en concentraciones muy bajas.

Tabla 10. Resultados de la síntesis hidrotérmica en presencia de los cationes sodio y potasio.

Muestra inicial	Productos sintetizados a diferentes tiempos de reacción			
	24 hs	48 hs	96 hs	168 hs
T ₀	CH+F+(X)	CH+F+(X)	CH+F+(X)	F
T ₅₀₀	Am	F	F	F
T ₇₅₀	Am	(F)	F	F
T ₉₀₀	Am	Am	PH	PH
T ₉₈₀	Am	(PH)	PH	PH
T _{750s}	Am	CH	CH+F	-
T _{1700s}	Am	CH+F+(X)	F+(CH)	F
T _{9000s}	Am	F+(CH)+(X)	F+(CH)+(X)	F

F = K, Na-F, [EDI]; CH = fase del tipo chabazita; PH = fase tipo phillipsita; X = NaX, [FAU]; Am=fase amorfa. Los paréntesis denotan las fases presentes en concentraciones muy bajas.

La inspección de ambas tablas nos dice que los tratamientos tanto de activación como de molienda son fuertemente efectivos, tanto en medio de sodio como en el medio mixto sodio/potasio. La conversión en los distintos tipos de zeolitas es muy alta, contrariamente a los resultados logrados con la arcilla T_0 que sólo produce zeolita HS. En medio de NaOH, todas las arcillas tratadas mecánicamente como las calcinadas a las menores temperaturas dan lugar a la formación de zeolita NaA a tiempos cortos de reacción (3horas).

Para tiempos de reacción superiores, en todas estas muestras se produce la evolución a fases más estable en este rango de composiciones, como lo son las zeolitas tipo HS y Na-P1. Por otra parte, una temperatura intermedia de calcinación conduce a la formación de una zeolita más silícea, la NaX, a tiempos de reacción también mayores (muestra T_{900}). Se observa que para la temperatura más alta de calcinación (980°C), se obtiene como única fase la zeolita Na-P1.

La reactividad de la arcilla varía de acuerdo al tipo e intensidad del proceso de molienda o calcinación por el cual se activa, ya que con estos tratamientos se han modificado los tipos de zeolitas obtenidos durante el curso de la reacción de cristalización. Sin embargo, para tiempos largos, todos los sólidos tratados o no tratados llevan a la formación de zeolita HS o NaP. Esta evolución hacia las fases más estables se encuentra descrita en la literatura, y lo que en este caso se comprueba es que los tratamientos empleados permiten la obtención de fases termodinámicamente metaestables, sintetizándose zeolita NaA o zeolita NaX como fases intermedias.

Los análisis de DRX muestran que la estructura cristalina arcillosa se ha alterado como consecuencia de los tratamientos, y el Al y Si se pueden extraer más fácilmente para formar parte de la nueva estructura zeolítica. Se observa también que a medida que el tratamiento de activación se hace más severo, se producen zeolitas más silíceas, lo cual evidencia que un aumento en la temperatura de calcinación o tiempo de molienda son equivalentes a un aumento de la relación Si/Al presente en el medio de reacción. Paralelamente, los análisis de IR y de ^{27}Al NMR de las arcillas tratadas muestra que se produce una modificación en la coordinación del Al, que cambia de hexa a tetra

y pentacoordinado. Se deduce que esta disminución en la coordinación del Al es el cambio más importante que afecta la actividad de la arcilla. La caolinita con alto grado de cristalinidad no puede, en las condiciones experimentales usadas, proveer la cantidad necesaria de Al y Si como para que se formen estructuras cristalinas metaestables. Esta situación se revierte cuando en las muestras tratadas los componentes pueden extraerse de la estructura colapsada, lográndose conversiones muy altas a zeolitas tipo A o X como estructuras intermediarias de reacción.

CAPÍTULO 5

MODIFICACIÓN DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Como se ha comentado en el Capítulo 2, actualmente se considera que la cristalización de zeolitas se produce a través de la condensación de especies complejas existentes en solución, y que la misma se realiza en presencia o no de una fase sólida. En el caso de la síntesis de zeolitas a partir de metacaolinita, la fase sólida siempre se encuentra presente, y aun puede formarse otra de tipo gelatinoso. La composición y solubilidad de estas fases son las que regulan la composición del líquido. Para una temperatura y presión dadas, la composición del líquido determina a su vez la naturaleza de la zeolita que se forma y su cinética de cristalización. Esta composición puede caracterizarse por cuatro factores: relación Si/Al, concentración de Si o de Al, naturaleza y concentración de la base(72).

Es así que se presentan en este capítulo los resultados de un estudio sistemático realizado para investigar la influencia de la alcalinidad y de la relación Si/Al presentes en la mezcla inicial de reacción sobre el tamaño y morfología de los cristales de zeolita A. Como se mencionó anteriormente, el tamaño y la morfología condicionan el comportamiento de esta zeolita, muy utilizada como adsorbente y como intercambiador iónico. Particularmente, la obtención de cristales cúbicos con bordes biselados y tamaño controlado reviste interés tecnológico. Las partículas cristalinas de tamaño inferior a 1 μm que no presentan aristas agudas son las más adecuadas para reemplazar a los polifosfatos en la formulación de detergentes domésticos (73).

Para este estudio se realizaron tres series de experiencias de síntesis hidrotérmica:

En la primera serie, se varió la alcalinidad del medio, modificada por variación de los moles de NaOH incorporados.

En la segunda serie, se realizó la síntesis para distintos valores de la relación Si/Al, obtenidos por variación de los moles iniciales de Al ó Si.

Adicionalmente, debido a que existen en la literatura numerosos trabajos que hablan del empleo de aminos como supresores de la velocidad de nucleación en sistemas similares (74, 75, 76, 77), en la tercera serie de

experiencias se incorporó trietanolamina (TEA) al batch de cristalización. De esta manera, se estudió en forma cualitativa la influencia de la relación Si/Al sobre la sobresaturación de un sistema que produce un número reducido de núcleos cristalinos.

5.1. MATERIALES DE PARTIDA, ACTIVACIÓN DE LA ARCILLA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

5.1.1 Materiales de partida

La arcilla utilizada fue un caolín comercial cuya composición, al igual que la del resto de los materiales de partida, se determinó por análisis químico empleando las técnicas detalladas en 3.3.1.

Para el ataque alcalino, se utilizó hidróxido de sodio p.a, Carlo Erba.

Las materias primas adicionales usadas en algunos casos para variar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del gel inicial fueron silicato de sodio comercial y aluminato de sodio comercial. Las composiciones químicas de estos materiales se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Análisis químicos de los materiales de partida

Material	SiO_2 (%p/p)	Al_2O_3 (%p/p)	Fe_2O_3 (%p/p)	Na_2O (%p/p)	TiO_2 (%p/p)	H_2O (%p/p)
Arcilla original	48.50	36.94	0.06	nd	1.03	13.3
Silicato de sodio	26.10	nd	Nd	8.24	nd	65.56
Aluminato de sodio	nd	36.5	Nd	29.60	nd	33.9

nd: no se determinó

5.1.2. Activación de la arcilla

La arcilla se calcinó a 730°C por 2 h, con la metodología descrita en 3.1.1.

5.1.3 Caracterización

Los productos de síntesis fueron caracterizados por DRX y SEM. Se determinaron el tipo de zeolita y los tamaños y morfologías de los cristales, como se describe en 3.3.2 y 3.3.6.

5.2. INFLUENCIA DE LA ALCALINIDAD

Las mezclas iniciales se prepararon por agregado de soluciones de NaOH a la metacaolinita. Esta es la metodología común a todas las experiencias de síntesis hidrotérmica, descrita en 3.2.

Los reactores se colocaron cerrados en una estufa a 96°C.

Los reactivos se agregaron en cantidades tales como para obtener las mezclas de composición del tipo



donde x se varió entre 0.7 y 4.48, obteniéndose las soluciones iniciales cuyas composiciones se resumen en la Tabla 12. Cuando se usa arcilla como fuente de sílice y alúmina, para el cálculo de la composición inicial se consideran todos los moles agregados a la solución madre, independientemente de su

solubilización.

Para cada una de las composiciones el ensayo se realizó por duplicado.

Las muestras se extrajeron a intervalos de tiempos preestablecidos y se enfriaron para detener el proceso de cristalización. Los productos sólidos se separaron de las aguas madres de lavado por centrifugación, se lavaron con agua destilada hasta un pH igual a 9 en las aguas de lavado y se secaron a 120°C.

Tabla 12. Composiciones globales de las soluciones utilizadas para la síntesis

Experiencia N°	Na ₂ O [moles]	Al ₂ O ₃ [moles]	SiO ₂ [moles]	H ₂ O [moles]
1	0.7	1	1.6	83
2	0.93	1	1.6	83
3	1.18	1	1.6	83
4	1.45	1	1.6	83
5	1.90	1	1.6	83
6	2.30	1	1.6	83
7	2.59	1	1.6	83
8	3.27	1	1.6	83
9	4.48	1	1.6	83

Los tipos de zeolita obtenidos y los correspondientes tamaños y morfologías de los cristales se indican en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de la síntesis hidrotérmica

Condiciones de síntesis			Características de los productos	
Experiencia N°	x	Tiempo de reacción [hs]	Diámetro (μ)	Morfología*
1	0.70	10	4-6	B
2	0.93	10	3-4	B
3	1.18	10	2-3	B
4	1.45	10	2-3	B
5	1.90	6	1-2	B
6	2.30	6	1-2	B
7	2.59	6	1-1.5	A
8	3.27	4	0.5-1	A
9	4.48	4	0.5-1	A

B: cristales cúbicos de bordes biselados

A: cristales cúbicos de bordes agudos

A través del análisis de difracción de rayos X, se encontró que en todas las experiencias la única fase cristalina presente en el producto fue zeolita NaA de alta cristalinidad. En la Figura 28 se muestra el diagrama de difracción correspondiente al producto obtenido en el Ensayo N°4.

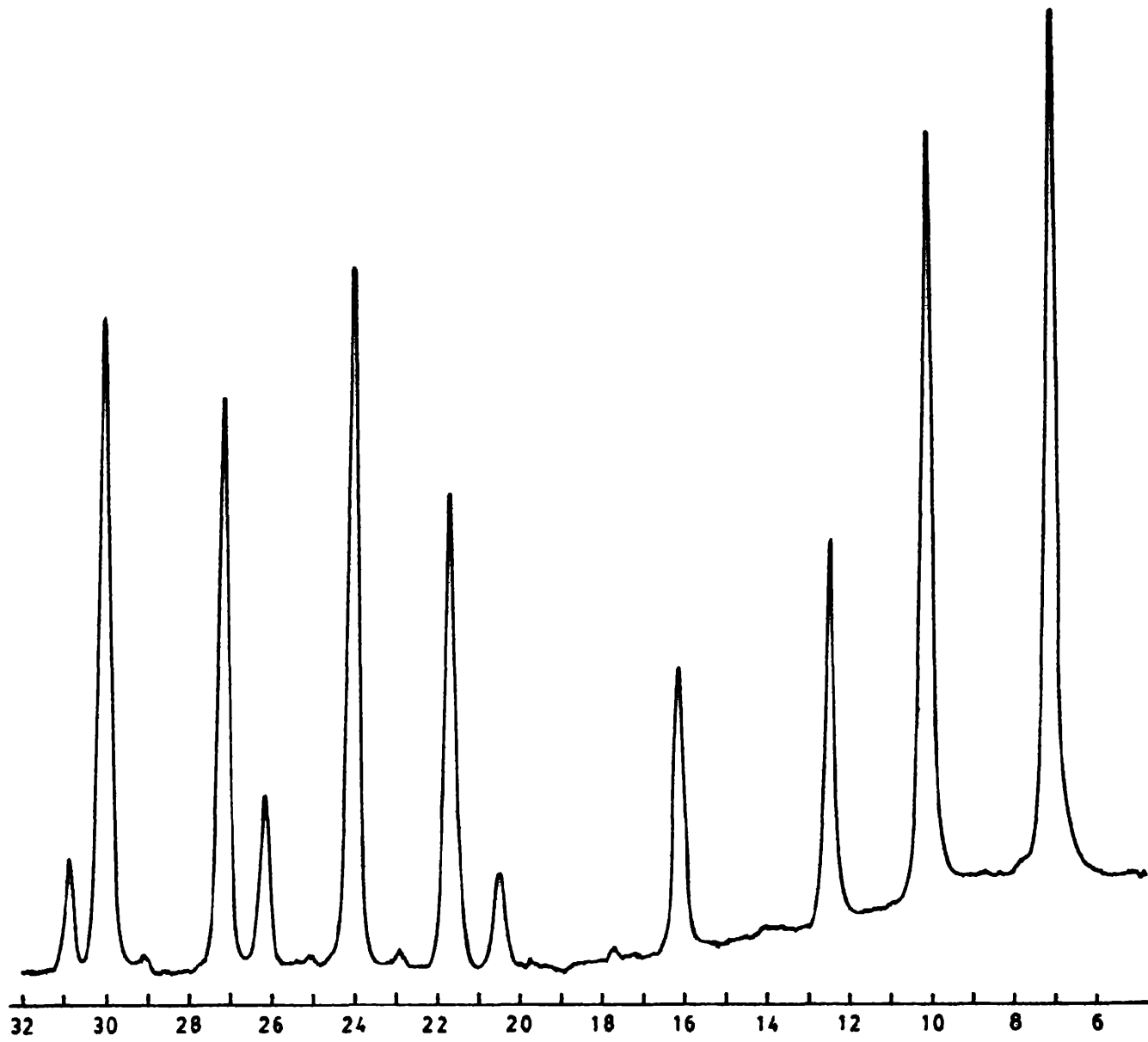


Figura 28. Diagrama de rayos X del producto obtenido en el Ensayo N°4.

Como puede observarse en la Tabla 13, el aumento de la concentración inicial de Na_2O en el batch de reacción tiene dos efectos:

- a) aumento de la velocidad de nucleación, que produce una disminución del tamaño de los cristales.
- b) cambio del hábito de los cristales formados, que pasan de ser cristales de aristas biseladas a cristales cúbicos de aristas agudas. En las Figuras 29 y 30 se muestran las microfotografías del sólido producto de la reacción para distintos tiempos de reacción para los ensayos N°2 y N°8 respectivamente.

En un sistema de síntesis donde lo que ocurre es una cristalización, es común que los procesos de nucleación y crecimiento se asocien con el grado de sobresaturación (20). En la síntesis de zeolitas, podemos pensar que la concentración de Al en solución influye el grado de sobresaturación, y éste a su vez modifica la forma de los cristales. Esta influencia ha sido comprobada experimentalmente en el caso de la síntesis de zeolita Omega (78).

En estas experiencias, la concentración de Al que se utilizó fue superior a la recomendada para la síntesis tradicional de zeolita NaA, o sea que existió un exceso estequiométrico de este componente. Del análisis de los resultados, es posible decir que también en la síntesis de zeolita NaA la concentración de Al define el grado de sobresaturación, pues la concentración de Al en solución cuando comienza la etapa de crecimiento de los cristales depende de la velocidad de nucleación, ya que los núcleos consumen Al. A altas velocidades de nucleación, la concentración remanente de Al en solución es menor y por lo tanto los cristales producidos tienen las aristas agudas. Esto ocurre para altos valores de la concentración de Na_2O . Aparece rápidamente un gran número de gérmenes cristalinos que provocan una disminución de la concentración de Al en solución. Los cristales formados son cubos con aristas agudas, hecho acorde con la presencia de bajas concentraciones de Al, que favorece las caras de crecimiento lento, de bajos índices (100).

Cuando la concentración de Na_2O es baja, la velocidad de nucleación es baja (18, 22), conduciendo a la formación de un número limitado de cristales más grandes. En estas condiciones, se forman cristales cúbicos biselados que presentan caras (110), las cuales indican una mayor concentración de Al en

solución (78). Puede entonces decirse que un aumento de la concentración de Na_2O se traduce en una disminución del Al en solución y en un aumento de la velocidad de nucleación, lo que se concluye al observar cristales de diámetro menor a medida que se aumenta la alcalinidad.



Figura 29.a. Cota 10 μm .

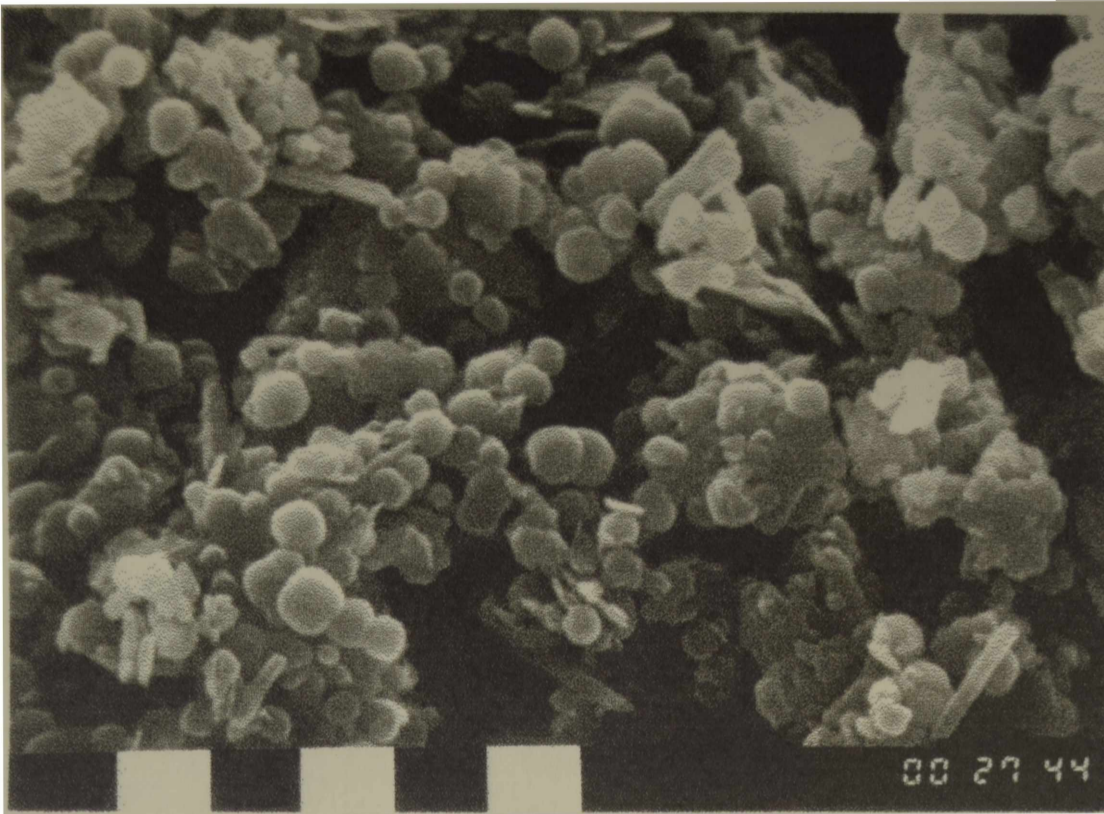


Figura 29.b. Cota 1 μm .

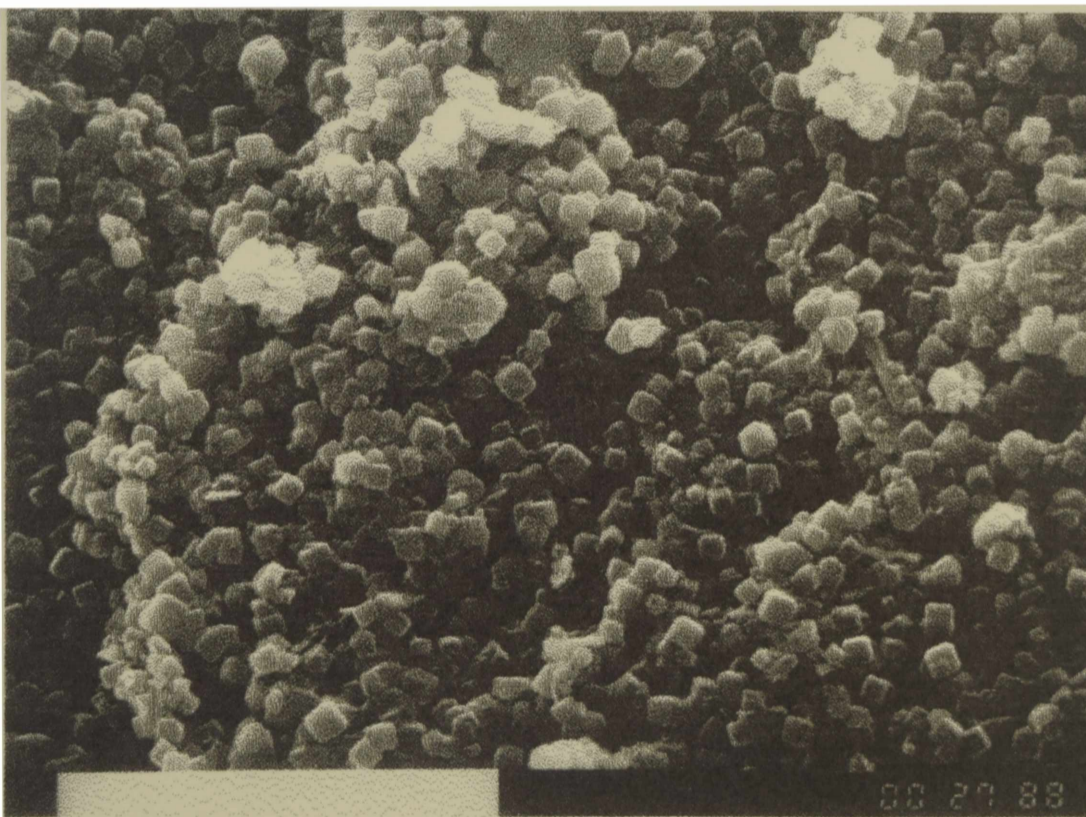


Figura 29.c. Cota 10 μm .

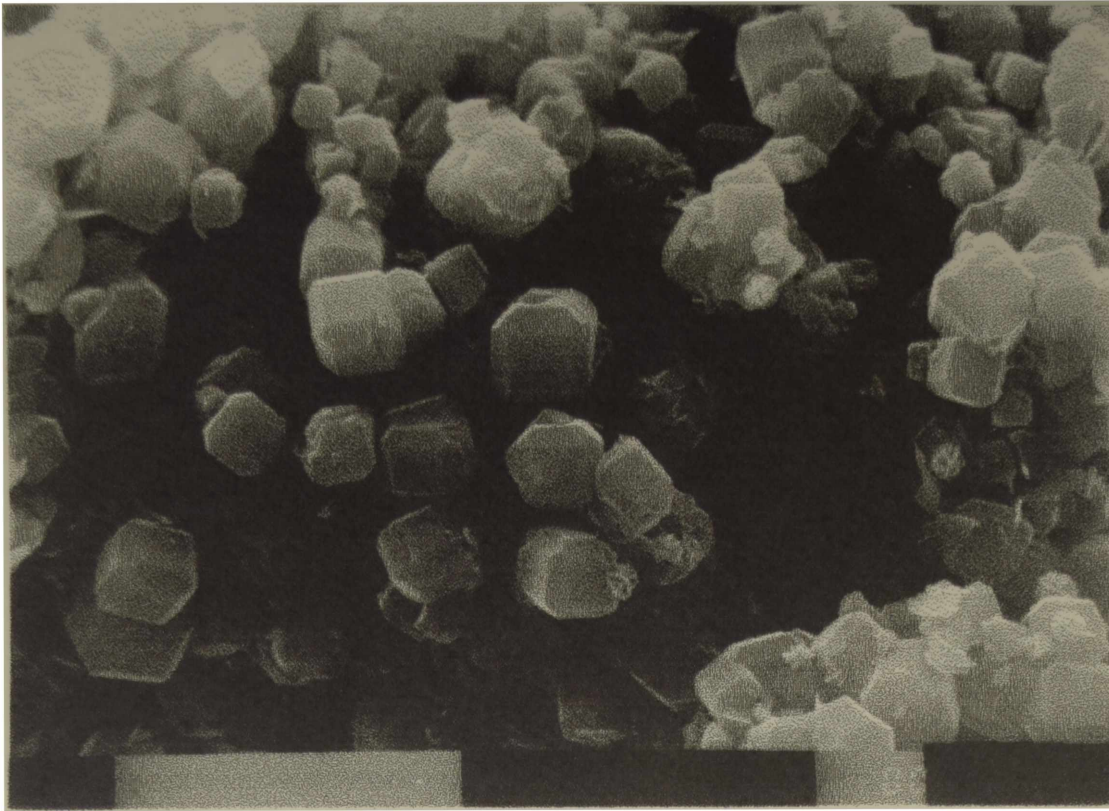


Figura 29.d. Cota 10 μm .

Figura 29. Microfotografías de los sólidos obtenidos en el Ensayo N° 2 para distintos tiempos de reacción

29.a. 30 minutos

29.b. 2 hs

29.c. 3 hs

29.d. 10 hs



Figura 30.a. Cota 10 μm .



Figura 30.b. Cota 10 μm .

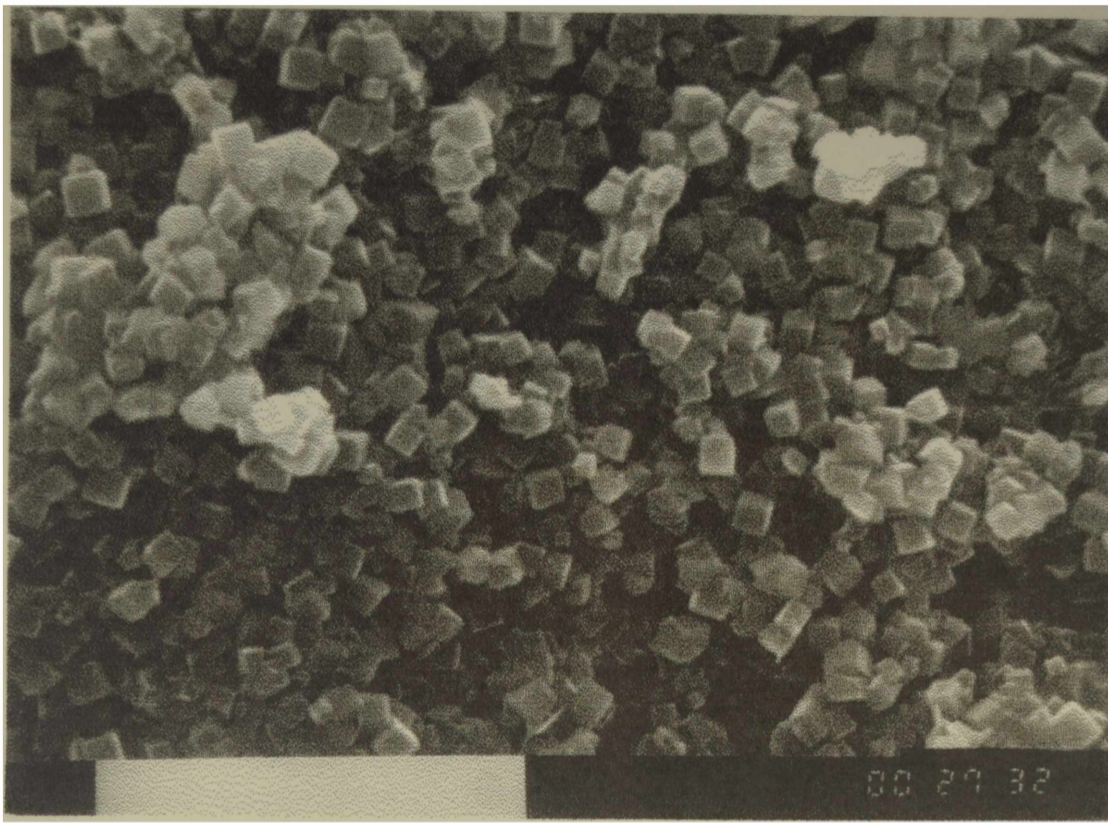


Figura 30.c. Cota 10 μm .

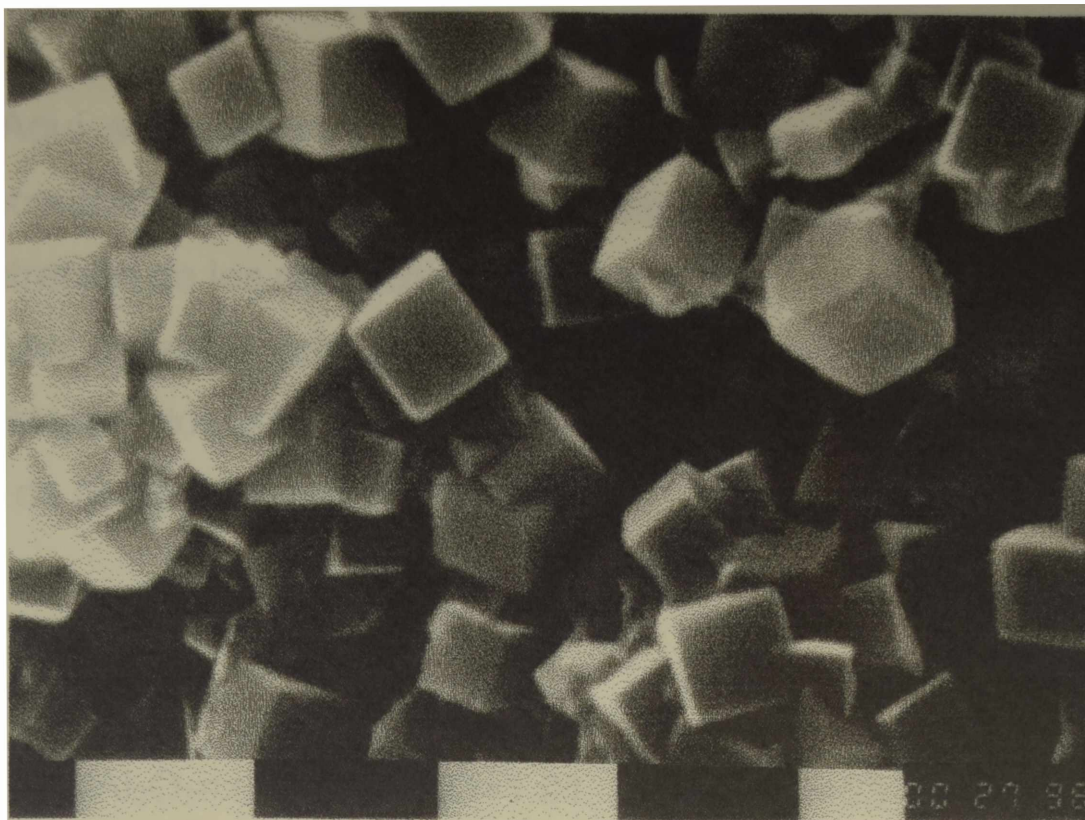


Figura 30.d. Cota 1 μm .

Figura 30. Microfotografías de los sólidos obtenidos en el Ensayo N° 8 para distintos tiempos de reacción

30.a. 30 minutos

30.b. 1 hs

30.c. 2 hs

30.d. 4 hs

5.3. EXPERIENCIAS DE SÍNTESIS HIDROTERMICA PARA ANALIZAR LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ALUMINIO

Aquí se presentan los estudios realizados utilizando diferentes valores de concentración inicial de aluminio, manteniendo constantes los valores de concentración de los otros componentes.

Las materias primas fueron mezcladas en las cantidades apropiadas para obtener dos series de experiencias donde se tuvieron los siguientes rangos de composiciones molares

Serie 1



Serie 2



En ambos casos se trabajó con seis valores distintos valores del parámetro x : 1.48; 1.58; 1.99; 2.18; 2.41 y 2.69.

Los valores de las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ usadas en estas dos series se establecieron sobre la base de los resultados obtenidos en los ensayos previos mostrados en 5.1, donde se estudió la influencia de estas variables sobre el tamaño y la morfología de los cristales. Se seleccionó la composición N°4 de la Tabla 12 y se varió para obtener valores más altos y más bajos de relación Si/Al.

Se realizó la síntesis a 90°C y sin agitación.

El curso de la cristalización se siguió analizando los productos sólidos obtenidos a diferentes tiempos de reacción, determinando las fases presentes y el tamaño y la morfología de los cristales. La cantidad de zeolita se calculó considerando como 100% la muestra de mayor conversión.

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos. En este rango de

composiciones, se obtuvo NaA como único producto cristalino. Trazas de zeolita HS aparecieron luego de tiempos largos de reacción (72 horas).

El pH del medio de reacción modifica de manera apreciable la velocidad de cristalización. Por ello, los tiempos necesarios para llegar a una conversión completa resultaron muy diferentes en ambas series, lo que condujo a elegir un tiempo de 15 horas para el análisis de la primera serie y un tiempo de 35 horas para la segunda. Estos tiempos superan los correspondientes a una conversión completa que se estimaron a partir de los resultados DRX.

TABLA 14. Resultados de la síntesis hidrotérmica

Condiciones de síntesis			Características de los productos		
Experiencia N°	Parámetro x	Tiempo de reacción (h)	% NaA (DRX)	Diámetro de partícula (µm)	Morfología*
1.a	1.48	15	98	1.5-2.5	B
1.b	1.58	15	91	2.5-3	B
1.c	1.99	15	97	3-3.5	B
1.d	2.18	15	100	3-4	A,B
1.e	2.41	15	98	5-6	A,B
1.f	2.69	15	93	8-10	A
2.a	1.48	35	90	2-4	B
2.b	1.58	35	92	3-4	B
2.c	1.99	35	92	4-5	B
2.d	2.18	35	100	6-8	A,B
2.e	2.41	35	92	8-10	A,B
2.f	2.69	35	100	10-15	A

*A: cubos con aristas agudas, B: cubos con aristas biseladas.

Las micrografías obtenidas por SEM en los ensayos 1.f y en el 2.a se muestran en las figuras 31.a y 31.b respectivamente.

Se encuentra que el tamaño de los cristales depende de la concentración de aluminio y se hace más grande a medida que el parámetro x aumenta, o sea a medida que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la mezcla inicial aumenta. Esto indica que la concentración de Al modifica la velocidad de nucleación y una disminución de la misma lleva a un menor número de núcleos formados y al crecimiento de cristales más grandes con aristas agudas, no biselados (Fig.31a). Esta morfología es la esperada cuando el crecimiento se produce a valores bajos de sobresaturación y cuando la velocidad de nucleación es baja.

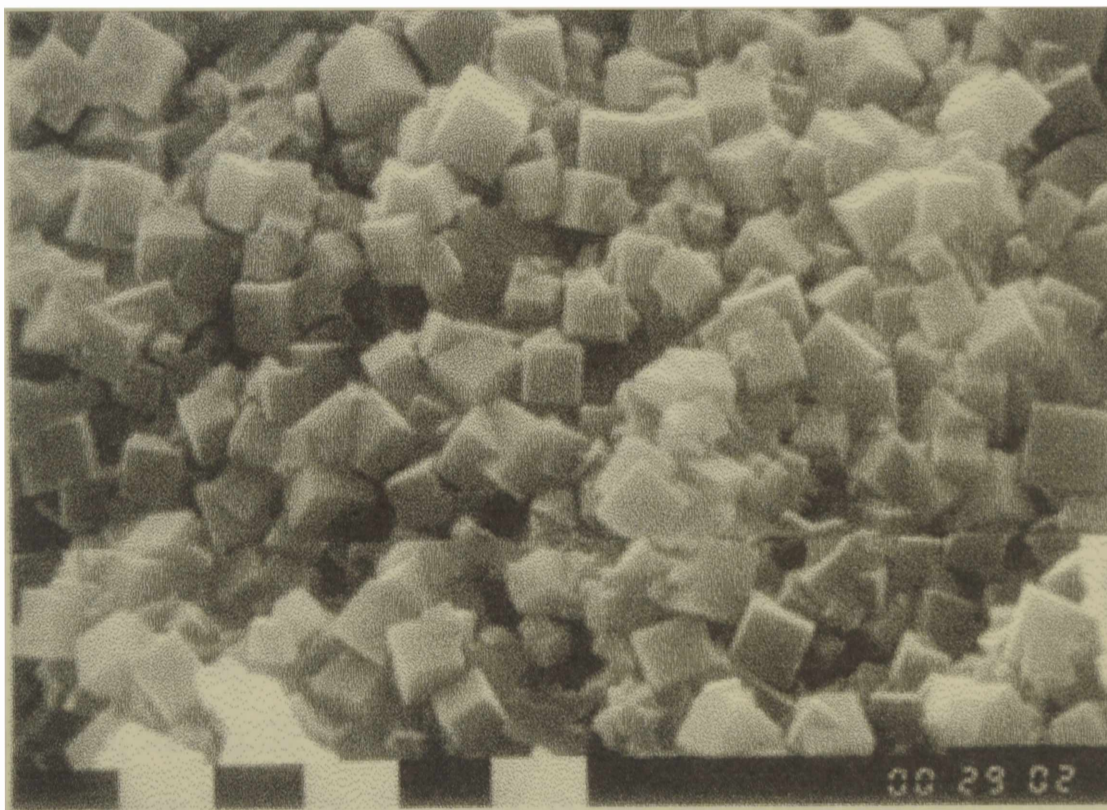


FIGURA 31.a. Micrografía SEM del producto obtenido en el ensayo 1.f.

Cota = 10 μm .

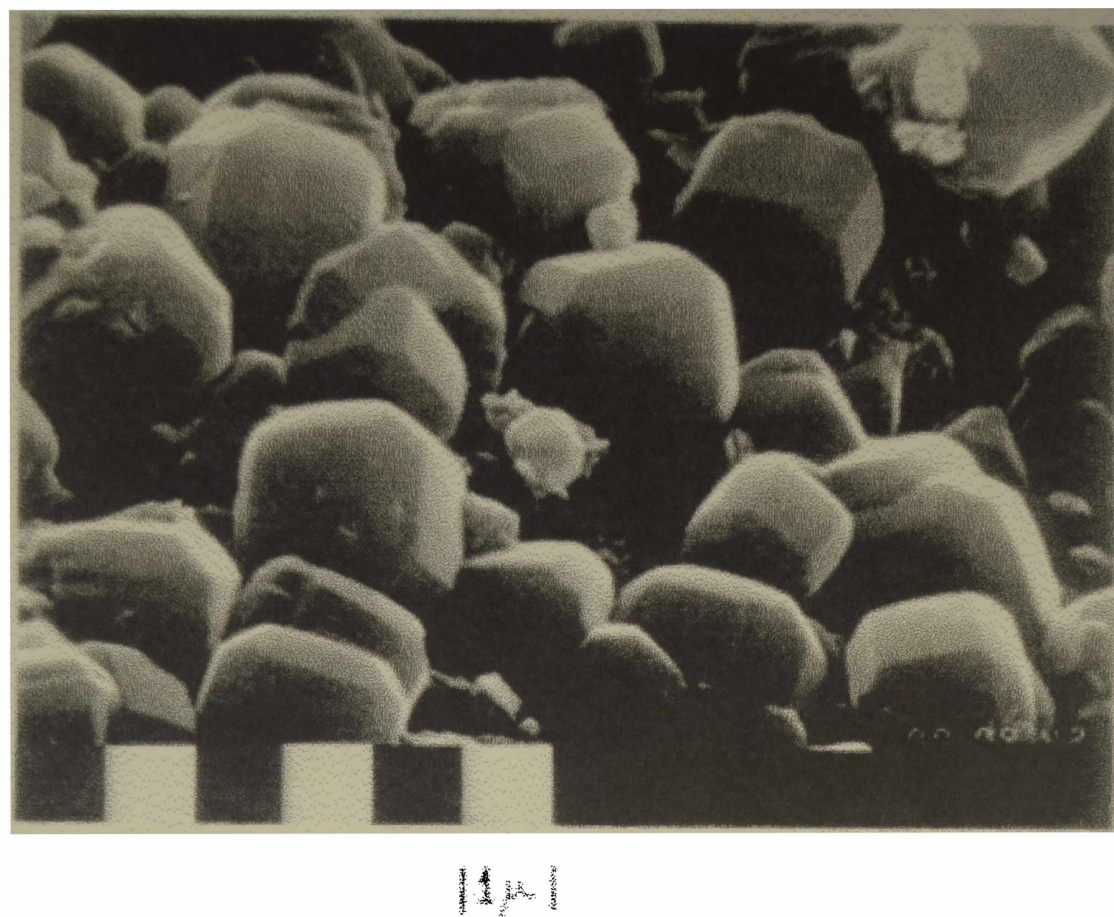


Figura 31.b) Micrografía SEM del producto obtenido en el ensayo 2.a.

Cota = 1 μm .

Valores bajos del parámetro x resultan en cristales cúbicos de bordes biselados (Fig.31.b). En este caso, la aparición de las caras (110) ocurre cuando se usa una alta concentración de aluminio, en concordancia con la aparición de caras de índices más altos a medida que aumenta el grado de sobresaturación del sistema.

Adicionalmente, la Fig.32 muestra las curvas de cristalización correspondientes a los experimentos 2.a, 2.b, 2.d y 2.f, o sea la conversión en zeolita obtenida a diferentes valores de la concentración de Al para una relación constante $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=91$.

Se puede apreciar que las curvas difieren muy poco entre sí, lo que nos indica que esta variación, dentro de la serie, no tiene una influencia apreciable en la velocidad del proceso global. Este hecho también puede observarse en las curvas correspondientes a la serie 1, donde la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=53$.

Vemos entonces que una manera de regular el tamaño y la morfología es a través de una variación de la concentración de Al de partida, y esta concentración no altera el tiempo total de cristalización. En estas condiciones se pueden tener cristales biselados de tamaño igual a 1.5-2 micrones hasta cristales de bordes agudos de 10-15 micrones.

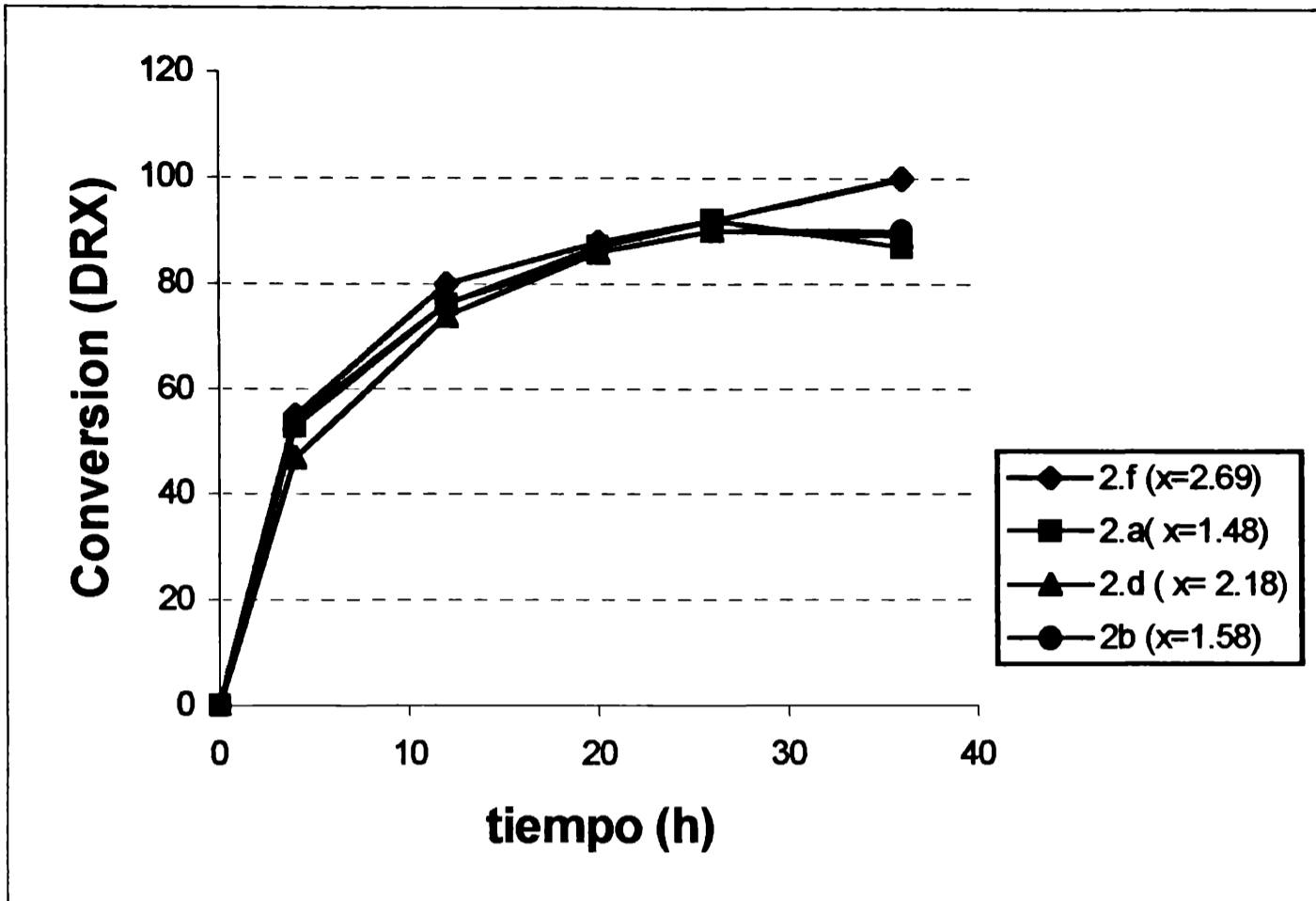


FIGURA 2. Evolución de la cristalinidad (%) como una función del tiempo de reacción a diferentes valores del parámetro x , correspondiente a los experimentos a, b, d y f de la serie 2.

5.4. INFLUENCIA DE LA VARIACION DE LA RELACION SI/AL EN PRESENCIA DE TRIETANOLAMINA

En este capítulo se continuó con el estudio de la influencia de la variación de las concentraciones de Al y de Si en la transformación de metacaolinita en zeolita A sobre el tamaño y la morfología de los cristales producidos en la síntesis. Con el objeto de poder apreciar por SEM las modificaciones de hábitos, se trabajó en presencia de trietanolamina.

Para realizar las experiencias de síntesis hidrotérmica, la arcilla activada térmicamente (metacaolinita), se mezcló con NaOH (Carlo Erba, grado analítico), trietanolamina (TEA) (Anedra, grado analítico), y agua destilada.

Como la relación Si/Al de la metacaolinita es constante, para cubrir el rango de composiciones se utilizaron aluminato de sodio comercial y vidrio soluble como fuente de silicio adicional. Las composiciones de estos materiales se detallaron en la Tabla 11.

Para estudiar la influencia de la concentración de aluminio, estos reactivos se mezclaron en las cantidades necesarias como para obtener las dos series de composiciones globales de mezcla de reacción inicial que se detallan a continuación:

Serie A, donde se varía la cantidad agregada de moles de Al_2O_3 (x) y se mantienen constantes los moles de SiO_2 (y)

Serie B, donde se varía la cantidad agregada de moles de SiO_2 (y) y se mantienen constantes los moles de Al_2O_3 (x).

Tabla 15. Composiciones de la serie A

ensayo N°	SiO ₂ (y) [moles]	Al ₂ O ₃ (x) [moles]	Na ₂ O [moles]	TEA [moles]	H ₂ O [moles]
A.1	0.87	0.58	0.87	1.91	47
A.2	0.87	0.85	0.87	1.91	47
A.3	0.87	1	0.87	1.91	47
A.4	0.87	1.24	0.87	1.91	47
A.5	0.87	1.40	0.87	1.91	47

Tabla 16. Composiciones de la serie B

ensayo N°	SiO ₂ (y) [moles]	Al ₂ O ₃ (x) [moles]	Na ₂ O [moles]	TEA [moles]	H ₂ O [moles]
B.1	1.02	1	0.87	1.91	47
B.2	1.24	1	0.87	1.91	47
B.3	1.47	1	0.87	1.91	47
B.4	1.69	1	0.87	1.91	47

Los valores usados en estas dos series de experimentos se establecieron sobre la base de resultados obtenidos en las experiencias anteriores detalladas en 5.1 y 5.2.

Utilizando estas composiciones, se realizó la síntesis hidrotérmica de zeolitas, en condiciones estáticas, a presión autógena y a 90 ±2 °C, en medio de NaOH y en recipientes de polipropileno de 250 ml de capacidad.

Luego se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción,

separándose el líquido del sólido por centrifugación.

Los sólidos obtenidos se lavaron a pH=10 y se secaron en estufa a 110°C. Luego se caracterizaron por DRX y SEM.

Los intervalos de composición seleccionados presentan una relación Si/Al teórica muy próxima a la unidad. Sin embargo, en este sistema en particular, las concentraciones de Al y Si efectivas para la síntesis de zeolitas, están reguladas por el aporte que hace la metacaolinita. En cuanto al Al, su concentración en solución se encuentra también determinada por la presencia de TEA, un complejante clásico de este catión. Es de esperar entonces que la relación efectiva sea en estas experiencias superior a la teórica.

Los resultados obtenidos se detallan en las Tablas 17 y 18. En las mismas se muestran las dos series de experiencias que corresponden a un aumento progresivo del parámetro x (serie A), y del parámetro y (serie B).

Tabla 17. Condiciones de síntesis y características de los productos Serie A

Ensa- yo	X	y	tipo de zeolita(DRX)para distintos tiempos de reacción (horas)				tamaño (μm)	Morfo- logía (SEM)
			12	24	48	77		
A.1	0.58	0.87	trX	X+P	X+P	P	-	-
A.2	0.85	0.87	A	A	A+trHS	A+HS	12	B
A.3	1	0.87	A	A	A+trHS	A+HS	10	B
A.4	1.24	0.87	A	A	A+trHS	A+HS	8	B
A.5	1.40	0.87	A	A+trLO	A+trLO	A+trL O	5	B

**Tabla 18. Condiciones de síntesis y características de los productos
Serie B**

Ensayo	X	y	tipo de zeolita(DRX)para distintos tiempos de reacción (horas)				tamaño (μm)	Morfo- logía (SEM)
			12	24	48	77		
B.1	1	1.02	A	A	A+trHS	A+trHS	13	B
B.2	1	1.24	-	trA	A	A+trHS	22	B
B.3	1	1.47	-	trA	A	A+trHS	23	A
B.4	1	1.69	-	-	trA	A	25	A

El tamaño indicado es el de los cristales más grandes obtenidos a lo largo de toda la experiencia y la morfología tipo *A* corresponde a cristales cúbicos de bordes agudos y la morfología *B* a cubos de bordes biselados.

A:zeolita NaA, HS:zeolita hidroxisodalita, LO:zeolita LOSOD, X:zeolita NaX, P:zeolita NaPcúbica, tr:trazas

En todos los ensayos se nota el efecto del empleo de TEA en los tiempos de reacción necesarios para lograr valores apreciables de conversión, que pasan a promedios mayores de 24 hs en este sistema. Ello puede explicarse en base a la capacidad de complejar el Al que tiene la TEA y también al hecho de que la amina ejerce un efecto buffer (79), siendo el pH del medio inferior en su presencia. En estas condiciones, los tiempos de reacción aumentan, como hemos visto que ocurre para mezclas de reacción de alcalinidad inferior.

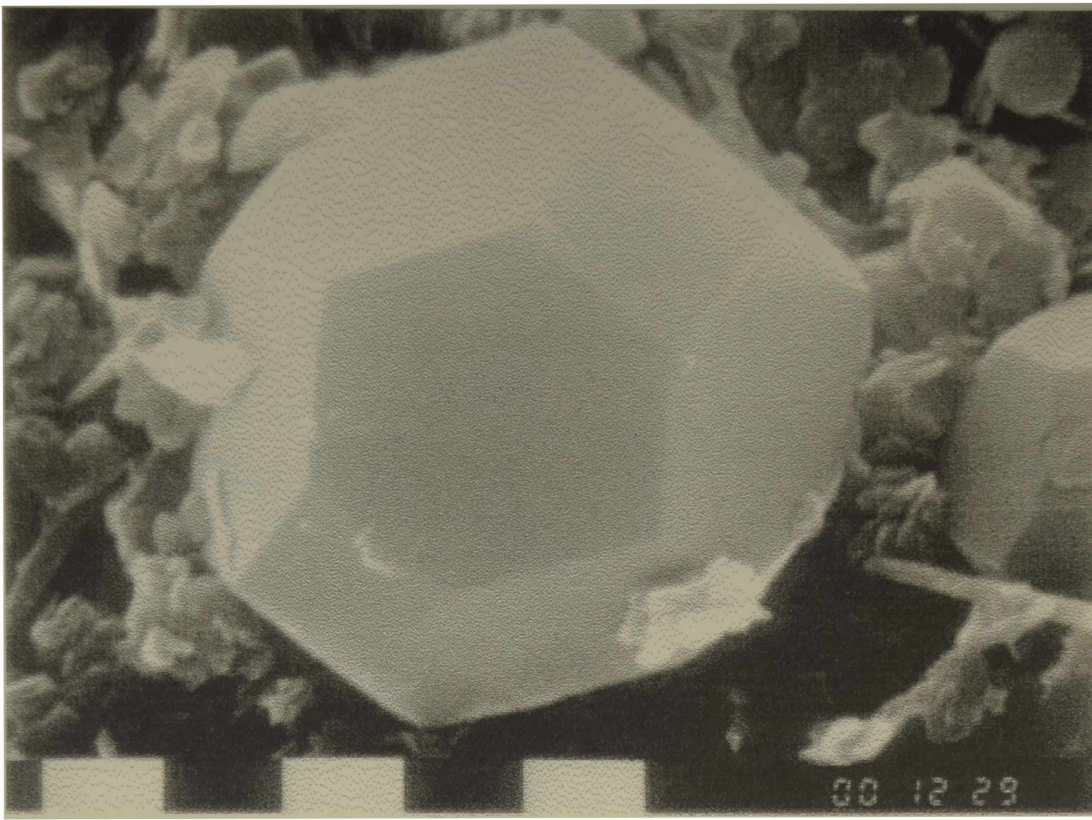
En cuanto al tipo de zeolita obtenido, en ambas series la tabla muestra que NaA es la zeolita que se obtiene mayoritariamente para tiempos de reacción comprendidos entre 12 y 48 hs, pues para tiempos de reacción más largos (>77 hs), algunas de las formulaciones muestran la evolución esperada a la fase zeolítica estable en este rango de composiciones, que es la hidroxisodalita (HS).

En la serie A, la composición de partida más rica en sílice (A.1), produce inicialmente zeolita NaX pura, que luego evoluciona a una mezcla NaX + NaP. En el ensayo más rico en Al (A.5), ya para 24 hs de reacción aparecen algunas reflexiones características de la zeolita LOSOD, tal cual se describe en la ref. 8.

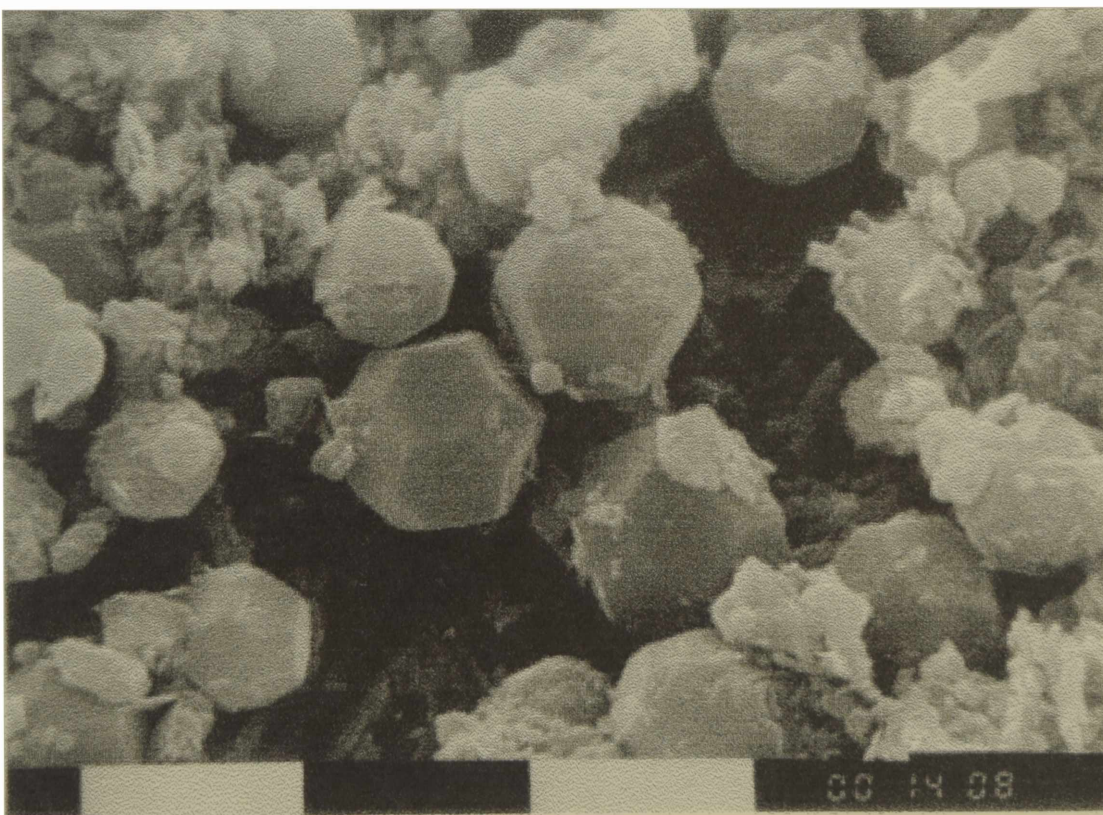
En la serie B, el período de inducción y el tiempo de reacción necesario para llegar al máximo de conversión aumentan con el aumento del parámetro *y*, con la consecuente aparición de las fases cristalinas a tiempos de reacción cada vez mayores desde el B.1 al B.4. Además, existe una clara influencia de los parámetros *x* e *y* sobre el tamaño de cristal de la zeolita *A* obtenido. Se puede observar, a partir de los datos de la tabla, que un aumento en la concentración de Al (ensayos A.2 - A.5), produce una disminución paulatina del tamaño de cristal de 12 μm a aproximadamente 5 μm

acompañada de la aparición de cristales biselados con presencia cada vez más importante de los planos (1 1 0). El desarrollo de estas caras es tan acentuado que pasa a ser mayor que la de los característicos (1 0 0). Este tipo de crecimiento da lugar a formas cristalinas de cubos tan biselados que podrían definirse mejor como octaedros truncados (Figura 32.a).

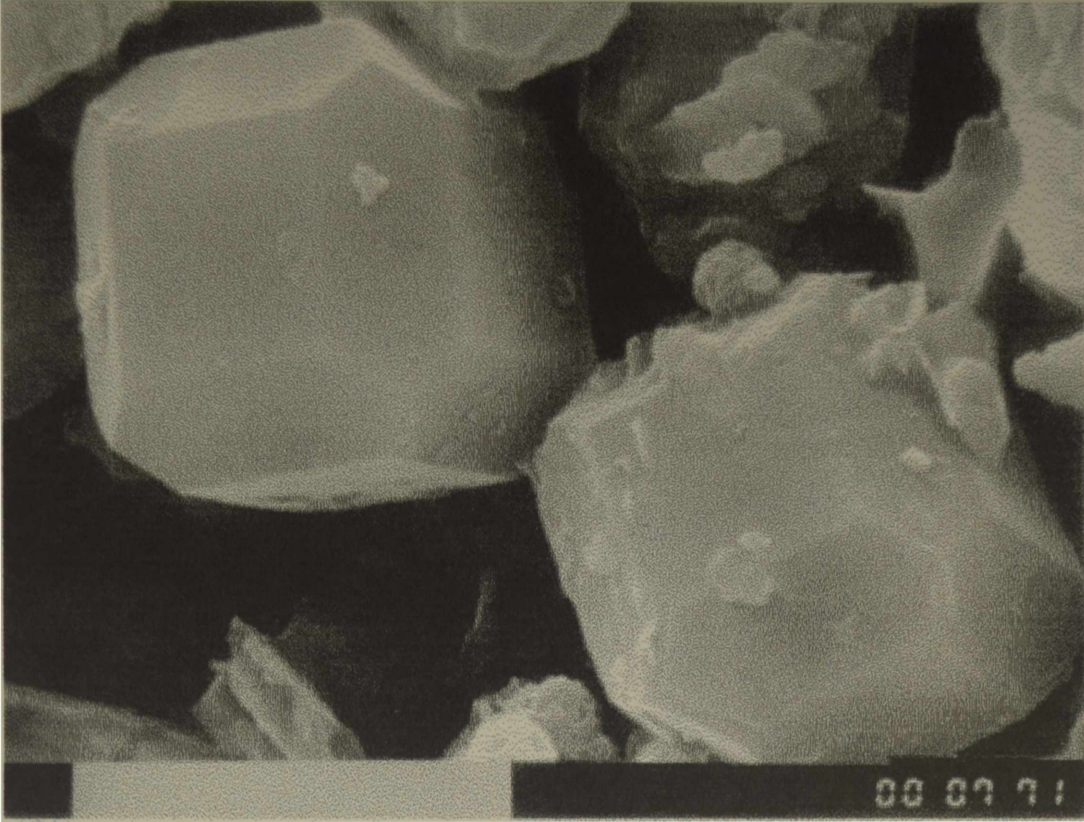
Esta morfología de cristales biselados es la que corresponde esperar cuando la sobresaturación del sistema es alta, concordante con una velocidad de nucleación más alta, que conduce a una disminución del tamaño de partícula. La presencia de TEA produce efectivamente un aumento en el tamaño de cristal obtenido si se lo compara con los datos previos para un sistema similar sin agregado de amina (4), lo que estaría indicando una disminución de la concentración de Al en solución. A medida que la relación Al/TEA aumenta, el efecto inhibitorio de la nucleación tiende a desaparecer.



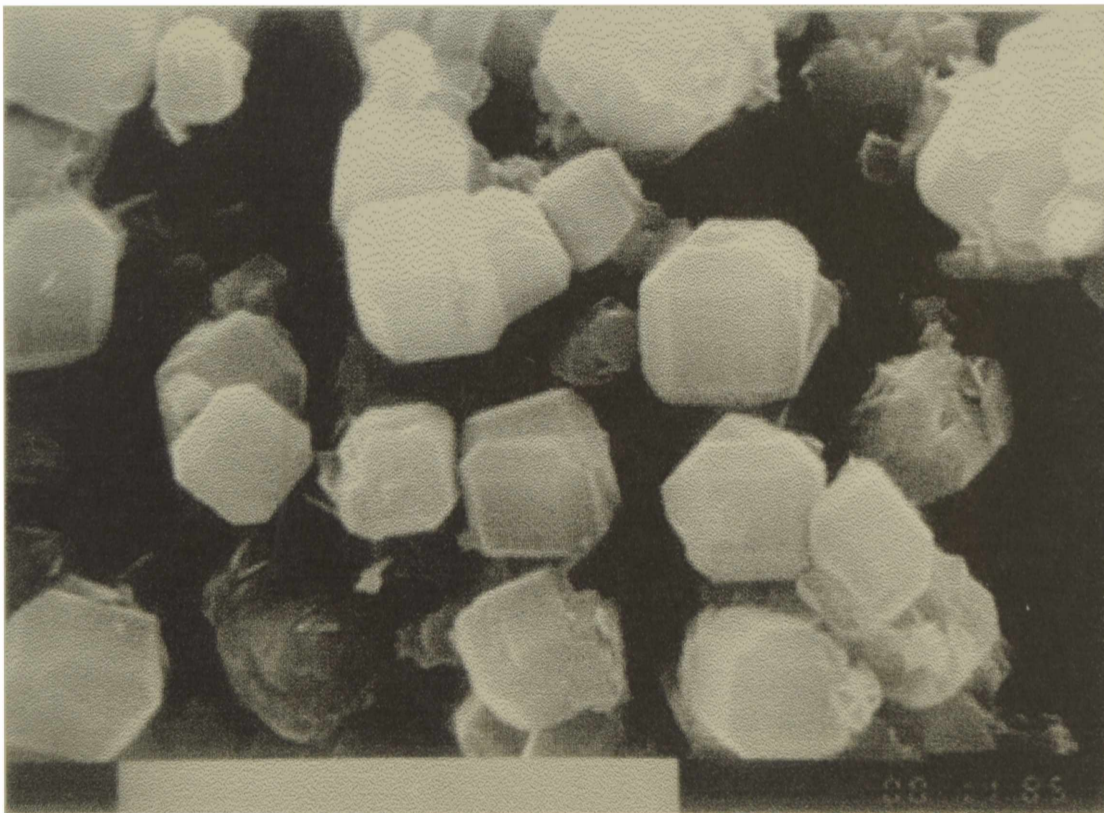
32.a. Octaedro truncado. Ensayo A.5. Tiempo de reacción 24hs. Cota 1 μ m.



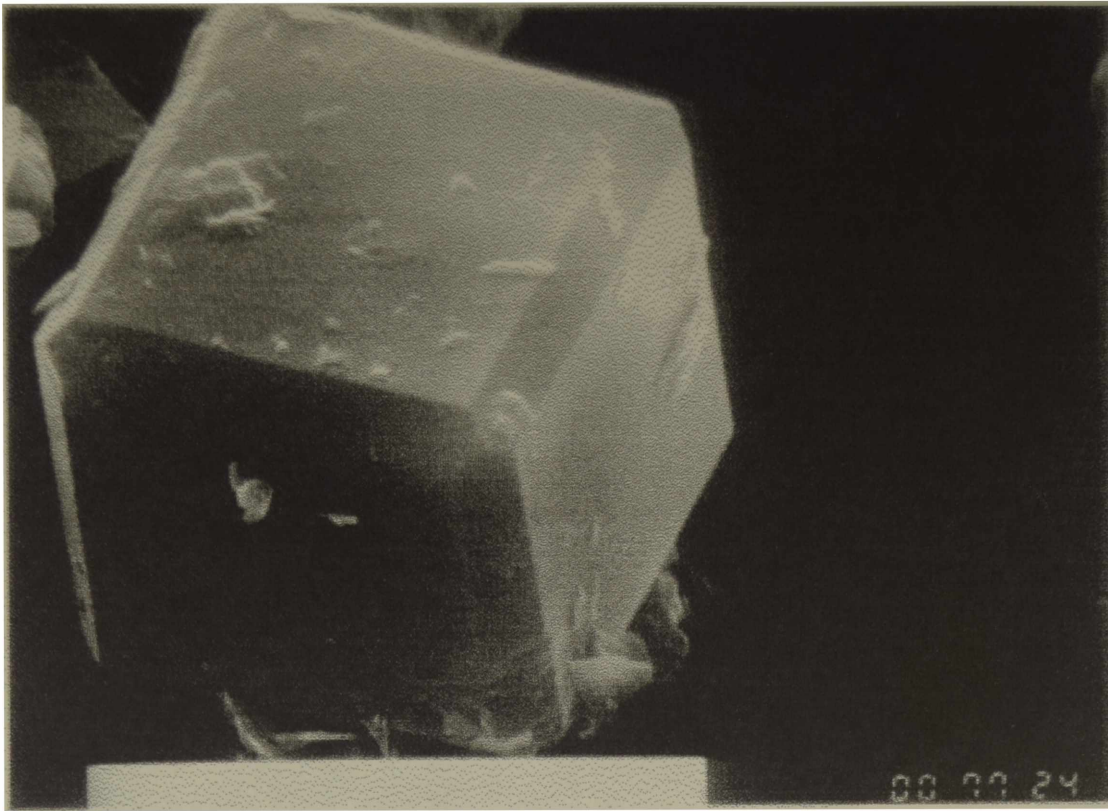
32.b. Vista del conjunto. Cota 10 μ m.



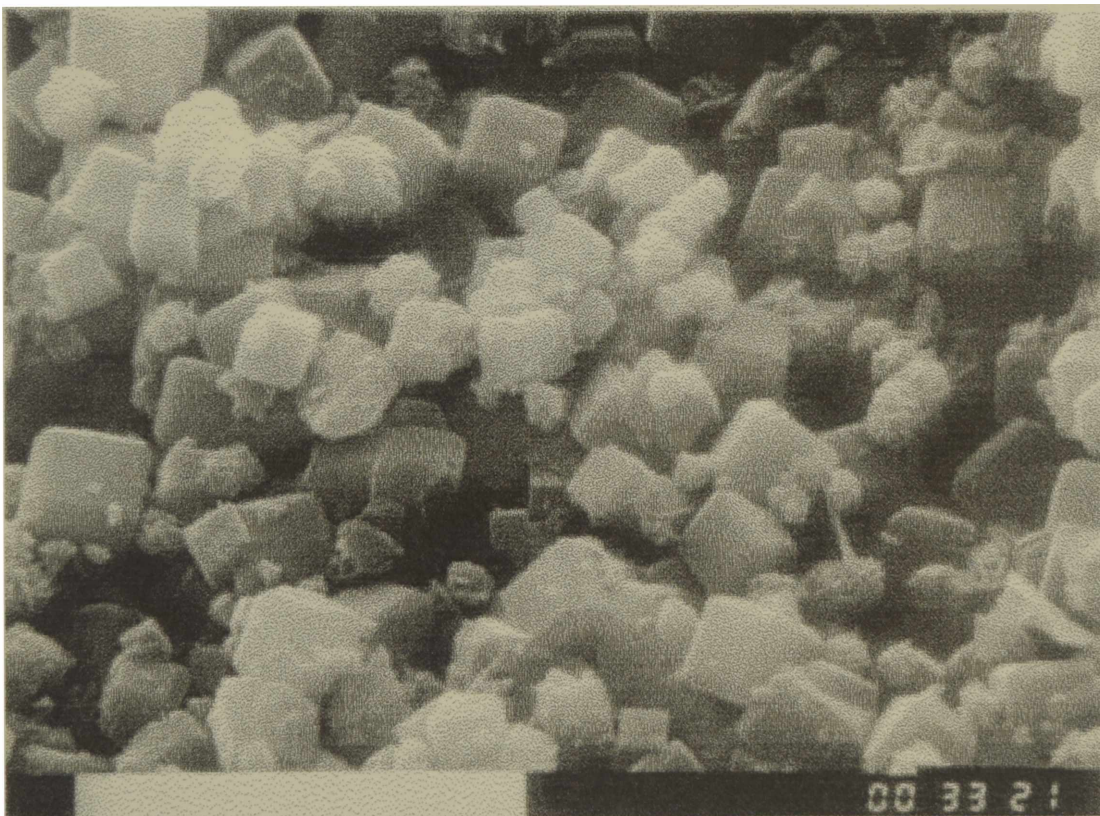
32.c. Cubo biselado. Ensayo A.2. Tiempo de reacción 48hs. Cota 10 μm



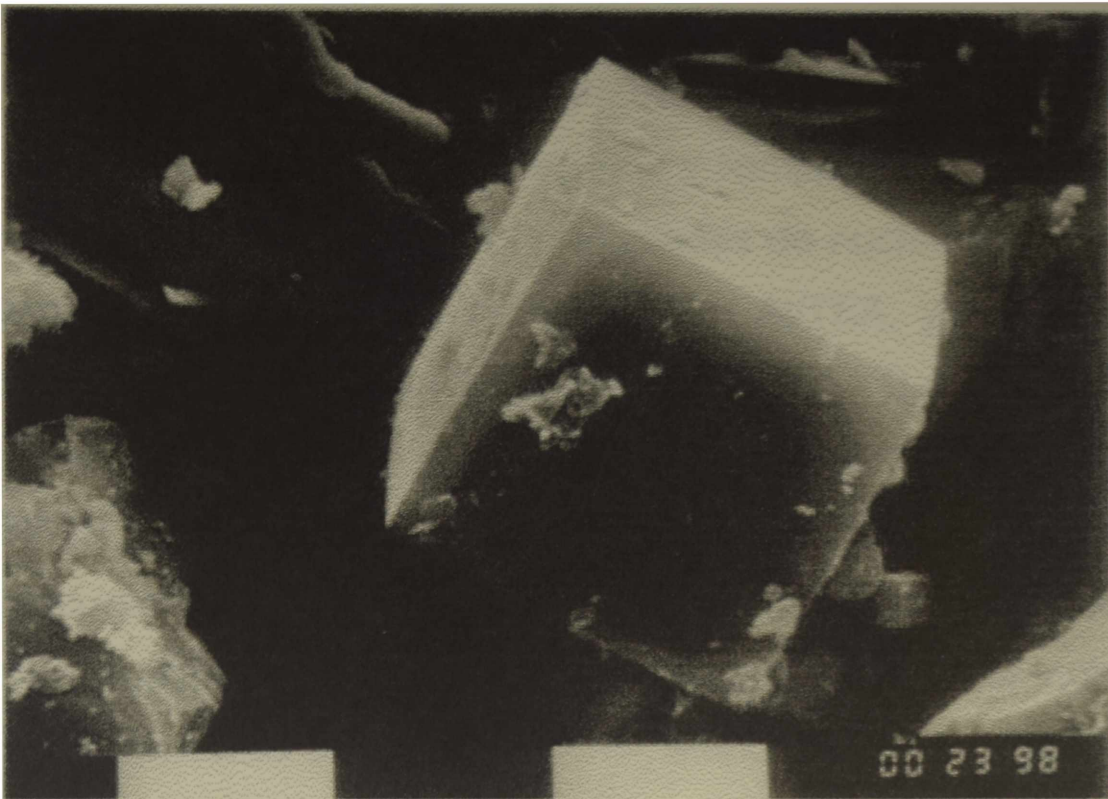
32.d. Vista del conjunto. Cota 100 μm



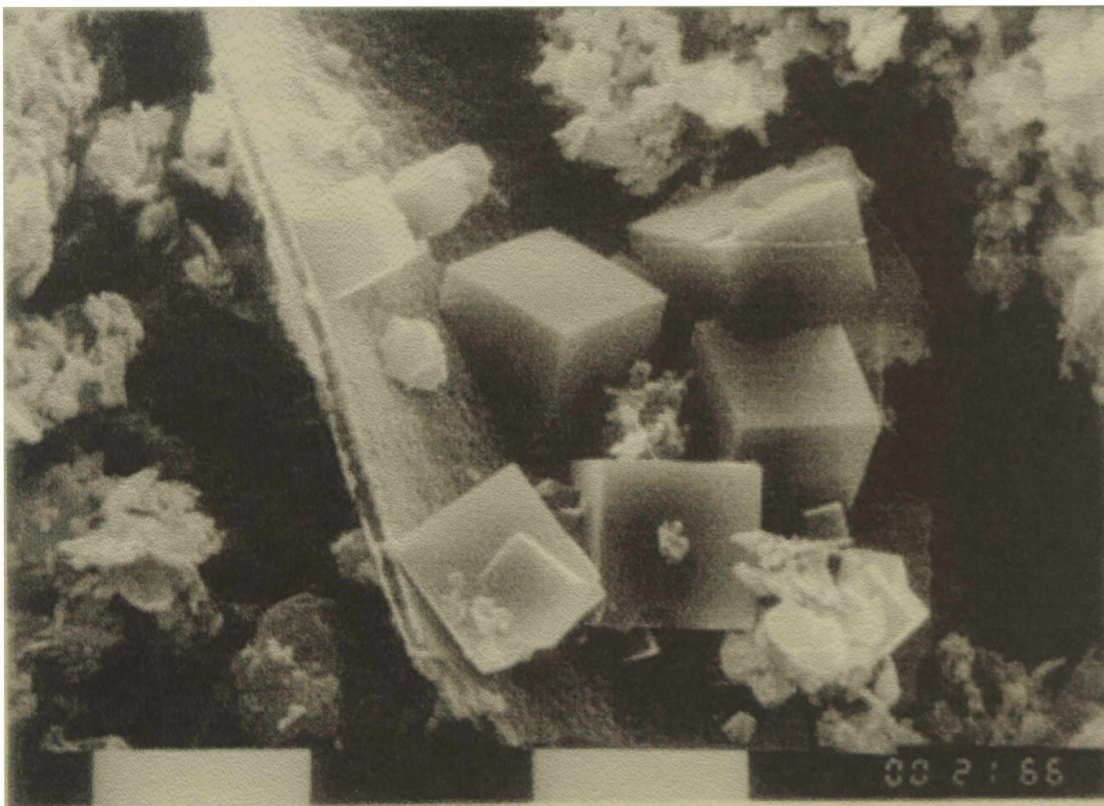
32.e. Cubo biselado. Ensayo B.2. Tiempo de reacción 48 hs. Cota 10 μm



32.f. Vista del conjunto. Cota 100 μm



1.g. Cubo agudo. Ensayo B.4. Tiempo de reacción 77 hs. Cota 10 μm .



32.h. Vista del conjunto. Cota 100 μm

Por otra parte, el agregado de Si al sistema, (bajo la forma de silicato de sodio soluble, ensayos B.1 - B.4), produce un efecto inverso, pues se observa que la tendencia es hacia tamaño de cristal más grande con formas de cristales cúbicos de bordes agudos y tiempos más largos de reacción. En este caso la modificación de las velocidades de nucleación y crecimiento no puede explicarse en términos de la relación Al/TEA, ya que la misma permanece constante a lo largo de las experiencias B.1 - B.4. Sin embargo, en esta serie de experiencias, ocurre un aumento gradual de las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y Si/OH^- , de las cuales depende la velocidad de reordenamiento de los precursores para que exista nucleación y crecimiento. Este fenómeno necesita de la ruptura de las uniones Si-O-T existentes en los nutrientes. Las rupturas son catalizadas por los iones OH^- , siendo además las uniones Si-O-Si mucho más estables que las Si-O-Al (80). Por ello, las composiciones más ricas en sílice presentan tiempos de reacción más largos y tamaño de cristal mayores. En términos de sobresaturación, el aumento de la concentración de Si tiene un efecto semejante al producido por una disminución de Al en solución.

La síntesis de zeolita NaA en el rango de composiciones estudiado produce cristales cuyo tamaño y morfología pueden modificarse variando la relación Si/Al de la mezcla inicial de reacción.

Una disminución de esta relación producida por un aumento en la concentración de Al, conduce a cristales de menor tamaño y a formas cristalinas cada vez más apartadas de los clásicos cubos. Para valores intermedios de relaciones Si/Al obtenidos por esta vía, se obtienen cubos biselados, y para los valores más bajos obtenidos, se generan partículas de menor tamaño y de forma octaédrica truncada. Esta última morfología podría estar generada por valores altos de sobresaturación que no se alcanzan cuando las formulaciones se realizan usando sales solubles como proveedores de sílice y alúmina.

Un aumento de la relación Si/Al inicial generada por un aumento en la concentración de Si, produce un aumento en el tamaño de los cristales y la desaparición de las formas biseladas para generar cubos de aristas agudas.

Se encontró que estas variaciones de concentración afectan fuertemente

las características mencionadas, ya que se obtienen variaciones de morfología que van desde partículas en forma de cubos con aristas agudas de 25 μm hasta octaedros truncados de tamaño promedio de 5 μm .

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que las uniones a través de las cuales se encuentran ligados los átomos de Si y Al en las caolinitas se modifican apreciablemente con tratamientos de calcinación o molienda, los cuales producen un cambio notable en su reactividad química. Las técnicas de IR, XRD y NMR indicaron que ocurre una variación de la coordinación del Al después del tratamiento de molienda por impacto similar a la encontrada después del tratamiento térmico, y ambos producen también una disminución en la cristalinidad de la caolinita. Los datos de NMR mostraron que en la arcilla original existe solamente Al en coordinación octaédrica, y luego de los tratamientos de activación se registró la presencia de formas de Al coordinado tetra-, penta- y octaédricamente tanto en las muestras tratadas mecánicamente como en las transformaciones térmicas.

Técnicas como las mencionadas anteriormente evidencian los fenómenos que ocurren en toda la masa del sólido, los cuales podrían ser diferentes de aquellos producidos en la superficie de las partículas, por lo cual se estudiaron adicionalmente las transformaciones superficiales inducidas sobre las partículas de caolinita por los tratamientos de activación utilizados. La espectroscopía de fotoelectrones (XPS), espectroscopía Auger inducida Bremsstrahlung y las mediciones de punto isoeléctrico (IEP) revelaron que el calentamiento de la caolinita original a temperaturas entre 500°C y 750°C induce el cambio de una sustancial fracción del Al superficial de coordinación octaédrica a tetraédrica. Este cambio en coordinación ha sido asociado con la ruptura estructural producida por la deshidroxilación de la caolinita y la subsecuente formación de metacaolinita. Calentamientos posteriores a 900°C y 980°C producen la formación de una fase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la cual el Al ocupa la posición octaédrica.

A su vez, la molienda mecánica de la caolinita induce la aparición de una significativa cantidad superficial de Al en coordinación tetraédrica, así como una disminución del 20% de la relación atómica Si/Al en la superficie de la caolinita.

Las medidas de IEP indican las transformaciones sucesivas de la caolinita tratada térmicamente en metacaolinita y mullita, así como un aumento de IEP para las muestras molidas que puede asociarse con un recubrimiento del 30 % de la caolinita por el óxido de Al formado durante este proceso.

Ambas técnicas experimentales han mostrado que el tratamiento de molienda difiere del térmico en que la segregación del Al superficial sólo ocurre después del tratamiento mecánico.

Adicionalmente, se mostró que ambos tratamientos de activación de la caolinita pueden llevar a sólidos reactivos para la síntesis de diferentes zeolitas aluminosilíceas.

Las impurezas de hierro presentes en las arcillas iniciales no parecen influenciar la etapa de activación térmica ni la cristalización de zeolita NaA. Los estudios de PZC, IR y XRD de la caolinita inicial y tratada térmicamente confirmaron la transformación gradual caolinita-metacaolinita, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 con la subsecuente formación de mullita. Estas transformaciones no fueron afectadas por la presencia de concentraciones variables de hierro en la arcilla y la inspección por SEM de los productos confirmó que no se alteró la velocidad de nucleación, aunque se notó una ligera disminución de la velocidad global de cristalización.

Las síntesis realizadas variando la composición global del medio de reacción durante la cristalización de zeolita NaA mostraron que se pueden obtener variaciones apreciables de tamaño y forma de las partículas producidas.

Se obtuvieron resultados interesantes variando la alcalinidad total. Cuando la concentración de Na_2O es baja, la velocidad de nucleación disminuye conduciendo a la formación de un número limitado de cristales más grandes. En estas condiciones, se forman cristales cúbicos biselados que presentan caras (110), las cuales indican una mayor concentración de Al en solución. Puede entonces decirse que un aumento de la concentración de Na_2O se traduce en una disminución del Al en solución y en un aumento de la velocidad de nucleación, lo que se concluye al observar cristales de diámetro menor a medida que se aumenta la alcalinidad.

Una manera de regular el tamaño y la morfología es a través de una variación de la relación Si/Al utilizando una fuente adicional de Al. Esta metodología presentó la ventaja de no aumentar el tiempo total de cristalización. En estas condiciones se pueden tener cristales biselados de

tamaño igual a 1.5-2 μm hasta cristales de bordes agudos de 10-15 μm .

Cuando se cambia la relación Si/Al en presencia de trietanolamina, los efectos de esta variación son todavía más evidentes, pues se produce un aumento notable del tamaño de las partículas.

Una disminución de esta relación causada por un aumento en la concentración de Al lleva a la formación de cristales más pequeños que se apartan de la forma de cubos.

Para valores intermedios de esta relación, se obtienen formas cúbicas biseladas, y para valores más pequeños se producen octaedros truncados de menor tamaño. Un aumento en la relación Si/Al producido por un agregado de Si, lleva a la formación de cristales más grandes con bordes agudos.

Se obtienen variaciones de morfología que van desde partículas cúbicas con aristas agudas de 25 μm hasta octaedros truncados de tamaño promedio de 5 μm .

Se demuestra que existe un ámbito de composiciones donde es posible obtener cristales de zeolita NaA de alta cristalinidad con el tamaño y la morfología deseados.

REFERENCIAS

1. J.B.Nagy, P.Boudart, I.Hannus y I.Kiricsi, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", DeCaGen Ltd., Szeged, 1998.
2. G.Gianetto, "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales", Ed. Innovación Tecnológica, Fac. de Ingeniería, Univ. Central de Venezuela, 1990.
3. J.V.Smith, Adv.Chem.Ser., 1971, 101, 15.
4. D.W.Breck, "Zeolite Molecular Sieves", 1974, 314 N. York. J. Wiley.
5. R.M.Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, London, 1982.
6. A.Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Wiley, Chichester, 1988
7. R.Szostak, "Handbook of Molecular Sieves", Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
8. R.M.Milton, "USPat. 2.882.243, 1959
9. H.Robson, "Verified Syntheses of Zeolitic Materials", Special Issue of Microporous Mesoporous Mater. 1998, 22,.
10. S.P.Zdhanov, "Molecular Sieves Zeolites I", Advances in Chemistry Series 101, American Chemical Society, Washington, DC, 1971, 20.
11. H.Kacirek y H.Lechert, J.Phys.Chem., 1976, 80, 1291.
12. P. Caultet, J.L.Guth, G.Hurtrez y R.Wey, Bull.Soc Chim.Fr., 1981, I, 253.

13. R.M.Barrer, W.M.Meier, J.Chem. Soc., 1959, 195.
14. G.T.Kerr, J.Phys.Chem., 1966, 70, 1047.
15. G.T.Kerr, J.Phys.Chem., 1968, 72, 1385.
16. J.Ciric, J.Colloid.Interf.Sc. 1968, 2, 28.
17. D.W. Breck y E.M.Flanningen, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London 1968, 10.
18. W.Meise y F.E.Schwochow, "Molecular Sieves", Advances in Chemistry Series 121, American Chem. Soc., Washigton DC, 1973, 169.
19. A.K.Patel y L.B.Sand, Molecular Sieves II, A.C.S. Symp.Series 40, American Chemical Society, Washington DC, 1977, 207.9
20. C.Marcilly, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1984, 39.
21. P.W.M.Jacobs y F.C.Tomkins, Chemistry of the solid state, Ed. W.E.Garner, London, 1955.
22. S.P.Zhdanov, y N.N.Samulevich, Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Ed. L.V.C.Rees, Heyden, 1980, 75.
23. H.Kacirek y H.Lechert, J.Phys.Chem., 1975, 79, 1589.
24. E.F.Freund, J.Cryst.Growth, 1976, 34, 11.
25. R.M.Barrer y D.E.Mainwaring, J.Chem.Soc.Dalton, 1972, 1254.
26. P. Rouet, Tesis Doctoral, Mulhouse, 1984.

27. D.Domine y J.Quobex, Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London, 1968, 78.
28. D.T. Hayhurst y L.B. Sand, Molecular Sieves II, Ed. J.R.Katzer, Am.Chem.Soc. Symp.Ser. 40, 1977, 219.
29. E.I.Basaldella, A.Kikot y E. Pereira, "Desarrollo de Catalizadores para el proceso de Craqueo Catalítico en Lecho Fluidizado", Ed. INTEVEP, Caracas, 1992, 84, 101.
30. E.I.Basaldella y J.C.Tara, Ind.Eng.Chem.Res., 1993, 32, 751.
31. T.Linder y H.Lechert, Zeolites, 1994, 14, 582.
32. E.I.Basaldella y J.C.Tara, Zeolites, 1995, 11, 243.
33. A.Culfaz y L.B.Sand, Adv.Chem.Ser., 1973, 121, 140.
34. A.Erdem y L.B.Sand, J.Cat., 1979, 60, 241.
35. J.Y.Goldstein y J.Muldoon., "Practical scanning electron microscopy. Electron and ion probe microanalysis", Plenum Press, 1977.
36. "ASTM Powder Diffraction File", Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1974.
37. M.Tschapek, R.M.Torres Sánchez y C.Wasowski, Z. Pfl. Bodenk 1989,.152, 73.
38. J.B.Nagy y E.G.Derouane, ACS Symposium Series 368, American Chemical Soc.,1988, 2.

39. E.I Basaldella, A. Kikot, J.C. Tara, Latin Am. Appl. Research, 1995,.25, 55
40. M.Murat, A.Amokrane, J.P.Bastide, y L. Montanaro, Clay Min, 1992, 119.1
41. E. Hamilton , E.W.Coker, A. Sacco, A.G.Dixon y R.W.Thompson.
42. D.N.Hinckley, Clay and Clays Min, 1963, 13, 229.
43. E.I. Basaldella, A. Kikot, E. Pereira , Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1988.1, 349
44. E.I. Basaldella, A. Kikot, E. Pereira, Reactivity of Solids, 1990, 8, 169.
45. R.M.Torres Sanchez, Thesis, Univ. Cathol. de Louvain-la-Neuve,L-I-N, Belgium, 1983,.89.
46. M. Bulens, y B. Delmon, Clays and Clay Min, 1977, 25, 271.
47. Madani, A. Aznar, J. Sanza y J.M. Serratosa,.J. Phys. Chem, 1990, 94, 760.
48. H.J.Percival, J.F. Duncan y P.K. Foster, J. Amer. Ceram. Soc,1974,.57, 57.
49. M.Tschapek, L. Tcheichvili y C. Wasowski, Clays and Clay Min, 1974,10, 219.
50. J.F.Kuo y T.F.Yen, J. Coll. Interf. Sci, 1988,121, 220.
51. T. Smolik, V. Harman y D. Fuerstenau, Trans. Mining Eng AIME, 1966, 235, 367.
52. M.A.Pyman, J.W. Bowden y A.M.Posner, Clay Min, 1979,14; 87-92.

53. R.M.Torres Sanchez, E.F. Aglietti y J.M.Porto López, *Mater. Cem. and Physics*, 1988, 20, 27.
54. J. Klinowski, *Progress in NMR Spectroscopy*, 1984, 16, , 237
55. P.M.A.Sherwood, "Practical Surface Analysis", Briggs D. and M.P. Seah eds, 1990, 1, 754. Wiley Chichester
56. C.D.Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, J.Taylor, R.M.Raymond, L.H.Gall, *Surf.Interface Anal*, 1981, 3, 211.
57. C.D.Wagner, D.E.Passoja, H.F.Hillery, T.G.Kinisky, H.A.Six, W.T.Jansen, y J.A.Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, 21, 933.
58. M.J.Remy, M.G.Genet, P.P.Notté, P.F.Lardinois, y G.Poncelet, *Microporous Mater*, 1993, . 2, 7.
59. J.L.Sánchez-Soto, J.L.Pérez-Rodríguez, I.Sobrados, y J.Sanz, *Chem. Mater*, 1997, 9,677.
60. M.Belloto, A.Gualtieri, G.Artioli, y S.M.Clark, *Phys. Chem. Minerals*, 1995, 22, 207.
61. A.Gualtieri, M.Belloto, G.Artioli, y S.M.Clark, *Phys. Chem. Minerals* 1995, 22, 215.
62. D.Massiot, P.Dion, J.F.Alcover y F.J.Bergaya, *J. Amer. Ceram. Soc*, 1995, 78, 2940
63. M.Murat y A.Bachiorrini, *Bull. Min.* 1982, 105, 543.

64. M.Murat, D.Mathurin, M.Driouche, A.Bachiorrini y L.Montanaro, 9th Int. Clay Conf. Strassbourg, 1989, 272.
65. A.Gualtieri y M.Belloto, Phys. Chem. Minerals, 1998, 25, 442.
66. A.J.Leonard, J. Am. Cer. Soc., 1977, 60, 37.
67. B.Sonuparlak, M.Sarikaya, y I.A.Aksay, J. Am. Cer. Soc., 1987, 70, 837,.
68. J.Sanz, A.Madani, J.M.Serratosa, J.R.Moya y S.Aza, J. Amer. Ceram. Soc., 1988, 71, C-418.
69. I.W.M.Brown, K.J.D.MacKenzie, M.D.Bowden y R.H.Meinhold, J. Am. Cer. Soc., 1985, 68, 298
70. R.M.Torres Sánchez, E.Aglietti y J.M.Porto Lopez, Matter. Chem. Phys., 1982, 20, 27.
71. F.J.Gil Lambias, y M.Escudey, "Studies in Surface Science and Catalysis", P. Ruiz y B. Delmon eds., 1992, 72, 435.
72. P.Caullet, J.L.Guth y R.Wey, Bull.Minéral, 1980,103, 330.
73. R.A.Llenado," Proc. Six Int. Zeolite", Conf., Reno, USA, Butterworths, 1984,.940.
74. J.F.Chamell, J. Cryst. Growth 1971, 8, 291.
75. J.Kornatowski, G.Finger y W.Schmitz, Pol.J. Chem., 1987, 155.
76. G.Scott, A.G.Dixon, A.Sacco Jr. y R.W.Thompson, Zeolites, 1990, 10, 44.

77. M.Morris, A.G.Dixon, A.Sacco Jr.,A. y R.W.Thompson, *Zeolites*, 1993, 13, 113.
78. S. Nicolas, Thesis, ENSCM, Montpellier, France, 1987.
79. P.A.Jacobs,y J.A.Martens, "Synthesis of High-Silica Aluminisilicate Zeolites", *Stud. Surf. Sci.Cat.33*, Elsevier, Amsterdam, 1987, 119.
80. D.M.Guinter, A.T.Bell y C.J.Radke, "Synthesis of Microporous Materials", *Molecular Sieves* , Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, 1, 6.
81. F.E.Imbert, C.Moreno, A Montero , B. Fontal y J.Lujano, *Zeolites*, 1994, 14, 374.

ANEXOS

TRABAJOS ORIGINALES DE INVESTIGACIÓN RELACIONADOS A LA TESIS

1. "Influencia de la concentración de Na₂O en la mezcla de reacción sobre el tamaño y la morfología de los cristales obtenidos en la síntesis de zeolita NaA"

A. Kikot, E.I. Basaldella.

Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 3, 1313

(1994).

2. "Effect of Aluminum Concentration on Crystal Size and Morphology in the Synthesis of NaA Zeolite"

E. I. Basaldella, A. Kikot, J.C. Tara.

Material Letters, 31, 83 (1997).

3. "Modification of crystallite morphology during synthesis of LTA zeolite using triethanolamine as additive"

E.I. Basaldella, and J.C. Tara

Materials Letters, 34, 119 (1998).

4. "Iron Influence in the Aluminosilicate Zeolite Synthesis"

E. I. Basaldella, R. Torres Sánchez and J.C. Tara.

Clay and Clay Minerals, 46, 481 (1998).

5. "Zeolite synthesis from clays: effect of impact grinding on kaolinite structure and reactivity"

E. Basaldella, R. M. Torres Sánchez, S. Perez, D. Caputo and C. Colella, in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*. 3, 1663, Mat. Res. Soc.,(1999).

6. "The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements

R.M.Torres Sánchez, E.I.Basaldella and J.F.Marco
*J.Colloid Interf.Sci.*215, 339 (1999).

7. "Zeolite surface parameters determination and their correlation"

R. M. Torres Sánchez, A. Celeda and E. Basaldella.
New Trends in Mineral Processing III, 1 283 (1999).

