SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO DESECHOS DE FELDESPATO COMO MATERIA PRIMA

Synthesis of Zeolites using Feldspar waste as raw material

Aurora Molina[1]
Mariana Loyo[2]
Dulcefé Smith[3]
Jesús Palminio Rodríguez[4]
Pedro Delvasto[5]

(1) **Dirección de contacto:** Universidad Simón Bolívar, Edificio MEM, 2do. Piso, Departamento de Ciencia de los Materiales Oficina 208-D. Valle de Sartenejas, Carretera Baruta-Hoyo de la Puerta. Baruta, Edo. Miranda, Venezuela. Teléfono: 58-412-6169654 (celular) / 58-212-9063939 (oficina). e-mail: amolina@usb.ve

ABSTRACT
This investigation was undertaken in order to synthesise zeolitic-type materials from mineral wastes generated as a result of feldspars processing.
Synthesis was performed using a non-conventional method involving alkaline fusion prior to a hydrothermal process. NaOH was used as reagent. Several conditions, such as NaOH: waste ratio, solvent amount, crystallisation temperature and time, were tested in order to optimise the synthesis. Products were characterised by X-ray diffraction and BET in order to identify the phases obtained and evaluate adsorbent properties, respectively. SEM was also used in some selected samples. For comparison, same techniques were employed to characterise raw material.
Results revealed that fusion method was able to produce zeolites which were apparent due to raw material significant changes both in structure and surface area increments. Parameters studied have a significant effect on the type and degree of zeolitisation achieved, with type X faujasite structures being dominant under optimised conditions. More stable Hydroxysodalite (HS) was obtained with increments of crystallisation time and Na_2O content on precursor gel.
Thus, waste management increases the aggregate value of those residual materials as well as proportionate to industries another option to obtain zeolites.

Keywords*: Alkaline fusion, feldspar wastes, synthesis, zeolites*

[1]Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela, 1080A. Ingeniero de Materiales, Universidad Simón Bolívar. MSc en Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar. PhD University of Leeds, Inglaterra. Profesora adscrita al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad Simón Bolívar. Investigadora en las áreas de Síntesis de Materiales, Tratamiento de Desechos Inorgánicos, Metalurgia Extractiva y Degradación de Materiales a Elevadas Temperaturas. e-mail: amolina@usb.ve.
[2] Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela, 1080A
[3] Departamento de Mecánica, Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacios, Caracas, Venezuela
[4] Laboratorio de Microscopía Electrónica, IDECYT, Universidad Simón Rodríguez, Caracas, Venezuela.
[5] Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela, 1080A

SÍNTESIS DE ZEOLITAS UTILIZANDO DESECHOS DE FELDESPATO COMO MATERIA PRIMA

Resumen
El presente trabajo contempla la síntesis de materiales zeolíticos utilizando como materia prima desechos minerales generados durante el procesamiento de feldespato.
La síntesis se realizó utilizando un proceso no convencional que involucró una primera etapa de fusión alcalina con NaOH y el tratamiento hidrotérmico del producto de la fusión. Dicho proceso se llevó a cabo a diferentes condiciones variando relación fundente-desecho, cantidad de solvente, y temperatura y tiempo de cristalización, con el fin de optimizar la síntesis. La materia prima y los productos obtenidos bajo diferentes condiciones fueron caracterizados mediante difracción de rayos X para identificar las fases obtenidas. Se empleó la técnica BET para determinar el área superficial y MEB fue también utilizado en algunas muestras, para evaluar la morfología de las partículas obtenidas.
Los resultados indican que es factible sintetizar materiales zeolíticos a partir de los desechos de feldespato, utilizando el método propuesto, lo cual se evidenció por los cambios estructurales y el notable incremento en el área superficial de los productos obtenidos. Se determinó que los parámetros estudiados tienen una influencia en el tipo y grado de zeolitización, siendo la estructura faujasítica tipo X la que predomina bajo condiciones óptimas. Estructuras más estables como la hidroxisodalita (HS) se promueven al aumentar el tiempo y el contenido de Na_2O en el gel precursor.
De este modo, se incrementa el valor agregado de los desechos utilizados, proponiendo además una nueva fuente y un proceso alternativo para el desarrollo de zeolitas.

Palabras claves: Desechos de feldespato, fusión alcalina, síntesis y zeolitas.

Introducción

En la zona nor-central de Venezuela existen varios yacimientos donde son explotados los feldespatos, los cuales constituyen la principal materia prima para la fabricación de vidrios.
Los feldespatos son aluminosilicatos del grupo de los tectosilicatos, cuya estructura se basa en un arreglo cristalino *no poroso* de tetraedros de silicio y aluminio, con cationes de metales alcalinos o alcalino-térreos adsorbidos, que actúan como compensadores de carga. La presencia de estos cationes definen el tipo de feldespato que se encuentra en la naturaleza, y los mismos se clasifican en (Díaz, 1976): Ortoclasas (ricos en K^+-Ba^{2+}), Plagioclasas (ricos en Na^+- Ca^{2+}) y Feldespatos ricos en K^+-Na^+.
Durante la extracción de los feldespatos, se producen unos residuos que por su naturaleza fina y por su contenido de impurezas no resultan aptos para la mencionada aplicación. Esto reduce notablemente su valor, lo que hace poco rentable su procesamiento, haciendo que los mismos sean depositados en lagunas artificiales, cerca de los yacimientos, para su almacenamiento. Estas partículas representan aproximadamente el 20% del tonelaje de mineral procesado. En Venezuela se extraen anualmente alrededor de 200.000 toneladas de feldespato (Rodríguez, 1986), de las cuales 40.000 son depositadas como desechos, por lo que es necesario promover tecnologías que permitan la utilización de estos materiales. Debido a la similitud química y estructural de los feldespatos con las zeolitas, se plantea la utilización de este desecho en la síntesis de materiales zeolíticos.
Las zeolitas son materiales cristalinos basados en tetraedros de Si, Al u otro elemento que los sustituya isomórficamente, organizados de una manera particular que le confiere un carácter microporoso y elevada área superficial, permitiendo su uso como adsorbentes, catalizadores e intercambiadores iónicos. Como tal, tienen múltiples aplicaciones en las áreas de catálisis en refinación y petroquímica, control de la contaminación ambiental, tratamiento de aguas residuales, "ablandadores" de agua, etc. Actualmente se conocen más de 200 tipos de zeolitas, muchas de ellas pueden encontrarse concentradas en yacimientos minerales (clinoptilolita, chabacita, mordenita). Sin embargo, la mayoría de las zeolitas con aplicaciones industriales, son sintetizadas utilizando un proceso hidrotérmico alcalino. Dicho proceso se basa en la cristalización a partir de soluciones sobresaturadas con hidrogeles alcalinos obtenidos por fuentes sintéticas puras de aluminatos y silicatos o bien por disolución básica de caolín calcinado (Weitkamp, 1999 y Tomlinson, 1998).
Cabe destacar que, aún cuando el feldespato posee la naturaleza química adecuada, este mineral no ha sido explotado extensivamente como una materia prima para sintetizar zeolitas. Esto a consecuencia de su importante estabilidad química en medios alcalinos, lo que conllevaría a tiempos muy largos para la obtención de las soluciones sobresaturadas necesarias para la zeolitización (Wollast, 1967). Sin embargo, recientes trabajos han reportado la fabricación de zeolitas del tipo A, Na-P1, X o HS a partir de desechos minerales, como cenizas de

carbón, utilizando fusión alcalina (Molina, 2004). Dicho tratamiento es normalmente utilizado en la preparación de minerales para análisis químico, pues logra descomponer el aluminosilicato, garantizando la formación de compuestos solubles.
Es así, que en el presente trabajo, se plantea la utilización de la fusión alcalina previa al tratamiento hidrotérmico, a fin de promover la formación de un medio adecuado para la síntesis de zeolitas. Dicho proceso se evaluará a diferentes condiciones para optimizar el grado de cristalización de los materiales que se obtengan. La importancia de este proyecto radica en el diseño de un proceso que utiliza como materia prima un desecho mineral, a partir del cual se puedan obtener materiales de mayor valor agregado, con tácitos beneficios económicos y ambientales.

Metodología Experimental

La secuencia experimental seguida para lograr el objetivo planteado, involucra las siguientes etapas:

1. Caracterización físico-química de la materia prima utilizada. El desecho de feldespato utilizado fue recolectado de una laguna de un yacimiento explotado en Tinaquillo, Edo. Cojedes, Venezuela. El mismo fue secado y muestreado. Posteriormente, se realizó la caracterización química, mineralógica y morfológica del desecho mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Adicionalmente, se evaluó la superficie específica a través de la técnica BET. En la tabla 1 se muestra la composición química del desecho de feldespato. El análisis por DRX reveló dos tipos de feldespato: albita (Ab) y ortosilicato (Or). Así mismo, se observaron importantes proporciones de cuarzo (Q). Por otra parte, el área superficial fue de 0.2 m^2/g.

Tabla 1. Composición Química (en porcentaje en peso) de los desechos de feldespato empleados.

Componentes	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	FeO	MnO	MgO	LOI
%	78.52	14.33	5.15	2.30	1.08	0.64	0.01	0.06	1.42

2. Síntesis y caracterización de zeolitas: La síntesis de los materiales zeolíticos se realizó utilizando un proceso no convencional que incluye fusión alcalina con NaOH y el tratamiento hidrotérmico del producto de la fusión. Para ello se pesaron 10 g de desechos de feldespato (Feld) los cuales se mezclaron con una cierta cantidad de NaOH hasta obtener una mezcla homogénea. Luego, la mezcla se calentó en un crisol de níquel a 800°C por una hora. El producto de la fusión se disolvió con agua destilada, se sometió a un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente y finalmente, se le aplicó un tratamiento hidrotérmico sin agitación (estático) para llevar a cabo la cristalización. El producto sólido obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada hasta obtener un pH de 10 y luego fue secado a 100°C por un período de 24 horas. El proceso, esquematizado en la figura 1, se desarrolló a diferentes relaciones másicas de NaOH y desecho de feldespato, cantidades de solvente, temperatura y tiempo de cristalización.

Con fines comparativos se realizó la síntesis de zeolita X pura, siguiendo el procedimiento establecido por la IZA (International Zeolite Association), y el cual se utilizó como base para determinar la cristalinidad de las zeolitas obtenidas de acuerdo a la norma ASTM D5357-98. Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, y en casos selectos por BET y microscopía electrónica de barrido

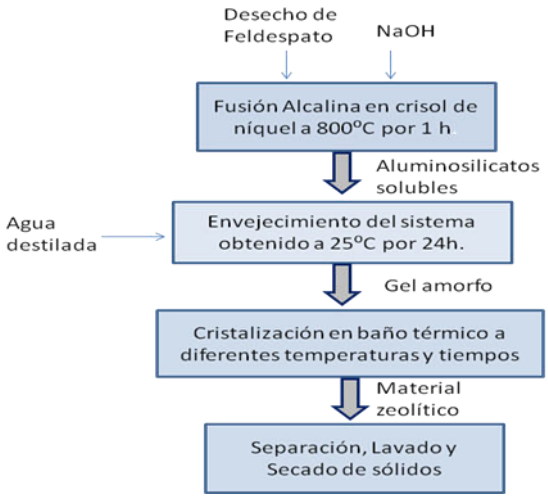


Figura 1. Esquema del proceso propuesto para llevar a cabo la síntesis de zeolitas a partir de desechos de feldespato, utilizando la fusión alcalina previa al tratamiento hidrotérmico convencional

Resultados y Discusión

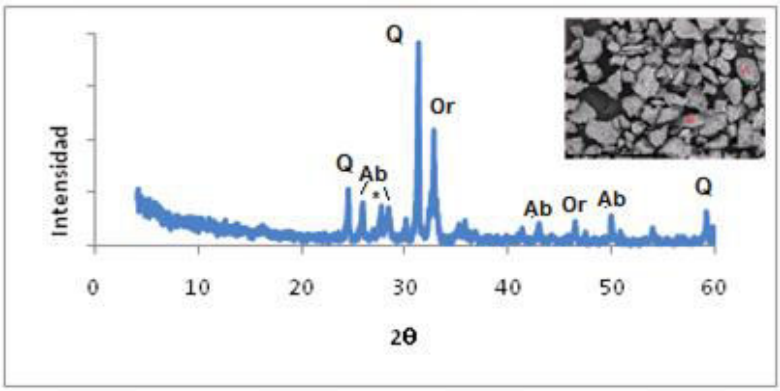
En la figura 2 se muestran los difractogramas y las fotomicrografías de MEB del desecho de feldespato (a) y del material cristalino zeolítico (b) obtenido bajo condiciones óptimas. Es evidente el cambio morfológico y estructural que sufrió la materia prima a consecuencia del tratamiento propuesto, lo cual sugiere la factibilidad de utilizar los desechos de feldespato como materia prima en la síntesis de zeolitas. Cabe destacar que la zeolita obtenida en dichas condiciones es del tipo X. Esta zeolita es metaestable, pertenece al grupo de las faujasitas y se caracteriza por presentar una importante capacidad de adsorción. De hecho, el estudio del BET demostró un notable incremento en el área superficial que alcanzó un valor cercano a los 890 m^2/g, en comparación con los 0.2 m^2/g de los finos de feldespato. Esto revela el potencial de los materiales sintetizados como adsorbentes o catalizadores.

Estudio Paramétrico

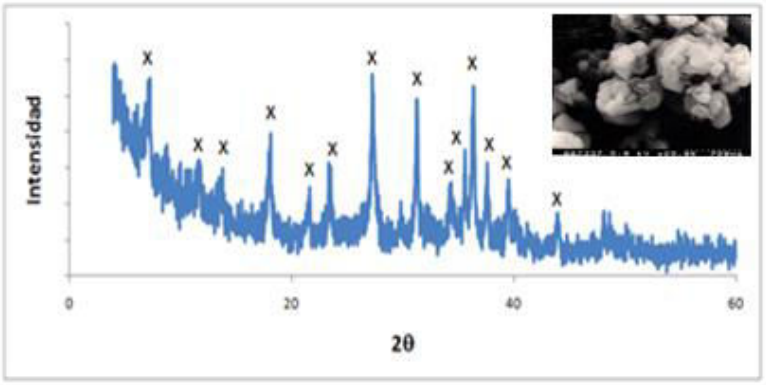
En la figura 3 se presentan los espectros de difracción de rayos X de los productos de la síntesis obtenidos a diferentes proporciones de NaOH/Feld (1,25; 1,4; 1,6 y 1,8). Se puede observar que la relación afecta la proporción y el tipo de zeolita formada, predominando la zeolita X a bajas concentraciones y la HS cuando se incrementa la proporción. Esto ocurre pues al incrementar la cantidad de NaOH en el medio, se promueve la disolución de las especies, aumentando, como consecuencia, la sobresaturación del mismo. De este modo, se favorece la precipitación de zeolitas metaestables. Sin embargo, tal como lo plantea la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas (Weitkamp, 1999), dichas fases tienden a disolverse para dar lugar a la cristalización de una zeolita de mayor estabilidad, como la HS. La zeolita HS presenta una diferencia estructural respecto a la zeolita X caracterizada por presentar un tamaño de poro inferior. Esto afecta el área superficial cuyo valor alcanzó un máximo de 825 m^2/g. Es por ello que, para fines prácticos, se tiene una particular preferencia por las zeolitas metaestables. Es así que la siguiente serie de ensayos se desarrolló orientada a la optimización de la síntesis de zeolita X, utilizando la relación NaOH/Feld de 1,25.

Como se mencionó anteriormente, es necesario lograr una solución sobresaturada que favorezca las condiciones para la precipitación de zeolitas. El nivel de saturación está relacionado, entre otros aspectos, con la cantidad de agua añadida al sistema. Por esta razón, se desarrollaron un grupo de ensayos para estudiar el efecto de la cantidad de solvente en la mezcla. Los difractogramas de los productos obtenidos, son mostrados en la figura 4. Se observa que al aumentar el contenido de agua en el sistema, disminuye significativamente la cristalinidad de la zeolita obtenida. Cabe destacar que numerosos estudios han determinado que es necesaria una cantidad de agua en el sistema que garantice la estabilización coloidal y la organización del gel en estructuras ordenadas (Weitkamp, 1999). No obstante, un exceso de la misma podría reducir el grado de sobresaturación e impedir de este modo la cristalización de la fase de interés. Esto sugiere que el nivel de sobresaturación adecuado se alcanza utilizando un volumen de agua equivalente a 65 ml. Cantidades mayores podrían retardar la cristalización y

probablemente por ello se detectan picos de zeolita X con menor intensidad. Ya que con la relación de NaOH/Feld de 1,25 y un volumen de solvente de 65 ml se obtuvo el producto esperado con picos bien definidos, estas condiciones se seleccionaron para los subsecuentes ensayos.



(a)



(b)

Figura 2. Difractogramas y fotomicrografías de (a) desecho de feldespato utilizado como materia prima en la síntesis de materiales zeolíticos y (b) material zeolítico obtenido, conformado por zeolita X.

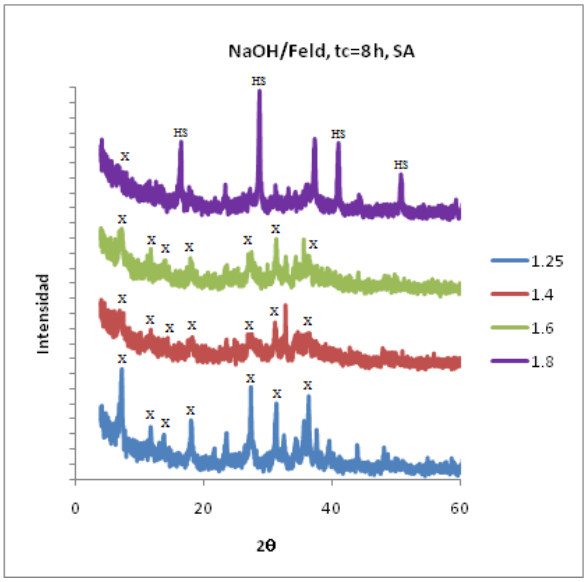


Figura 3. Difractogramas de los productos de la síntesis obtenidos a diferentes relaciones NaOH/feld. Condiciones de síntesis: tc: 8h, envejecimiento estático, Tc: 90°C.

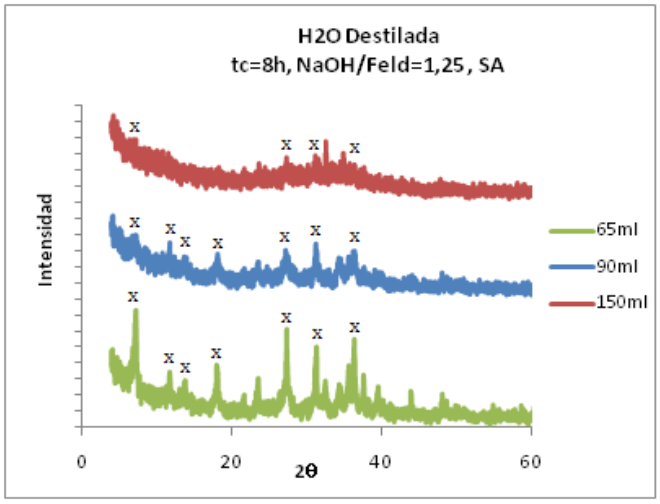


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X de los productos de la síntesis obtenidos a diferentes cantidades de solvente. Condiciones de síntesis: tc: 8h, envejecimiento estático, Tc: 90°C, NaOH/Feld: 1,25.

La temperatura de cristalización fue otro de los parámetros estudiados en la síntesis de materiales zeolíticos usando desechos de feldespato como materia prima. Los resultados de este estudio se revelan en la figura 5, en la que se muestran los espectros de DRX de los productos sintetizados a cuatro temperaturas, específicamente a 25, 40, 60 y 90°C. Se observa que al aumentar la temperatura, los picos de zeolita X se hacen cada vez más evidentes e intensos. Esto supone no sólo la formación de la fase de interés, sino al mismo tiempo, el crecimiento de los cristales de la misma, lo cual redunda en una fase de mayor cristalinidad. Esto es el resultado del incremento energético que promueve tanto la cinética de las reacciones que ocurren, como los procesos difusivos de las especies que se incorporan a los núcleos para su crecimiento (Vaughan, 1999). Cabe destacar que se ha determinado que la temperatura óptima de cristalización de la zeolita X es 100°C (Breck, 1974), lo cual explica por qué a 90°C se aprecia la mejor condición de síntesis. Cuando se realiza el ensayo a menores temperaturas, por ejemplo 40°C, el espectro de DRX no revela picos definidos de zeolita X, sugiriendo que dicha fase no se ha formado aún, o las partículas son muy pequeñas como para ser detectadas por la técnica. En función de los resultados obtenidos, se seleccionó la temperatura de 90°C para los subsecuentes ensayos de síntesis realizados.

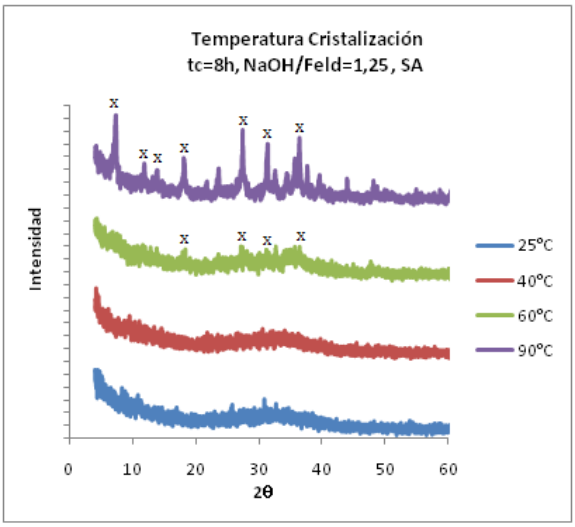


Figura 5. Difractogramas de los productos de la síntesis obtenidos a diferentes temperaturas de cristalización. Condiciones de síntesis: tc: 8h, envejecimiento estático, NaOH/Feld: 1,25.

Finalmente, se estudió la evolución del proceso de formación de zeolita X a diferentes tiempos de cristalización, a fin de evaluar la cinética del mismo y las diferentes transformaciones que pudiera sufrir la zeolita de interés, una vez que se alcanzara la cúspide de cristalinidad. En este sentido, la figura 6 presenta los diferentes difractogramas de los productos obtenidos a las condiciones preseleccionadas, variando sólo los tiempos de cristalización desde los 30 minutos hasta las 14 horas.
En ella se observa que el patrón de cristalización durante 30 minutos no muestra ningún pico característico de zeolita X, sino el comportamiento de un gel aluminosilicato amorfo que aún persiste en el sistema después de su formación durante el envejecimiento. Sin embargo, al transcurrir una hora de cristalización se observan picos que van aumentando hasta llegar a ocho horas donde se evidencia la mayor intensidad. Posteriormente, los picos empiezan a disminuir y esto se debe al hecho de que la zeolita formada (tipo X) es metaestable y al aumentar el tiempo de cristalización se disuelve para dar lugar a la formación de otras fases zeolíticas más estables, de acuerdo a la regla de Ostwald planteada previamente. El proceso de transformación involucra la reducción del tamaño de partícula de la zeolita inicial, y la presencia de partículas muy pequeñas recién precipitadas de la nueva fase. Esto aumenta la dispersión de la señal en DRX por lo que se afecta la intensidad de los picos. Este comportamiento se observa también en la figura 7, donde se ilustran los cambios en la cristalinidad de la zeolita X con el tiempo. Se aprecia el desarrollo de la zeolita X hasta ocho horas de cristalización y, posteriormente, la cristalinidad disminuye lentamente con el tiempo, sin aparente desarrollo de otra fase.

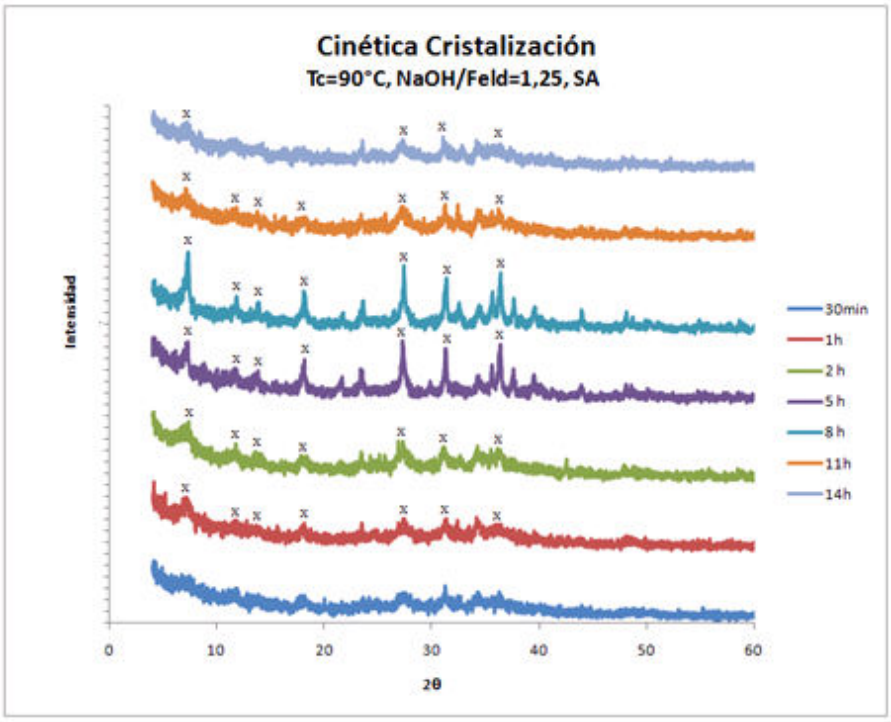


Figura 6. Difractogramas de los productos de la síntesis obtenidos a diferentes tiempos de cristalización. Condiciones de síntesis: Tc: 90°C, envejecimiento estático, NaOH/Feld: 1,25.

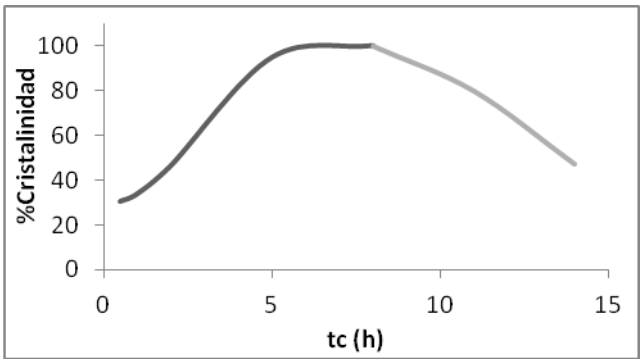


Figura 7. Efectos del tiempo de cristalización en el porcentaje de cristalinidad de la zeolita X

Conclusiones

Los resultados revelan que los desechos de feldespato, constituyen una excelente materia prima para la fabricación de zeolitas, empleando el método de fusión propuesto. Esto constituye una clara evidencia del incremento del valor agregado de los desechos tratados y el aumento de opciones para fabricar materiales zeolíticos de excelente calidad.

La síntesis se ve afectada por la variación de diferentes parámetros por lo que su control resulta crucial para la obtención de fases metaestables, como la zeolita X, con propiedades adsorbentes superiores.

Referencias Bibliográficas

Breck, D. (1974), *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*. Wiley, New York (Cap. 1-4).

Diaz Mauriño, C. (1976) *Mineralogía.* 1era edición Editorial Alhambra S.A.

Molina, A. and Poole, C. (2004) A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering*, Vol. **17**, pp.167-173.

Rodríguez, S. (1986) *Recursos Minerales de Venezuela*. Boletín del Ministerio de Energía y Minas, Caracas. 215 p.

Tomlinson A. (1998) *Modern Zeolites-Structure and Function in Detergents and Petrochemical*, Material Science Foundation 3, Trans-Tech Publication, Switzerland (1998).

Vaughan, D. (1999) En: Seddon, K., Zaraworotko, M (Editores), Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 451-472.

Weitkamp J. and Puppe L. (Eds.). (1999) *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications,* Springer, Germany, Cap. 1.

Wollast, R. (1967) Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*), Vol. **31**, pp. 635-641.