

## SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS A PARTIR DE ARCILLA. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE PRETRATAMIENTO

S.B. Stancich <sup>a</sup>, M.R. Gonzalez <sup>a\*</sup>, M.S. Conconi <sup>b</sup>, E.I. Basaldella <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP),  
47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>b</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos, Cno. Centenario y 506, CC 49, 1897, M. B. Gonnet,  
Argentina.

\* maximi\_gonz@yahoo.com.ar

Palabras claves: ARCILLA, PRETRATAMIENTOS, SÍNTESIS HIDROTÉRMAL, OPTIMIZACIÓN, ZEOLITA A

### RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de un sólido de tamaño milimétrico recubierto con un adsorbente zeolítico. Se llevó a cabo la optimización del pretratamiento con el fin de obtener un sólido con bajo contenido de cuarzo. La materia prima, las arcillas pretratadas y los productos obtenidos luego de la síntesis hidrotérmica fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados sugieren que se pueden lograr altas conversiones de zeolita A de alrededor del 84%.

### Introducción

Las zeolitas son materiales microporosos con una estructura cristalina tridimensional compuesta por tetraedros de silicio y aluminio enlazados entre sí con átomos de oxígeno. Este arreglo le confiere diversas propiedades como porosidad, estabilidad térmica, intercambio iónico y catálisis. Su estructura cristalina y propiedades ajustables las hacen versátiles y prometedoras para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas [1]. La obtención de zeolitas a partir de materias primas naturales aluminosilíceas representa un enfoque prometedor, el cual busca aprovechar los recursos en la naturaleza orientados a la producción de materiales. Asimismo, la síntesis de zeolitas a partir de materias primas no convencionales implica una serie de desafíos, principalmente relacionado a la presencia de compuestos inorgánicos insolubles como cuarzo, feldespatos entre otros presentes en el sólido de partida. Estas fases si no son eliminadas durante la etapa de pretratamiento, difícilmente sea posible su posterior eliminación en la etapa de la síntesis hidrotérmal. Por lo cual, la etapa de pretratamiento desempeña un papel relevante en la obtención de un material zeolítico con alta pureza.

En este trabajo se presenta la síntesis de un material zeolítico a partir de una arcilla. Se plantea el estudio de la evolución estructural y morfológico durante la etapa de pretratamiento y síntesis

hidrotermal. El procedimiento presentado podría ser considerado como una metodología general para la obtención de sólidos de tamaño milimétrico recubiertos con un adsorbente zeolítico.

## Experimental

### *Materia prima y pretratamientos*

Se utilizó una arcilla granulada (muestra S0) proveniente de yacimientos caoliníticos, ubicados en Tandil, Buenos Aires, Argentina. El pretratamiento consistió en un tratamiento térmico primario de la arcilla (muestra S0) en condiciones estáticas (5°C/min) a diferentes temperaturas (S1 a 800°C y S2 a 960°C) durante 2 horas con el objetivo de proporcionarle mayor dureza al material. Luego, se llevó a cabo un tratamiento térmico secundario con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 50% en peso (5°C/min) a diferentes temperaturas (800°C y 850°C) durante 2, 6 y 12 horas (Tabla 1) con el fin de aumentar la reactividad del sólido de partida.

**Tabla 1.** Condiciones de la activación alcalina.

Muestra	Sólido partida	Activación alcalina		Muestra	Sólido partida	Activación alcalina	
		Temp. (°C)	Tiempo (h)			Temp. (°C)	Tiempo (h)
S3-1	S1	800	2	S5-1	S2	800	2
S3-2	S1	800	6	S5-2	S2	800	6
S3-3	S1	800	12	S5-3	S2	800	12
S4-1	S1	850	2	S6-1	S2	850	2
S4-2	S1	850	6	S6-2	S2	850	6
S4-3	S1	850	12	S6-3	S2	850	12

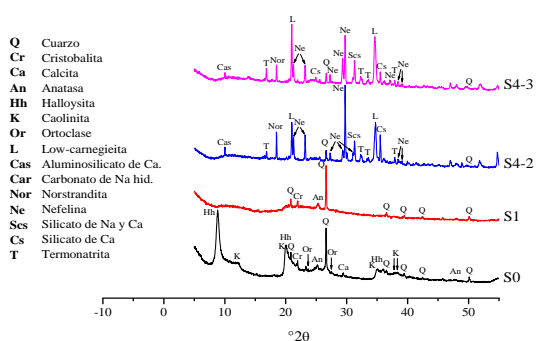
### *Síntesis hidrotérmica*

Los sólidos activados seleccionados fueron agregados a una mezcla de síntesis de NaOH, NaAlO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en un reactor de polipropileno. Las mezclas se dejaron en reposo durante 48 hs a temperatura ambiente sin agitación. Para obtener el adsorbente zeolítico, zeolita NaA, se preparó la correspondiente mezcla de síntesis con la estequiometría adecuada.

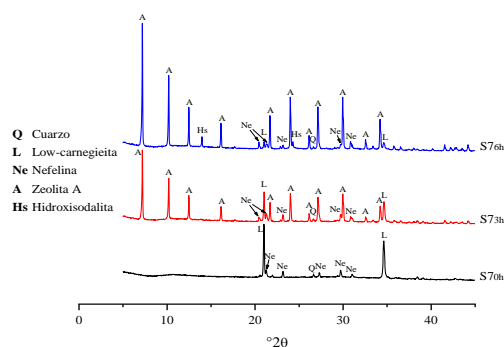
Luego, las mezclas de síntesis se colocaron en una estufa a 100°C. Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de reacción: a tiempo cero (S7<sub>0h</sub> y S8<sub>0h</sub>), a las 3 horas (S7<sub>3h</sub> y S8<sub>3h</sub>) y a las 6 horas (S7<sub>6h</sub> y S8<sub>6h</sub>). La serie S7 corresponde a la síntesis a partir de la muestra S4-2 y la serie S8 a partir de la muestra S4-3. Por último, todas las muestras se filtraron y se lavaron con agua destilada hasta pH 10. Se secaron estufa a 100°C durante 1 día.

## Resultados y discusión

Se obtuvieron los patrones de difracción de la arcilla natural y de las muestras luego de la etapa del pretratamiento (Fig. 1). En el patrón correspondiente a la arcilla (S0) se detectaron picos que indican la presencia de aluminosilicatos hidroxilados como halloysita y caolinita. Adicionalmente, se observa la presencia de picos correspondientes a cuarzo, cristobalita y anatasa. Asimismo, se evidencian elevaciones en la línea base de fondo, las cuales corresponderían a la presencia de fase amorfa.



**Figura 1.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras S0, S1, S4-2 y S4-3.



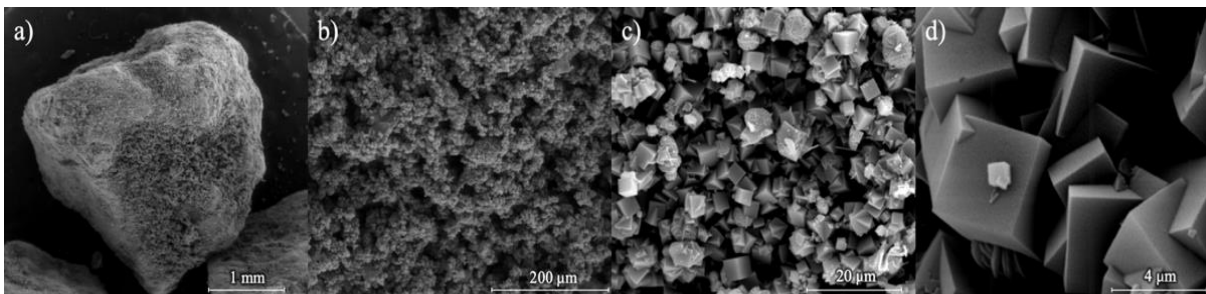
**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X de la serie S7.

Luego de la primera parte del pretratamiento, la composición de la arcilla fue notoriamente alterada según lo observado en los patrones de difracción de las muestras S1 y S2. La intensidad de los picos de cuarzo, cristobalita y anatasa no presentaron grandes modificaciones con los tratamientos térmicos. Sin embargo, se observó una disminución de la intensidad de los picos correspondientes a calcita, halloysita y caolinita. Asimismo, se pudo notar una disminución en la elevación de la línea de base. En la segunda parte del pretratamiento con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se observó que en todos los sólidos obtenidos surgieron nuevos picos correspondientes a nuevas fases: low-carnegieita y nefelina. Esto indica que parte de las fases presentes inicialmente en la arcilla fueron transformadas en polimorfos debido a la acción del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aquellas muestras activadas a mayor temperatura (series S4 y S6 a  $850^\circ\text{C}$ ) son las que presentaron picos de low-carnegieita y nefelina más intensos, lo cual es deseable ya que estas son fácilmente convertibles en zeolitas en la etapa de síntesis [2]. Al comparar las intensidades de los picos correspondientes al cuarzo remanente en esas series se confirmó una menor proporción del mismo en todos los casos siendo más evidente a las 6 y 12 hs de la serie S4. Es por esto que las muestras S4-2 y S4-3 fueron seleccionadas como sólido de partida con el fin de realizar la síntesis de zeolita A.

Se comparó la evolución de la síntesis a diferentes tiempos de reacción de las series S7 y S8 (Fig. 2). En ambos casos se pudo observar la formación de zeolita A como fase principal a expensas

de los polimorfos low-carnegieita y nefelina. Se evidencia que la mayor intensidad de los picos de la zeolita A se obtienen a las 6 hs de reacción para ambas reacciones, siendo la muestra S7<sub>6h</sub> la que presenta el mayor contenido de zeolita A (84 %). Por último, el porcentaje de cuarzo en las muestras luego de la síntesis no supera el 3,5%.

Por otro lado, se detectó un crecimiento de cristales cúbicos uniformemente distribuidos sobre la superficie de las partículas de arcilla, las cuales conservaron su tamaño original. Estos cristales cúbicos corresponden a la morfología característica de la zeolita A. El tamaño de los cristales zeolíticos fue de aproximadamente de 3-4  $\mu\text{m}$  de arista (Fig. 3).



**Figura 3.** Micrografías SEM correspondientes a la síntesis a 100°C por 6 horas (muestra S7<sub>6h</sub>). a) magnificación X63, b) magnificación X500, c) magnificación X4000 y d) magnificación X20000.

## Conclusiones

Se llevo a cabo la optimización de la etapa de pretratamiento con el fin de mejorar la reactividad del sólido de partida hacia la formación de zeolita. En las etapas de pretratamientos se logró alcanzar una disminución importante del cuarzo hasta valores de 3,5%. Además, se obtuvieron altos valores de conversión de low-carnegieita y nefelina, las cuales son fácilmente convertibles en zeolita en la etapa de la síntesis. Los resultados sugieren que se pueden lograr altas conversiones de zeolita A bajo condiciones adecuadas.

## Agradecimientos

S.B. Stanchich agradece a la CICPBA por el financiamiento de la beca de entrenamiento orientada. M. R. Gonzalez agradece el apoyo económico recibido del FONCyT (PICT 2017-3454) y UNLP (PPID 0X55).

## Referencias

- [1] A. Rozhkovskaya, J. Rajapakse, G.J. Millar; J. Water Process Eng. 43 (2021) 102177.
- [2] J.D. Monzón, M.R. Gonzalez, L.E. Mardones, M.S. Conconi, A.M. Pereyra, E.I. Basaldella; Mater. Today Commun. 21 (2019) 100624.