

# Síntesis de zeolitas K-F y W mediante empleo de un precursor diatomítico, y su caracterización

DANIELA NOVEMBRE (1), CARLA PACE (1) DOMINGO GIMENO (2\*)

(1) Dipartimento di Ingegneria e Geologia, Università D'Annunzio, Via dei Vestini, 30, 66100 Chieti Scalo, CHIETI (ITALIA)

(2) Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franquès s/n 08028, Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN

Como es bien conocido, la estructura zeolítica está constituida por un armazón tridimensional de tetraedros de Al/Si dispuestos de manera que forman canales susceptibles de contener agua y cationes intercambiables, así como otros compuestos. Las zeolitas de los tipos W y KF constituyen excelentes adsorbentes, aplicados con éxito en tareas tales como: purificación de hidrocarburos que contienen sulfuro de hidrógeno; catálisis de dimetilos a través de la deshidratación de metanol; saneamiento de aguas residuales; etc..

En general la síntesis de estas zeolitas se consigue por vía hidrotermal, usando como reactantes precursores varias fuentes comerciales de sílice y alúmina. El alto coste de esta síntesis mueve a la industria a la constante búsqueda de precursores más económicos, así como al desarrollo de procesos de síntesis más eficientes, tanto en términos energéticos como de tiempo de síntesis (véase por ej. Novembre et al., 2004-2005-2011).

## MATERIALES Y METODOS

En el estudio que presentamos se ha realizado la síntesis de zeolitas-K (de los tipos K-F y W-Merlinoita) a partir de geles obtenidos utilizando aluminato de K y silicato de K obtenidos a partir de productos naturales. A tal efecto se ha sometido a tratamiento químico una diatomita opalina ("Tripoli" del yacimiento de Crotona, en Italia), que presenta en origen una composición de sílice opalina y cuarzo, minerales de la arcilla y calcita como acompañantes minoritarios, de la que se obtuvo silicato de K. El proceso incluye un ataque inicial con ácido nítrico para eliminar el componente carbonatado y eventuales óxidos de Mn, seguido por un tratamiento en baño alcalino (KOH

10%) al objeto de solubilizar la fracción silícea relacionada con las frústulas de diatomitas para producir la solución de  $K_2SiO_3$ . El segundo reactivo, el aluminato potásico, se obtuvo por la mezcla de potasio (20%) con  $Al(OH)_3$  (65%). Se llevó a cabo un total de cuatro series de experimentos en reactores estancos a temperaturas de 150°C y presión ambiental, variando la relación entre las soluciones silicática y aluminática (Tabla 1). Los productos se caracterizaron mediante difracción de rayos, refinamiento estructural (Rietveld), análisis químico de precursores y productos (ICP-OES), caracterización microtextural por Microscopía Electrónica de Barrido con microanalizador de dispersión de energías (SEM+EDS), análisis termogravimétrico y térmico diferencial y propiedades físicas (porosidad, superficie específica).

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la serie (a) la cristalización de la zeolita K-F está asociada a una chabazita metastable a lo largo de las 10h-30 h; periodos de síntesis mayores (50 y 120 h) dan lugar a zeolitas K-F puras. En la serie (b) la cristalización de la zeolita K-F también se asocia a producción de chabazita, tal como es evidente en los difractogramas de los productos en el intervalo 7h-15h. Después de 20 y 120 h de síntesis, aparece únicamente zeolita K-F. A partir de las 35 h aparece asociada con chabazita. Subsecuentemente la chabazita desaparece y la zeolita W es el único producto detectable después de 60 y 120 h. En la serie (d) la cristalización de la zeolita W comienza después de 7 h, asociada a chabazita. Posteriormente la chabazita es inestable y la zeolita W es la única fase después de 20 y 120 h.

El estudio se prosiguió caracterizando los productos de las series (b) y (d). Los

parámetros de celda de la zeolita K-F, refinados con una simetría tetragonal, grupo espacial  $P4_2m$ , son  $a=b=9.82(0.01)$  Å y el  $c=6.52(0.02)$  Å. Los parámetros de celda de la zeolita W, refinados con simetría ortorrómbica, grupo espacial Immm, son  $a=14.07(0.01)$  Å,  $b=14.24(0.01)$  Å y  $c=10.06(0.01)$  Å.

La razón Si/Al calculada para la zeolita K-F es de 1.16, mientras que la de la zeolita W es 2.33; las fórmulas químicas de las zeolitas K-F y W resultan respectivamente

$(K_{9.74}Na_{0.04}Ca_{0.06})(Al_{9.15}Si_{10.63})O_{40} \cdot 11.44H_2O$  y  $(K_{10.34}Na_{0.05}Ca_{0.07})(Al_{9.51}Si_{22.17}Fe_{0.03})O_{64} \cdot 16.51H_2O$ .

La caracterización morfológica de las series (b) y (d) se ilustra en las Figs. 1 y 2 respectivamente. Los cristales de zeolita K-F presentan hábito prismático; el tamaño promedio es de unas 10 µm de longitud y 1 µm de anchura. La zeolita W aparece en general en agregados con forma de ramillete, estando constituidos los ramilletes por multitud de cristales prismáticos cuadrados, y siendo de longitud promedio de entre unas 7 y 13 µm y anchura promedio de unos 0.4 µm.

La superficie específica de las zeolitas KF y W sintetizadas se calculó por el procedimiento BET, resultando un valor de 19.11(0,06) m<sup>2</sup>/g para la zeolita KF y un valor de 27.85(0,27) m<sup>2</sup>/g para la zeolita W. Igualmente, se han calculado unos valores de densidad de 2.48(0,05) y 2.15(0,02) g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Los análisis termogravimétricos y temodiferenciales (DTA-TG) llevados a cabo sobre los productos monominerálicos de la síntesis (2) (muestreo a las 120h) revelan una gradual y continua pérdida de agua hasta alcanzar los 997°C. Un pico endotérmico principal se sitúa a 85°C y otro menor hacia 800°C. Se pueden

Series sintéticas	Fases mineralógicas
(a) $4 \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	K-F + CHA (10:30h); KF (50:120h)
(b) $3 \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	K-F + CHA (7:15h); KF (20:120h)
(c) $6 \text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	W + CHA (10:35h); W (60:120h)
(d) $8.4 \text{K}_2\text{O} \cdot 7.4\text{SiO}_2 \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3$	W + CHA (7h); W (20:120h)

**Tabla 1.** Composiciones molares de las mezclas de síntesis y asociaciones minerales obtenidas en cada una según los tramos horarios. CHA: Chabazita; K-F: zeolita F potásica (EDI); W: zeolita tipo merlinoita (MER).

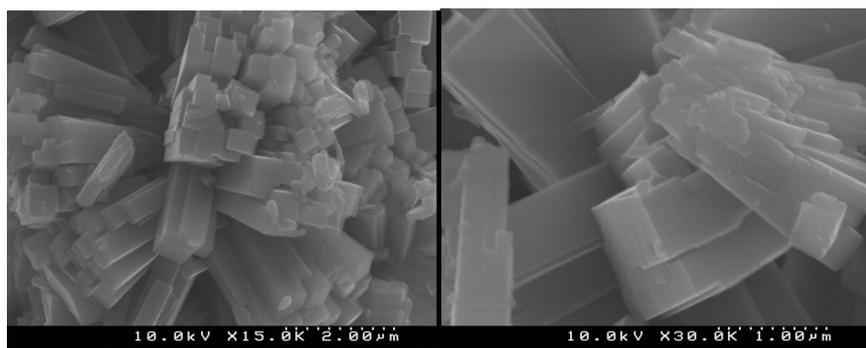


Figura 1 Imágenes de SEM de muestras de la serie de síntesis (2). Izquierda 60h; Derecha: 120h.

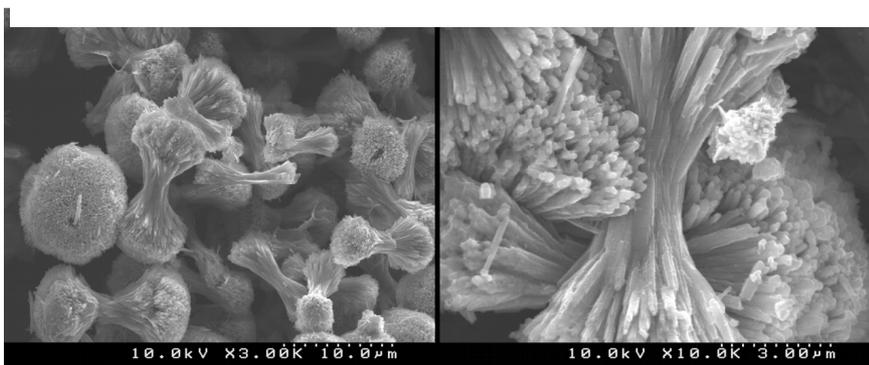


Figura 2 Imágenes de SEM de muestras de la serie de síntesis (4). Izquierda 70h; Derecha: 120h.

distinguir dos escalones de pérdida de agua, entre 29 y 140 °C el primero y el segundo entre 140 y 998 °C. Corresponden aproximadamente a un contenido en agua de 11.50 (0.07) %, que se asociaría a 11,60 moléculas por unidad de celda. La curva DTA de la muestra revela buena estabilidad de la estructura hasta los 1000 °C.

Los DTA-TG realizados sobre polvo monomineralógico de la síntesis (d) (muestreo a las 120h) revela gradual y continua pérdida de agua; cerca del 90% de H<sub>2</sub>O se pierde antes de los 300 °C y correspondería a las moléculas de agua localizadas dentro de los canales principales de la estructura del silicato. Se pueden distinguir hasta 4 escalones de pérdida: el primero entre 29° y 105°C, el segundo entre 105° y

180 °C, el tercero entre 180 y 685 °C y el final entre 685 y 998 °C. Corresponden a un contenido de agua de aproximadamente 13.15(0.08) %, que podemos referir a 19.44 moléculas por unidad de celda. Se distinguen dos picos endotérmicos (a 85° y 167 °C).

### CONCLUSIONES

Se ha conseguido la síntesis de zeolitas potásicas empleando recursos geológicos económicos mediante procesos químicos sencillos. La eficacia de las marchas sintéticas experimentales ha sido comprobada mediante caracterización físico-química, cristalográfica, microtextural y de estudio de hábitos cristalinos, y

mediante técnicas espectroscópicas. Los resultados son comparables a los hallados en la bibliografía para zeolitas de tipo merlinoita y K-F. Los mejores resultados se obtuvieron en las series de síntesis (b) y (d). Cabe resaltar que la presencia de zeolitas K-F y W como únicas fases presentes se obtiene en periodos de síntesis de sólo 20h. Nuestros productos de síntesis se caracterizan por pureza siendo los valores de Ca, Na y Fe<sup>3+</sup> inferiores 0.3 por fórmula unidad. Además, el amplio rango temporal de estabilidad sugiere que una transferencia a un proceso de síntesis industrial sería posible.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo sido financiado por el proyecto CGL2011-28022 del MICINN y por fondos institucionales de la Università Gabrielle d'Annunzio. Las experiencias de síntesis y la caracterización por DRX se desarrollaron en el Dipartimento di Ingegneria e Geologia dell'Università "D'Annunzio", Chieti, Italia. El resto de análisis y caracterización de los precursores y los productos sintetizados se llevaron a cabo en los Centres Científics i Tecnològics of the Universitat de Barcelona (CCiT-UB). Los autores desean agradecer la ayuda recibida en ambos centros y muy especialmente el apoyo técnico por parte del personal de los CCiT (UB). Este trabajo se ha desarrollado en el marco del Grupo de Investigación consolidado SGR2014-1298.

### REFERENCIAS

- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., García Valles, M., Martínez-Manent, S. (2004) *Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotona, Italy) and volcanic zeolitized rocks (Vico Volcano, Italy)*. *Microporous and Mesoporous Materials*, **75**, 1-11.
- , —, —, (2005) *Synthesis of Na-A zeolite from 10?halloysite and a new crystallization kinetic model for the transformation of Na-A into HS zeolite*. *Clays and Clay Minerals*, **53** 28-36.
- , —, —, D., Pace, C. (2011) *Synthesis and characterization of Na-X, Na-A, Hydroxisodalite and Na-P zeolites from metakaolinite*. *Clay Minerals*, **46**, 336-354.