



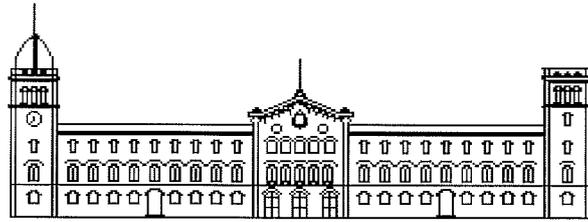
Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

Fernando García Colina

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

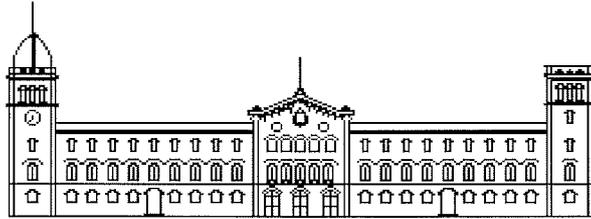


UNIVERSIDAD DE BARCELONA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
Y METALURGIA**

**PROCESOS INDUSTRIALES DE
ACONDICIONAMIENTO DE CAOLIN PARA
SU UTILIZACION COMO MATERIA PRIMA
EN LA SINTESIS DE ZEOLITA X**

Fernando Garcia Colina



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

Y METALURGIA

PROGRAMA DE INGENIERIA QUIMICA. BIENIO 1993 - 1995

**PROCESOS INDUSTRIALES DE
ACONDICIONAMIENTO DE CAOLIN PARA
SU UTILIZACION COMO MATERIA PRIMA
EN LA SINTESIS DE ZEOLITA X**

Memoria presentada por Fernando Garcia Colina para optar al grado de
Doctor en Química, bajo la dirección del Dr. S. Esplugas Vidal.

Barcelona, febrero de 1999



UNIVERSITAT DE BARCELONA Divisió de Ciències Experimentals
i Matemàtiques
Facultat de Química

Martí i Franquès, 1
08028 BARCELONA
Tel. (93) 402.12.88
Fax (93) 402.12.91

Departament d'Enginyeria Química
i Metal·lúrgia

**SANTIAGO ESPLUGAS VIDAL, CATEDRATICO Y DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y METALURGIA DE LA
UNIVERSIDAD DE BARCELONA,**

CERTIFICO:

Que **Don FERNANDO GARCIA COLINA**, licenciado en Ciencias Químicas, ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Barcelona y bajo mi dirección, el trabajo titulado

**PROCESOS INDUSTRIALES DE ACONDICIONA-
MIENTO DE CAOLIN PARA SU UTILIZACION
COMO MATERIA PRIMA EN LA SINTESIS DE
ZEOLITA X**

el cual presenta en esta memoria que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que conste a los efectos oportunos, presento ante la Universidad de Barcelona la referida Tesis, firmando el presente documento en Barcelona, a 8 de febrero de 1999.

A mis padres: a mi madre, por su resuelto optimismo y por la alegría que siempre me comunicó a lo largo de todos estos años; a mi padre, por el estigma que, inadvertidamente, supuso para mí su actitud ante empresas como esta.

A mi hermano Daniel.

Second to the right and straight on till morning.

J.M. Barrie

*Perdóname, no puedo hablar más
alto. No sé cuándo me oirás, tú, a
quien me dirijo. ¿Y acaso me oirás?*

Mi nombre es Hor.

*Te ruego que acerques tu oído a mi
boca, por lejos que estés de mí,
ahora o siempre. De otro modo no
puedo hacerme entender por ti. Y
aunque te avengas a satisfacer mi
ruego quedarán bastantes secretos
que tendrás que desvelar por tu
cuenta. Necesito tu voz donde la mía
falla...*

... Mi nombre es Hor...

Michael Ende

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que le prestaron su apoyo desinteresado durante la elaboración del presente trabajo, quedando en grata y pública deuda con ellos. Sin deseo de ser exhaustivo, los agradecimientos van dirigidos especialmente a las personas siguientes:

- al Dr. Santiago Esplugas Vidal, director del presente trabajo, por su apoyo y consejo, tan necesarios ambos para abordar con acierto las innumerables cuestiones que se plantean en el curso de un trabajo de investigación, pero muy especialmente por la confianza y autonomía que, por principio, brinda a sus discípulos.
- a los profesores del claustro del Departamento de Ingeniería Química, con especial gratitud hacia el Dr. José Costa López, de quién el autor recibió su bautismo en el campo de la Ingeniería Química, por sus incontables recomendaciones; al Dr. Joan Llorens Llacuna por su consejo, especialmente en el análisis de arcillas, y por su crítica constructiva; al Dr. Ricart Torres Castillo, por su consejo en lo relativo a estilo y presentación; al resto de miembros del claustro, por la formación recibida y su apoyo en infinidad de cuestiones puntuales.
- al Dr. Agustín Escardino Benlloch, director del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universidad Jaume I de Castellón, por brindar al autor los medios humanos y materiales necesarios para la ejecución de diferentes técnicas analíticas; a su equipo docente e investigador, por el apoyo recibido en la resolución de cuestiones relativas a la modificación de las propiedades físicas y químicas de las arcillas.
- al Sr. Graham Beard, director del Departamento de Control de Calidad de English China Clay International Europe (St. Austell, Cornwall, Reino Unido) por su consejo relativo a diferentes técnicas de análisis del caolín.
- a los técnicos de los Servicios Científico-Técnicos y Servicios de la División III de esta Universidad, con especial mención a: la Dra. Gloria Lacort, por su consejo de innegable valor en lo relativo a las técnicas instrumentales de análisis; las Sras. Elionor Pelfort y Eva Pelegrí, por su ayuda en la ejecución de los análisis mediante ICP-OES; los Sres. Xavier Alcober y Josep Bassas, por su ayuda en la ejecución de los análisis mediante difracción de rayos X; los Sres. Ramón Fontarnau e Yves Maniette, por su ayuda en la obtención de imágenes de microscopio SEM y TEM, respectivamente; los miembros del Servicio de Dibujo y Diseño Gráfico, por su soporte en diversas cuestiones de presentación y compaginación así como en la elaboración de parte de las ilustraciones de este trabajo.
- a los Sres. Daniel Puch y Fernando Garcia-Loygorri por su amistad y por el apoyo recibido durante estos años.
- a quienes por humildad o por requerimientos inherentes a su labor profesional expresaron su voluntad de permanecer en el anonimato.

Barcelona, enero de 1999.

INDICE

1.- RESUMEN	1
2.- INTRODUCCION	5
2.1.- Aspectos económicos	5
2.1.1.- El caolín. Procesos de obtención, aplicaciones y cifras de consumo	5
2.1.2.- Las zeolitas. Aplicaciones y cifras de consumo	8
2.2.- El caolín como materia prima	11
2.2.1.- Las arcillas. Generalidades	11
2.2.2.- El grupo del caolín. Estructura y propiedades de la caolinita	13
2.2.3.- Defectos en la estructura de la caolinita	19
2.2.4.- Caracterización de impurezas presentes en la caolinita: hierro y titanio	22
2.3.- Tratamientos térmicos del caolín	24
2.3.1.- Deshidroxilación. Definición y características	25
2.3.2.- Efecto del proceso de deshidroxilación sobre las característi- cas texturales de la caolinita	29
2.3.3.- Cinética de la deshidroxilación	30
2.3.4.- Formación de nuevas fases cristalinas	32
2.4.- Acción de los ácidos inorgánicos sobre el caolín	36
2.4.1.- Características generales de la acción de los ácidos sobre estructuras silíceas	37
2.4.2.- Mecanismos de disolución de la caolinita en medio ácido	41
2.4.3.- Efecto de las diferentes variables que intervienen en la reacción de la caolinita con ácidos	45
2.4.4.- Acción de heteroiones presentes en el medio de reacción	48
2.4.5.- Eliminación de hierro y titanio por acción de ácidos	50
2.4.6.- Efecto de la reacción con ácidos sobre las características texturales del caolín	51
2.5.- Acción de las sales inorgánicas sobre el caolín	52
2.5.1.- Reacciones con sulfato e hidrógenosulfato de sodio	53
2.5.2.- Reacciones con sulfato e hidrógenosulfato de amonio	55
2.5.3.- Reacciones con haluros de metales alcalinos y alcalinotérreos	61

INDICE

2.6.- Las zeolitas	63
2.6.1.- Definición y clasificación	63
2.6.2.- Propiedades	70
2.7.- Procedimientos de síntesis de la zeolita X	73
2.7.1.- Clasificación de los diferentes procedimientos de síntesis	73
2.7.2.- Obtención de zeolita X a partir de caolines con razón molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ajustada	76
2.8.- Etapas en el proceso de síntesis de una zeolita	82
2.8.1.- Acondicionamiento de las materias primas.....	84
2.8.2.- Disolución de las materias primas en álcalis	85
2.8.3.- Formación del gel.....	88
2.8.4.- Envejecimiento	99
2.8.5.- Nucleación.....	103
2.8.6.- Cristalización.....	106
3.- OBJETIVOS	115
4.- MATERIAL Y METODOS	117
4.1.- Materias primas naturales y reactivos	117
4.2.- Patrones	119
4.3.- Métodos	120
4.3.1.- Análisis del caolín.....	120
4.3.2.- Calcinación del caolín	124
4.3.3.- Reacción con HCl.....	125
4.3.4.- Reacción con NaHSO ₄	126
4.3.5.- Reacción con H ₂ SO ₄	132
4.3.6.- Reacción con NaOH	133
4.3.7.- Síntesis de zeolita X.....	134
5.- RESULTADOS Y DISCUSION	135
5.1.- Materias primas	135
5.1.1.- Selección de las materias primas.....	135
5.1.2.- Análisis del caolín seleccionado.....	136
5.2.- Calcinación del caolín	141
5.2.1.- Planificación de los experimentos	141
5.2.2.- Intervalo de deshidroxilación.....	142

INDICE

5.2.3.- Pérdida de cristalinidad	143
5.2.4.- Variación de la composición del caolín debida a la calcinación	146
5.2.5.- Cinética del proceso de deshidroxilación	147
5.2.6.- Propiedades físicas del caolín calcinado	150
5.3.- Ajuste de la razón molar R_{caolin}	153
5.3.1.- Influencia de los componentes minerales del caolín en la razón molar R_{caolin0} del material de partida. Razones molares R_{caolin} total y restringida	153
5.3.2.- Dependencia entre la razón molar R_{caolin} del material de partida y la razón molar R_{gel} del gel	155
5.3.3.- Dependencia entre la razón molar R_{gel} y la razón molar R_{zeolita}	156
5.3.4.- Elección del método de ajuste de la razón molar R_{caolin}	157
5.3.5.- Elección del intervalo de razones molares R_{caolin} para el acondicionamiento del caolín por reacción con ácidos ó sales inorgánicas.....	160
5.3.6.- Criterios generales de selección de los reactivos a utilizar en el ajuste de la razón molar R_{caolin}	161
5.4.- Reacción con ácido clorhídrico	162
5.4.1.- Elección del ácido	162
5.4.2.- Planificación de los experimentos.....	163
5.4.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro	163
5.4.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso	171
5.4.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción	187
5.4.6.- Imágenes de microscopía electrónica.....	194
5.4.7.- Cinética de la reacción con HCl.....	194
5.4.8.- Mecanismos de reacción	212
5.5.- Reacción con hidrógenosulfato de sodio	214
5.5.1.- Elección de la sal	214
5.5.2.- Planificación de los experimentos.....	217
5.5.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro	218
5.5.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso	229
5.5.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción.....	240
5.5.6.- Imágenes de microscopía electrónica.....	243
5.5.7.- Cinética de la reacción con NaHSO_4	247
5.5.8.- Mecanismos de reacción.....	250
5.6.- Reacción con ácido sulfúrico	261
5.6.1.- Elección del ácido	261
5.6.2.- Planificación de los experimentos.....	263
5.6.3.- Extracción de aluminio, titanio y hierro	263

INDICE

5.6.4.- Análisis del efecto de las variables que intervienen en el proceso	275
5.6.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción.....	286
5.6.6.- Imágenes de microscopía electrónica	289
5.6.7.- Cinética de la reacción con H ₂ SO ₄	291
5.6.8.- Mecanismos de reacción	297
5.7.- Comparación de la acción de HCl, NaHSO ₄ y H ₂ SO ₄ sobre el caolín	304
5.7.1.- Elección de las materias primas de uso industrial	304
5.7.2.- Extracción de aluminio, titanio y hierro	305
5.7.3.- Razones R _{caolín} obtenidas.....	306
5.7.4.- Efecto de las variables que intervienen en el proceso.....	307
5.7.5.- Propiedades físicas de los productos de reacción.....	309
5.7.6.- Cinética de la reacción. Mecanismos.....	310
5.8.- Reacción con hidróxido sódico	314
5.8.1.- Planificación de los experimentos	314
5.8.2.- Caolín calcinado sin fuente adicional de sílice ni ajuste de la razón molar R _{caolín}	316
5.8.3.- Caolín con una fuente adicional de sílice	324
5.8.4.- Caolín con razón molar R _{caolín} ajustada	327
5.8.5.- Reflexiones acerca del procedimiento de ajuste de la razón molar R _{caolín}	344
5.9.- Síntesis de zeolita X	347
5.10.- Esquemas de proceso propuestos para la síntesis de zeolita X a partir de caolines con razón molar R _{caolín} ajustada mediante HCl, NaHSO ₄ y H ₂ SO ₄	350
6.- CONCLUSIONES	355
7.- RECOMENDACIONES	363
8.- BIBLIOGRAFIA	365
9.- APENDICES	A.1
9.1.- Nomenclatura y abreviaturas	A.3
9.2.- Planificación de experimentos	A.9

INDICE

9.3.- Reproducibilidad	A.21
9.4.- Ejemplos de cálculo	A.29
9.5.- Métodos de ajuste de ecuaciones y cálculo de errores	A.35
9.6.- Modelos cinéticos generales para reacciones sólido-fluido	A.41
9.7.- Métodos de cálculo de superficie específica y porosidad	A.51
9.8.- Resumen de las fichas JCPDS	A.61
10.- VITA	B.1

LISTA DE TABLAS

Nº	Título	Página
2.1	Producción anual de caolín por países (Eaton, 1997)	6
2.2	Proyección de consumo de zeolitas para detergencia (Wood, 1993)	10
2.3	Algunas formulaciones típicas de un detergente <i>ecológico</i>	11
2.4	Clasificación de las arcillas (Grim, 1953)	13
2.5	Composición teórica de una caolinita (Kirk-Othmer, 1991)	15
2.6	Valores de los parámetros de la celda unidad de la caolinita (Bish y Von Dreele, 1989)	15
2.7	Bandas características del espectro IR de una caolinita sin calcinar (Stubican y Roy, 1961) (Jacobs, 1971) (Farmer, 1974)	19
2.8	Reacciones del caolín por acción del calor (Brindley y Nakahira, 1959)	27
2.9	Valores de m para diferentes temperaturas (Hancock y Sharp, 1972)	31
2.10	Mecanismos de formación de la mullita (Lemaitre et al., 1982)	34
2.11	Energías de enlace metal-oxígeno para diferentes cationes (Huggins y Sun, 1946)	39
2.12	Reacciones del caolín con Cl ₂ y CO (Grob y Richarz, 1984) (Grob, 1983)	62
2.13	Composición de algunas zeolitas (Breck, 1974)	65
2.14	Clasificación de las unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)	67
2.15	Clasificación de las zeolitas según su SBU (Breck, 1974)	67
2.16	Características estructurales de la zeolita X (Breck, 1974)	68
2.17	Posiciones catiónicas de la faujasita (Barrer, 1978)	71
2.18	Capacidad de intercambio iónico de varias zeolitas (Kirk-Othmer, 1991)	72
2.19	Procesos de producción de zeolitas (Kirk-Othmer, 1991)	75
2.20	Condiciones de síntesis para la zeolita A	77
2.21	Condiciones de síntesis para la zeolitas X	78
2.22	Condiciones de síntesis para las zeolitas X y LSX	79
2.23	Condiciones de síntesis para la zeolita Y	80
2.24	Condiciones óptimas de operación para la síntesis de zeolita X en función de las materias primas de partida (Covián, 1991)	83
2.25	Constantes de formación y su dependencia con la concentración de Na ⁺ (Svensson et al., 1986)	91
2.26	Efecto de la proporción de silicato en el porcentaje de SiO ₂ de un ión silicato dado (Bell, 1989)	93
2.27	Clasificación de las diferentes especies (Fitzgerald et al., 1992)	95
2.28	Influencia de las diferentes razones molares sobre el proceso de formación de una zeolita (Rollman, 1983)	98
2.29	Condiciones típicas de formación de geles para diferentes zeolitas sintetizadas a partir de geles compuestos de Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O (Breck, 1974)	100
2.30	Condiciones típicas de formación de geles para diferentes zeolitas sintetizadas a partir de metacaolín y NaOH (Breck, 1974)	100
4.1	Reactivos empleados en la ejecución de la parte analítica	118
4.2a	Reactivos empleados en la ejecución de la parte experimental	118
4.2b	Reactivos empleados en la ejecución de la parte experimental	118
4.3	Análisis químico del agua	119

INDICE

N°	Título	Página
4.4	Rangos de detección para los elementos más frecuentemente determinados por ICP-OES	121
4.5	Resultados obtenidos en el estudio comparativo de métodos de extracción	129
4.6	Extracción del Al, Ti y Fe a pH=2 en diferentes ácidos (expresado como % del óxido correspondiente)	131
5.1.1	Composición mineralógica y cristalinidad de los caolines seleccionados para el estudio comparativo	136
5.1.2	Composición química de los caolines seleccionados para el estudio comparativo	137
5.1.3	Análisis mineralógico del caolín (las cifras para la cantera corresponden a 1989)	138
5.1.4	Análisis químico del caolín (las cifras para la cantera corresponden a 1989)	138
5.2.1	Variables analizadas y sus rangos	141
5.2.2	Variación de la composición del caolín con α_{des}	146
5.2.3	Parámetros cinéticos para la deshidroxilación del caolín	147
5.2.4	Superficie específica BET del caolín sin calcinar y calcinado	151
5.3.1	Influencia de la proporción de cuarzo presente en la razón molar $R_{caolín}$ total del caolín	155
5.3.2	Relación entre la razón molar R_x de algunas materias primas y las razones molares $R_{zeolita}$ finales obtenidas en zeolitas X sintetizadas a partir de las mismas	156
5.3.3	R_{gel} en función de $R_{zeolita}$ para una zeolita X (según la fórmula de Kühl, 1987)	158
5.3.4	Relación entre X_{Al} y $R_{caolín}$ (para un caolín con $R_{caolín0} = 2,17$)	160
5.4.1	Precios de algunos ácidos inorgánicos de uso industrial	163
5.4.2	Variables analizadas y sus rangos	164
5.4.3	Conversión de aluminio, expresada como Al_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción. ($t_{calc} = 3h$, $N = 500$ r.p.m., $r_H = 10,49$, $c_s = 132$ g/L)	165
5.4.4	Conversión de titanio, expresada como TiO_2 , para diferentes condiciones de reacción ($t_{calc} = 3h$, $N = 500$ r.p.m., $r_H = 10,49$, $c_s = 132$ g/L)	167
5.4.5	Conversión de hierro, expresada como Fe_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción ($t_{calc} = 3h$, $N = 500$ r.p.m., $r_H = 10,49$, $c_s = 132$ g/L)	169
5.4.6	Razón molar $R_{caolín}$ para diferentes condiciones de reacción ($t_{calc} = 3h$, $N = 500$ r.p.m., $r_H = 10,49$, $c_s = 132$ g/L)	171
5.4.7	Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón $R_{caolín}$	186
5.4.8	Condiciones de operación óptimas en el ajuste de $R_{caolín}$ con HCl	187
5.4.9	Modelo cinético de orden cero para el aluminio	197
5.4.10	Modelo cinético de orden uno para el aluminio (modelo de nucleación)	198
5.4.11	Modelo cinético de orden cero para el hierro	203
5.4.12	Modelo cinético de orden uno para el hierro (modelo de nucleación)	204
5.4.13	Modelo cinético de orden cero para el titanio	208
5.4.14	Modelo cinético de orden uno para el titanio (modelo de nucleación)	209
5.4.15	Valores de $\ln(k)$ para diferentes valores de T_{calc}	210
5.4.16	Valores de E_a para caolines calcinados a distintas T_{calc}	210
5.4.17	Valores de E_a reportados por diferentes autores	211
5.5.1	Reacción de caolín con diferentes sales inorgánicas	215
5.5.2	Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según la sal aplicada	216
5.5.3	Variables analizadas y sus rangos	218

INDICE

N°	Título	Página
5.5.4	Conversión de aluminio, expresada como Al_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción	219
5.5.5	Conversión de titanio, expresada como TiO_2 , para diferentes condiciones de reacción	223
5.5.6	Conversión de hierro, expresada como Fe_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción	226
5.5.7	Razón molar $R_{caolín}$ para diferentes condiciones de reacción.	229
5.5.8	Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón molar $R_{caolín}$	239
5.5.9	Condiciones de operación óptimas en el ajuste de $R_{caolín}$ con $NaHSO_4$	239
5.5.10	Modelo cinético de orden cero para el aluminio	248
5.5.11	Modelo cinético de orden cero para el hierro	249
5.5.12	Valores de E_a para la reacción de $NaHSO_4$ con caolín en las condiciones de operación seleccionadas	250
5.5.13	Picos hallados por DSC para la descomposición térmica del $NaHSO_4$ y sus reacciones químicas asociadas	259
5.5.14	Picos hallados por DTA para la reacción de $NaHSO_4$ con caolín y sus reacciones químicas asociadas	259
5.6.1	Densidad y punto de ebullición de algunos ácidos inorgánicos de uso industrial	262
5.6.2 a	Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según al ácido aplicado ($T_{calc} = 0$ °C, $t_{calc} = 0$ h, $r_H=3$, crisoles abiertos)	262
5.6.2 b	Resultados de la extracción de Al, Ti y Fe según al ácido aplicado ($T_{calc} = 0$ °C, $t_{calc} = 0$ h, $r_H=3$, crisoles abiertos) (cont.)	263
5.6.3	Variables analizadas y sus rangos	264
5.6.4	Conversión de aluminio, expresada como Al_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción	265
5.6.5	Conversión de titanio, expresada como TiO_2 , para diferentes condiciones de reacción	269
5.6.6	Conversión de hierro, expresada como Fe_2O_3 , para diferentes condiciones de reacción	272
5.6.7	Razón molar $R_{caolín}$ para diferentes condiciones de reacción	275
5.6.8	Condiciones de operación seleccionadas en función de la razón molar $R_{caolín}$	285
5.6.9	Condiciones de operación óptimas en el ajuste de $R_{caolín}$ con H_2SO_4	285
5.6.10	Modelo cinético de orden cero para el aluminio ($T_{calc} = 0$ °C, $t_{calc} = 0h$)	295
5.6.11	Modelo cinético de orden cero para el hierro ($T_{calc} = 0$ °C, $t_{calc} = 0h$)	296
5.6.12	Valores de E_a para la reacción de H_2SO_4 con caolín en las condiciones de operación seleccionadas	297
5.6.13	Picos hallados por DTA para la reacción de H_2SO_4 con caolín y sus reacciones químicas asociadas	303
5.7.1	Condiciones de operación óptimas en el ajuste de $R_{caolín}$ con los diferentes reactivos ensayados	309
5.7.2	Valores de las constantes cinéticas y E_a para la reacción de caolín con cada uno de los reactivos estudiados	311
5.8.1	Variables analizadas y sus rangos	315
5.8.2	Parámetros óptimos para la preparación de un gel destinado a la síntesis de zeolita X (Covián, 1991)	315
5.8.3	Conversión de silicio para caolín calcinado	318
5.8.4	Conversión de aluminio para caolín calcinado	318

INDICE

Nº	Título	Página
5.8.5	Conversión de silicio para diferentes fuentes de sílice adicional	325
5.8.6	Conversión de aluminio para diferentes fuentes de sílice adicional	325
5.8.7	Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ con HCl	328
5.8.8	Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ con NaHSO_4	328
5.8.9	Condiciones de trabajo escogidas para el ajuste de la razón molar $R_{\text{caolín}}$ con H_2SO_4	328
5.8.10	Conversión de silicio para caolines de razones molares $R_{\text{caolín}}$ ajustadas con HCl	329
5.8.11	Conversión de silicio para caolines de razones molares $R_{\text{caolín}}$ ajustadas con NaHSO_4 y H_2SO_4	330
5.8.12	Conversión de aluminio para caolines de razones molares $R_{\text{caolín}}$ ajustadas con HCl	332
5.8.13	Conversión de aluminio para caolines de razones molares $R_{\text{caolín}}$ ajustadas con NaHSO_4 y H_2SO_4	332
5.9.1	Tiempos de reacción empleados para el acondicionamiento del caolín	347
9.3.1	Error en α_{des}	A.21
9.3.2	Error en X_{Al}	A.22
9.3.3	Error en X_{Ti}	A.22
9.3.4	Error en X_{Fe}	A.23
9.3.5	Error en X_{Al}	A.23
9.3.6	Error en X_{Ti}	A.24
9.3.7	Error en X_{Fe}	A.24
9.3.8	Error en X_{Al}	A.24
9.3.9	Error en X_{Ti}	A.25
9.3.10	Error en X_{Fe}	A.25
9.3.11	Desviación standard media de cada especie para los diferentes reactivos	A.25
9.3.12	Error en X_{Si}	A.26
9.3.13	Error en X_{Al}	A.26
9.3.14	Error en X_{Fe}	A.26
9.3.15	Desviación standard media de cada especie para la reacción con NaOH	A.27
9.4.1	Valores de intensidad esperados para el patrón de cuarzo	A.29
9.4.2	Cifra a asignar al cuarzo en función del resultado numérico obtenido	A.30
9.4.3	Resultados del análisis mineralógico del caolín Remblend molido y sin moler	A.31
9.6.1	Ecuaciones conversión- tiempo para distintas etapas controlantes y geometrías (Levenspiel, 1981)	A.43
9.7.1	Relación entre la forma de la isoterma de adsorción-desorción y la textura del sustrato (Gregg y Sing, 1982)	A.52
9.7.2	Relación entre el ciclo de histéresis y la forma del poro	A.52
9.7.3	Clasificación de los tipos de poro por tamaños	A.57

LISTA DE FIGURAS

Nº	Título	Página
2.1	Producción de caolín por continentes y año (Eaton, 1997)	6
2.2	Proceso de lavado con agua	7
2.3	Evolución del número de publicaciones científicas sobre zeolitas con el tiempo (elaborado a partir de diversas fuentes publicadas por Science Citation Index)	8
2.4	Estructura de la caolinita (Brindley y Robinson, 1946)	16
2.5	Celdas octaédricas de una caolinita ideal mostrando las tres posiciones catiónicas (a,b,c), los pares de oxígenos tetraédricos basales de la lámina 1:1 superior y los grupos hidroxilo de la capa octaédrica inferior (Brindley y Brown, 1980)	18
2.6	Método para el cálculo del Índice de Hinckley (HI) (Hinckley, 1963)	21
2.7	Eliminación de moléculas de agua de la estructura de la caolinita durante el proceso de deshidroxilación (Stoch, 1984)	26
2.8	Evolución de la coordinación del Al en función de la temperatura, tiempo de calcinación y agente mineralizante empleado (Lemaitre et al., 1982)	36
2.9	Solubilidad de Si y Al en función del pH (Mason, 1952)	37
2.10	Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ sobre la conversión de Al, a 90 °C (la leyenda indica las concentraciones en mol/L) (Ford, 1992)	47
2.11	Efecto de la concentración de HCl sobre la conversión de Al y Fe a ebullición (110 °C) (Bakr et al., 1969)	47
2.12	Efecto de la variación de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al y Fe (Bakr et al., 1969)	48
2.13	Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de aluminio para la reacción del caolín con hidrógenosulfato de sodio (tiempo de reacción: 75 minutos) (Martínez-Lope et al., 1991)	55
2.14	Reacciones del (NH ₄) ₂ SO ₄ con Al ₂ O ₃ puro (Nagaishi et al., 1982)	57
2.15	Reacciones del (NH ₄) ₂ SO ₄ con caolín (Fouda et al., 1993)	57
2.16	Esquema de reacciones para la descomposición térmica de sulfato e hidrógenosulfato de amonio (Kiyoura y Urano, 1970)	59
2.17	Representación de los grupos SiO ₄ y AlO ₄ que constituyen una unidad estructural secundaria (SBU) (Kirk-Othmer, 1991)	65
2.18	Estructura de algunas zeolitas a partir de sus unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)	66
2.19	Unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)	66
2.20	Estructura de canales de la zeolita X	69
2.21	Estructura de canales de la zeolita X (cont.)	69
2.22	Posiciones catiónicas de la faujasita (Barrer, 1978)	71
2.23	Estructuras de silicatos detectadas mediante RMN ²⁹ Si en medio acuoso alcalino (Swaddle et al., 1994)	94
2.24	Distribución de especies monoméricas en función del pH en la hidrólisis del Al ^{III} . Cuadro superior: fracción molar de especies solubles. Cuadro inferior: concentraciones molares de Al ³⁺ (línea de trazos), Al(OH) ₄ ⁻ (línea de puntos) y Al total disuelto (curva sólida) (Swaddle et al., 1994)	97

INDICE

Nº	Título	Página
2.25	Concentración de Si (arriba izda.), Na (arriba dcha.) y Al (abajo izda.) disuelto en el líquido aislado de geles preparados a partir de sílice coloidal y aluminato sódico. pH del mismo líquido (abajo dcha.) (Ginter et al., 1992b)	103
2.26	Concentraciones de SiO ₂ y Al ₂ O ₃ en la fase líquida durante la síntesis de zeolitas A, X e Y. Concentración de SiO ₂ (línea sólida), concentración de Al ₂ O ₃ (línea de trazos), formación de zeolita A (triángulos), formación de zeolita X (círculos), formación de zeolita Y (cruces) (Fahlke et al., 1988)	105
2.27	Esquema probable de la nucleación y cristalización de una zeolita Y (Thangaraj y Kumar, 1990)	109
2.28	Efecto de la temperatura sobre el proceso de cristalización (Breck, 1974)	112
2.29	Etapas en el proceso de cristalización (Breck, 1974)	113
4.1	Espectro XRD correspondiente al NaHSO ₄	117
4.2	Reactor utilizado para la reacción de caolín con HCl, NaOH y síntesis de zeolita X	127
4.3	Esquema correspondiente a un tubo digestor	128
4.4	Evolución del Al extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos	130
4.5	Evolución del Ti extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos	130
4.6	Evolución del Fe extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos	131
5.1.1	Espectro XRD del caolín seleccionado	139
5.1.2	Espectro FTIR del caolín seleccionado	140
5.1.3	Imágenes SEM (izda.) y TEM (dcha.) del caolín seleccionado (x10k)	140
5.1.4	Distribución de tamaño de partícula (en volumen)	140
5.2.1	Diagrama DTA del caolín	142
5.2.2	Evolución del pico 2θ = 12,3 de la caolinita con el tiempo de calcinación	144
5.2.3	Evolución del pico 2θ = 12,3 de la caolinita con el tiempo de calcinación (cont.)	144
5.2.4	Evolución del pico 2θ = 8,9 de la mica con el tiempo de calcinación	145
5.2.5	Evolución del pico 2θ = 8,9 de la mica con el tiempo de calcinación (cont.)	145
5.2.6	Espectros XRD típicos de caolín calcinado a t _{calc} = 1h y diferentes valores de T _{calc}	146
5.2.7	Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de T _{calc}	148
5.2.8	Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de T _{calc} (cont.)	148
5.2.9	Ajuste de la ecuación de Avrami para diferentes valores de T _{calc} (cont.)	149
5.2.10	Ajuste de la ecuación de Arrhenius para la calcinación del caolín	150
5.2.11	Superficie específica BET del caolín para diferentes temperaturas de calcinación	152
5.2.12	Superficie específica BET del caolín para diferentes temperaturas de calcinación (cont.)	152
5.3.1	Influencia de la proporción de cuarzo presente en la razón molar R _{caolín} total del caolín	155
5.3.2	R _{gel} en función de R _{zeolita} para una zeolita X (Kühl, 1987)	157
5.3.3	Relación entre la conversión X _{Al} y la razón molar R _{caolín}	159
5.3.4	Relación entre la conversión X _{Al} y la razón molar R _{caolín} (cont.)	159

INDICE

N°	Título	Página
5.4.1	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=25\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	166
5.4.2	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	166
5.4.3	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=25\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	168
5.4.4	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	168
5.4.5	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=25\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	170
5.4.6	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de calcinación ($t_{\text{calc}}=3\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	170
5.4.7	Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Al ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	173
5.4.8	Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Ti ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	173
5.4.9	Efecto de la temperatura del medio sobre la conversión de Fe ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	174
5.4.10	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ($t_{\text{calc}}=5\text{h}$, $T_r=25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	174
5.4.11	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ($t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=70\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	175
5.4.12	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al ($t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	175
5.4.13	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Ti ($t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	176
5.4.14	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Fe ($t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	176
5.4.15	Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Al ($T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	179
5.4.16	Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Ti ($T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	179
5.4.17	Efecto del tiempo de calcinación sobre la conversión de Fe ($T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r=1\text{h}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	180
5.4.18	Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Al ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	180
5.4.19	Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Ti ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	181
5.4.20	Efecto de la concentración del ácido sobre la conversión de Fe ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s= 132\text{ g/L}$)	181
5.4.21	Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Al ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$)	183

INDICE

N°	Título	Página
5.4.22	Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Ti ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$)	183
5.4.23	Efecto de la concentración de sólidos en suspensión sobre la conversión de Fe ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=500\text{ r.p.m.}$)	184
5.4.24	Efecto de la agitación sobre la conversión de Al ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	184
5.4.25	Efecto de la agitación sobre la conversión de Ti ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	185
5.4.26	Efecto de la agitación sobre la conversión de Fe ($T_{\text{calc}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HCl}]=5\text{N}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	185
5.4.27	Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica S_{BET} ($T_r=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $r_H=10,49$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	188
5.4.28	Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica S_{BET} ($T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $r_H=10,49$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$)	188
5.4.29	Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica S_{BET} ($T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $r_H=10,49$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$) (cont.)	189
5.4.30	Superficie específica S_{BET} frente a T_{calc} para diferentes valores de t_r ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	190
5.4.31	Superficie específica S_{BET} frente a T_{calc} para diferentes valores de t_r ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	190
5.4.32	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	191
5.4.33	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$) (cont.)	191
5.4.34	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	192
5.4.35	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$) (cont.)	192
5.4.36	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Fe} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	193
5.4.37	Superficie específica S_{BET} frente a X_{Fe} para diferentes valores de T_{calc} ($t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$) (cont.)	193
5.4.38	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con HCl ($T_{\text{calc}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_r=75\text{ min.}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas.	195
5.4.39	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con HCl ($T_{\text{calc}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}}=1\text{h}$, $T_r=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_r=75\text{ min.}$, $N=500\text{ r.p.m.}$, $c_s=132\text{ g/L}$). Detalle.	195
5.4.40	Ajuste de una cinética de orden uno para el aluminio ($T_r= 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{calc}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $r_H = 10,49$, $N= 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	196
5.4.41	Ajuste de una cinética de orden uno para el hierro ($T_r= 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{calc}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $r_H = 10,49$, $N= 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	202
5.4.42	$\ln(k)$ frente a $1/T_r$ para $T_{\text{calc}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$	211
5.4.43	Espectro XRD para el caolín después de reaccionar con HCl ($T_{\text{calc}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	213
5.4.44	Espectro XRD para el caolín después de reaccionar con HCl ($T_{\text{calc}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{calc}} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 500\text{ r.p.m.}$, $r_H = 10,49$, $c_s = 132\text{ g/L}$)	213

INDICE

N°	Título	Página
5.5.1	Sistema Na ₂ SO ₄ - H ₂ SO ₄ - H ₂ O a 0 °C y 82,5 °C (las formas metaestables no se muestran)	217
5.5.2	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3)	220
5.5.3	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3) (cont.)	220
5.5.4	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de de reacción (r _H =6)	221
5.5.5	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =0,75)	221
5.5.6	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3)	224
5.5.7	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3) (cont.)	224
5.5.8	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =6)	225
5.5.9	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =0,75)	225
5.5.10	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3)	227
5.5.11	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =3) (cont.)	227
5.5.12	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =6)	228
5.5.13	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción (r _H =0,75)	228
5.5.14	Efecto de la temperatura de reacción sobre X _{Al} (r _H =3, crisoles abiertos)	231
5.5.15	Efecto de la temperatura de reacción sobre X _{Ti} (r _H =3, crisoles abiertos)	231
5.5.16	Efecto de la temperatura de reacción sobre X _{Fe} (r _H =3, crisoles abiertos)	232
5.5.17	Efecto de la razón r _H sobre X _{Al} (T _{calc} = 400 °C, crisoles abiertos)	232
5.5.18	Efecto de la razón r _H sobre X _{Ti} (T _{calc} = 400 °C, crisoles abiertos)	233
5.5.19	Efecto de la razón r _H sobre X _{Fe} (T _{calc} = 400 °C, crisoles abiertos)	233
5.5.20	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X _{Al} . (r _H = 3, t _{calc} = 1h, crisoles abiertos)	236
5.5.21	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X _{Ti} . (r _H = 3, t _{calc} = 1h, crisoles abiertos)	236
5.5.22	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X _{Fe} . (r _H = 3, t _{calc} = 1h, crisoles abiertos)	237
5.5.23	Efecto del tiempo de calcinación sobre X _{Al} . (r _H = 3, T _{calc} = 800 °C, crisoles abiertos)	237
5.5.24	Efecto del tiempo de calcinación sobre X _{Ti} . (r _H = 3, T _{calc} = 800 °C, crisoles abiertos)	238
5.5.25	Efecto del tiempo de calcinación sobre X _{Fe} . (r _H = 3, T _{calc} = 800 °C, crisoles abiertos)	238
5.5.26	Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica S _{BET} (r _H = 3, crisoles abiertos)	241
5.5.27	S _{BET} frente a T _r para diferentes tiempos de reacción (r _H = 3, crisoles abiertos)	241

INDICE

N°	Título	Página
5.5.28	Efecto de la razón molar r_H sobre la superficie específica S_{BET} ($T_r = 400$ °C, crisoles abiertos)	242
5.5.29	S_{BET} frente a r_H para diferentes temperaturas de reacción ($t_r = 60$ min, crisoles abiertos)	242
5.5.30	S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes temperaturas de reacción ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	244
5.5.31	S_{BET} frente a X_{Fe} para diferentes temperaturas de reacción ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	244
5.5.32	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con $NaHSO_4$ ($T_r=400$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 3$, crisoles abiertos). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas	245
5.5.33	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con $NaHSO_4$ ($T_r=400$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 3$, crisoles abiertos). Vista de la superficie de un aglomerado de partículas junto con productos de reacción	245
5.5.34	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con $NaHSO_4$ ($T_r=1000$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 3$, crisoles abiertos). Detalle	246
5.5.35	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con $NaHSO_4$ ($T_r=1000$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 3$, crisoles abiertos). Detalle en el que se pueden apreciar algunos orificios por los que han sido evacuados productos gaseosos de reacción	246
5.5.36	Descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio	251
5.5.37	Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con $NaHSO_4$ ($t_r = 15$ min, $r_H = 3$, crisoles abiertos)	257
5.5.38	Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con $NaHSO_4$ ($t_r = 15$ min, $r_H = 3$, crisoles abiertos) (cont.)	257
5.5.39	Diagramas DSC para una mezcla $NaHSO_4$ -caolín de razón $r_H=3$ y para $NaHSO_4$ sólo	258
5.5.40	Diagrama DTA para una mezcla caolín - $NaHSO_4$ de razón $r_H=3$	258
5.5.41	Reacciones del caolín con el hidrógenosulfato de sodio. (D indica un posible camino de reacción que no ha podido ser confirmado; NO indica un camino de reacción posible pero que se ha comprobado que no tiene lugar)	260
5.6.1	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 6$)	266
5.6.2	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 6$) (cont.)	266
5.6.3	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 3$)	267
5.6.4	Conversión de aluminio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 1,5$)	267
5.6.5	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 6$)	270
5.6.6	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 6$) (cont.)	270
5.6.7	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 3$)	271
5.6.8	Conversión de titanio frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H= 1,5$)	271

INDICE

N°	Título	Página
5.6.9	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H=6$)	273
5.6.10	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H=6$) (cont.)	273
5.6.11	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H=3$)	274
5.6.12	Conversión de hierro frente al tiempo de reacción para diferentes temperaturas de reacción ($r_H=1,5$)	274
5.6.13	Efecto de la temperatura de reacción sobre X_{Al} ($r_H=6$, crisoles abiertos)	277
5.6.14	Efecto de la temperatura de reacción sobre X_{Ti} ($r_H=6$, crisoles abiertos)	277
5.6.15	Efecto de la temperatura de reacción sobre X_{Fe} ($r_H=6$, crisoles abiertos)	278
5.6.16	Efecto de la razón r_H sobre X_{Al} ($T_r = 400$ °C, crisoles abiertos)	278
5.6.17	Efecto de la razón r_H sobre X_{Ti} ($T_r = 400$ °C, crisoles abiertos)	279
5.6.18	Efecto de la razón r_H sobre X_{Fe} ($T_r = 400$ °C, crisoles abiertos)	279
5.6.19	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X_{Al} ($r_H=3$, $t_{calc}=1h$, crisoles abiertos)	281
5.6.20	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X_{Ti} ($r_H=3$, $t_{calc}=1h$, crisoles abiertos)	281
5.6.21	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X_{Fe} ($r_H=3$, $t_{calc}=1h$, crisoles abiertos)	282
5.6.22	Efecto del tiempo de calcinación sobre X_{Al} ($r_H=3$, $T_{calc}=800$ °C, crisoles abiertos)	282
5.6.23	Efecto del tiempo de calcinación sobre X_{Ti} ($r_H=3$, $T_{calc}=800$ °C, crisoles abiertos)	283
5.6.24	Efecto del tiempo de calcinación sobre X_{Fe} ($r_H=3$, $T_{calc}=800$ °C, crisoles abiertos)	283
5.6.25	Efecto del tiempo de reacción sobre la superficie específica S_{BET} ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	287
5.6.26	S_{BET} frente a T_r para diferentes tiempos de reacción ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	287
5.6.27	S_{BET} frente a r_H para diferentes tiempos de reacción ($T_r = 400$ °C)	288
5.6.28	S_{BET} frente a r_H para diferentes tiempos de reacción ($T_r = 600$ °C)	288
5.6.29	S_{BET} frente a r_H para diferentes temperaturas de reacción ($t_r = 60$ min.)	289
5.6.30	S_{BET} frente a X_{Al} para diferentes temperaturas de reacción ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	290
5.6.31	S_{BET} frente a X_{Fe} para diferentes temperaturas de reacción ($r_H = 3$, crisoles abiertos)	290
5.6.32	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H_2SO_4 ($T_r=200$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 6$, crisoles abiertos). Vista de conjunto de un aglomerado de partículas	292
5.6.33	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H_2SO_4 ($T_r=200$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 6$, crisoles abiertos). Detalle	292
5.6.34	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H_2SO_4 ($T_r=600$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 6$, crisoles abiertos). Detalle en el que se aprecian productos de reacción cristalizados con forma cúbica	293
5.6.35	Imagen SEM de una muestra de caolín que ha reaccionado con H_2SO_4 ($T_r=1000$ °C, $t_r=30$ min., $r_H = 6$, crisoles abiertos). Detalle en el que se aprecian productos de reacción cristalizados con forma cúbica	293

INDICE

N°	Título	Página
5.6.36	Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con H_2SO_4 ($t_r = 15$ min, $r_H = 6$, crisoles abiertos)	302
5.6.37	Espectros XRD correspondientes a la reacción de caolín con H_2SO_4 ($t_r = 15$ min, $r_H = 6$, crisoles abiertos) (cont.)	302
5.6.38	Diagrama DTA para una mezcla caolín – H_2SO_4 de razón $r_H = 6$	303
5.6.39	Reacciones del caolín con el ácido sulfúrico	305
5.7.1	Rangos de razón molar $R_{caolín}$ obtenidas mediante los distintos tratamientos	306
5.7.2	Rangos de r_H ensayados para los diferentes reactivos	308
5.7.3	Conversiones de aluminio alcanzadas para cada reactivo en función del valor de r_H	308
5.8.1	Conversión de silicio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ($t_{calc} = 1h$)	319
5.8.2	Conversión de silicio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ($t_{calc} = 1h$) (cont.)	319
5.8.3	Conversión de aluminio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ($t_{calc} = 1h$)	320
5.8.4	Conversión de aluminio para caolín calcinado a diferentes temperaturas ($t_{calc} = 1h$) (cont.)	320
5.8.5	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X_{Si} ($t_{calc} = 1h$)	322
5.8.6	Efecto de la temperatura de calcinación sobre X_{Al} ($t_{calc} = 1h$)	322
5.8.7	Efecto del tiempo de calcinación sobre X_{Si} ($T_{calc} = 800\text{ °C}$)	323
5.8.8	Efecto del tiempo de calcinación sobre X_{Al} ($T_{calc} = 800\text{ °C}$)	323
5.8.9	Efecto de la temperatura de calcinación sobre la razón molar R_{gel} ($t_{calc} = 1h$)	324
5.8.10	Conversión de silicio para diferentes fuentes de sílice adicional	326
5.8.11	Conversión de aluminio para diferentes fuentes de sílice adicional	326
5.8.12	Evolución de la razón molar R_{gel} frente al tiempo de reacción para diferentes fuentes de sílice adicional	328
5.8.13	Conversión de silicio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con HCl	330
5.8.14	Conversión de silicio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con $NaHSO_4$	331
5.8.15	Conversión de silicio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con H_2SO_4	331
5.8.16	Conversión de aluminio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con HCl	333
5.8.17	Conversión de aluminio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con $NaHSO_4$	333
5.8.18	Conversión de aluminio para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con H_2SO_4	334
5.8.19	Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar $R_{caolín} = 2,9$ ajustada con HCl.	335
5.8.20	Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar $R_{caolín} = 2,9$ ajustada con $NaHSO_4$.	336
5.8.21	Espectros XRD correspondientes a la reacción con NaOH de un caolín de razón molar $R_{caolín} = 2,9$ ajustada con H_2SO_4 .	336
5.8.22	Evolución de la razón molar R_{gel} para caolines de razones molares $R_{caolín}$ ajustadas con HCl	337

INDICE

N°	Título	Página
5.8.23	Evolución de la razón molar R_{gel} para para caolines de razones molares R_{caolin} ajustadas con $NaHSO_4$	337
5.8.24	Evolución de la razón molar R_{gel} para para caolines de razones molares R_{caolin} ajustadas con H_2SO_4	338
5.8.25	Conversión de silicio para un caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con H_2SO_4 y calcinado posteriormente ($T_{calc} = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$)	338
5.8.26	Conversión de aluminio para un caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con H_2SO_4 y calcinado posteriormente ($T_{calc} = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$)	339
5.8.27	Evolución de la razón molar R_{gel} para un caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con H_2SO_4 y calcinado posteriormente ($T_{calc} = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$)	339
5.8.28	Conversión de silicio para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,4$	341
5.8.29	Conversión de silicio para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,9$	341
5.8.30	Conversión de aluminio para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,4$	342
5.8.31	Conversión de aluminio para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,9$	342
5.8.32	Evolución de la razón molar R_{gel} para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,4$	343
5.8.33	Evolución de la razón molar R_{gel} para caolines de razón molar $R_{caolin}=2,9$	343
5.9.1	Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de R_{caolin} ajustada con HCl ($T_{calc} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r = 8\text{ min}$, $r_H = 10,49\text{ N} = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$, $R_{caolin} = 2,5$)	348
5.9.2	Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de R_{caolin} ajustada con HCl ($T_{calc} = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r = 8\text{ min}$, $r_H = 10,49\text{ N} = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$, $R_{caolin} = 2,5$)	349
5.9.3	Espectro XRD correspondiente a una zeolita X obtenida a partir de caolín de R_{caolin} ajustada con HCl ($T_{calc} = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{calc} = 1\text{h}$, $T_r = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r = 5\text{ min}$, $r_H = 10,49\text{ N} = 500\text{ r.p.m.}$, $c_s = 132\text{ g/L}$, $R_{caolin} = 2,5$)	349
5.10.1	Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con HCl	351
5.10.2	Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con $NaHSO_4$	353
5.10.3	Esquema de proceso para la síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón molar R_{caolin} ajustada con H_2SO_4	354
9.7.1	Regiones de una isoterma de adsorción	A.52
9.7.2	Clasificación de los distintos tipos de isoterma	A.53
9.7.3	Clasificación de los ciclos de histéresis de las isotermas del tipo IV	A.54
9.7.4	Curvatura de la recta $V_d - t_e$ debida a la presencia de mesoporos	A.59
9.7.5	Representación de las curvas $V_d - t_e$ para isotermas de tipo no ideal (A) (B muestra el equivalente para una isoterma ideal)	A.59

1. RESUMEN

La caolinita, constituyente principal del caolín, es una arcilla de fórmula $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que da lugar a un producto de calcinación denominado metacaolinita muy utilizado como materia prima en la síntesis de zeolitas de bajo contenido en SiO_2 , como por ejemplo las zeolitas del grupo de la faujasita NaA, NaX y NaY (Breck, 1974). Aunque la producción de zeolita A para detergencia a partir de la metacaolinita ha sido ampliamente descrita en numerosas patentes y trabajos de investigación, el mecanismo de esta reacción se conoce desde hace muy pocos años. La síntesis de zeolitas del tipo X o Y ha sido también descrita, aunque con menos profusión, y su obtención a partir de la caolinita requiere una técnica más elaborada que ha sido escasamente descrita. La adición de una fuente externa de SiO_2 es la vía mejor conocida (Covián, 1991), aunque el proceso presenta una conversión baja y da lugar a productos de baja calidad con la consiguiente pérdida de valor en el mercado que ello supone. El ajuste de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por extracción de aluminio es un proceso concebible pero poco estudiado hasta la fecha.

En otro orden de cosas, se han realizado numerosos esfuerzos por desarrollar procesos de obtención de aluminio a partir de fuentes diferentes de la bauxita como consecuencia de que su distribución en el mundo ha originado situaciones de potencial escasez. El caolín, por el contrario, se halla extensamente distribuido y es un mineral rico en aluminio por lo que se constituye en el sustituto por excelencia de la bauxita. Los procesos de obtención de aluminio a partir de caolín desarrollados han tenido como objetivo, consecuentemente, la maximización del rendimiento de las reacciones químicas implicadas, así como una optimización tecnológica y económica de los procesos que diera lugar a un producto con un coste competitivo.

Los procesos de obtención de aluminio a partir de caolín mencionados arriba han sido analizados en el presente trabajo desde una perspectiva diferente: la de acondicionar el caolín a base de ajustar su razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en vez de agotar el aluminio presente en el mismo. Se han estudiado tres procesos diferentes no tan sólo en cuanto a la naturaleza de los reactivos empleados, sino también en las operaciones unitarias que comportan. Por orden de novedad creciente, se ha estudiado el ajuste empleando ácido clorhídrico en disolución acuosa, hidrógenosulfato de sodio y ácido sulfúrico.

RESUMEN

Los resultados obtenidos muestran que, si bien los tres métodos resultan viables, existen diferencias que es necesario tener en cuenta a la hora de escoger uno de ellos: mientras que la cinética de la reacción con HCl puede explicarse en base al modelo de nucleación de Hulbert y Huff (1970), modelo cinético de orden uno, las cinéticas de las reacciones con NaHSO₄ y H₂SO₄ se explican adecuadamente mediante un modelo de núcleo decreciente (MND), un modelo cinético de orden cero. Esto, unido a las bajas energías de activación halladas, redundan en un mejor o peor control del punto final de la reacción: mientras que con el ácido clorhídrico se alcanzan valores elevados de la razón SiO₂/Al₂O₃, el punto final de la reacción es difícil de determinar. El hidrógenosulfato de sodio da lugar a valores inferiores de la razón SiO₂/Al₂O₃, pero muestra un comportamiento más favorable al apreciarse una detención paulatina de la reacción por resistencia a la difusión en la capa de cenizas. Este es también el caso del ácido sulfúrico, aunque en este reactivo juega un papel relevante la posibilidad de forzar su agotamiento como método de detener la reacción.

La calidad de los productos obtenidos mediante los tres reactivos varía sensiblemente obteniéndose productos de diferente composición química y diferentes características texturales dependiendo no sólo del proceso escogido sino también de las condiciones de operación. Es interesante hacer aquí mención a los contenidos en hierro y titanio, que dan coloración al producto final, pues existen diferencias notables en los productos obtenidos mediante un procedimiento u otro. Aunque existen numerosos procesos descritos para la separación de los minerales de hierro y titanio presentes en el caolín, poca cosa se puede hacer cuando hierro y titanio se hallan constituyendo la estructura cristalina de la caolinita misma. El proceso de ajuste de la razón SiO₂/Al₂O₃ brinda una oportunidad de rebajar los contenidos en estas especies dando lugar a productos de mayor valor final.

Con el fin de comprender mejor las reacciones del caolín con hidrógenosulfato de sodio y con ácido sulfúrico se presenta un estudio acerca del mecanismo de reacción por el cual cursan las reacciones con cada uno de estos reactivos. Los resultados obtenidos se comparan con los hallados para la reacción con ácido clorhídrico.

Una vez conseguido el ajuste de la razón SiO₂/Al₂O₃ por reacción con los tres agentes mencionados, se muestra que su reacción con hidróxido de sodio manifiesta diferencias importantes que cabrá analizar con el objeto de conocer en profundidad el proceso de obtención de zeolita X a partir de caolines con razón SiO₂/Al₂O₃ ajustada.

RESUMEN

La característica más relevante de estos materiales consiste en que dan lugar a una curva concentración – tiempo para Si y Al que es muy similar a la obtenida para caolines a los que se les ha añadido una fuente de silicio altamente soluble y también a la que presenta el caolín calcinado a temperaturas iguales o superiores a 900 °C. Los análisis por difracción de rayos X muestran, asimismo, que los sólidos en suspensión presentan un aspecto amorfo durante tiempos prolongados sin que se aprecien fases zeolíticas de ninguna clase, hecho que sugiere la viabilidad del empleo de caolines con razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ajustada mediante ácidos o sales inorgánicas en la obtención de zeolita X. Así lo muestran los ensayos realizados en este sentido, en los que se ha obtenido una zeolita X a partir de caolines tratados con ácido clorhídrico.

Finalmente se proponen sendos esquemas de proceso para la obtención de zeolita X a partir de caolines tratados con los reactivos estudiados y se efectúan diversas consideraciones acerca de los mismos.