



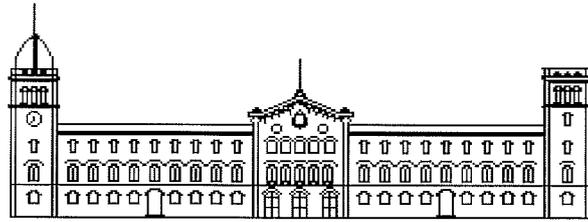
# Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

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](http://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](http://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](http://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**

---

## 2. INTRODUCCION

---

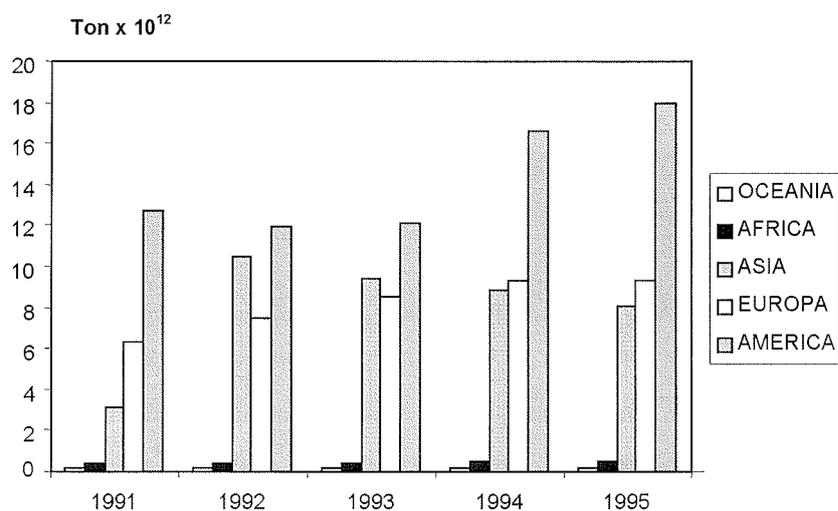
### 2.1.- ASPECTOS ECONOMICOS

#### 2.1.1.- El caolín. Procesos de obtención, aplicaciones y cifras de consumo

El caolín es un aluminosilicato mineral ampliamente utilizado en aplicaciones industriales. Sus yacimientos se hallan muy distribuidos en el mundo: en Europa existen diecinueve países productores, de los cuales sólo siete tienen relevancia por sus reservas y producción actual (Reino Unido, Alemania, Bélgica, Francia, España, República Checa y Ucrania). En España los mayores yacimientos y explotaciones se hallan situados en dos regiones: Asturias-Galicia (Asturias, Lugo, La Coruña y Pontevedra) y Centro-Levante (Valencia, Cuenca y Teruel). En el resto del mundo merecen especial mención Estados Unidos, México, Colombia, Chile, India, China, Japón, Filipinas y Australia. Aproximadamente un 50% de la producción mundial de caolín procede de Estados Unidos, Reino Unido y Rusia. Por continentes, Europa contribuye con una cuarta parte de la producción mundial y Estados Unidos casi con un tercio (tabla 2.1).

El proceso de obtención del caolín varía mucho de una compañía a otra. Puede decirse que prácticamente cada productor emplea diferentes equipos y métodos. Incluso algunas empresas que emplean métodos semejantes pueden utilizarlos en momentos distintos a lo largo del procesado del caolín. Uno de los métodos empleados se denomina proceso de lavado con agua. Como su nombre sugiere, en este proceso el agua es el medio de transporte y de procesado (un esquema típico se halla representado en la figura 2.2). El primer paso es la extracción a cielo abierto mediante excavadoras y el desmenuzamiento del material extraído mediante el empleo de agua que es lanzada desde cañones conocidos con el nombre de *monitores*. El agua hace que caolinita, mica y cuarzo se separen del resto de tierras y circulen hacia un sumidero en el que se recoge el barro generado por el monitor y se bombea hasta los clasificadores en donde se elimina gran parte del cuarzo.

## INTRODUCCION



**Figura 2.1.-** Producción de caolín por continentes y año (Eaton, 1997)

**Tabla 2.1.-** Producción anual de caolín por países (Eaton, 1997)

POSICION	PAIS	PRODUCCION (Mton/año)	PRODUCCION (%)
1	Estados Unidos	9480000	28,7
2	Colombia	7300000	22,1
3	Uzbekistán	3700000	11,2
4	República Checa	2800000	8,5
5	Corea	2700000	8,2
6	Reino Unido	2650000	8,0
7	Alemania	1500000	4,5
8	Ucrania	950000	2,9
9	Brasil	760000	2,3
10	Tailandia	460629	1,4
11	Bélgica	300000	0,9
12	Francia	300000	0,9
29	España	75000	0,2

## ASPECTOS ECONOMICOS

Los finos así obtenidos son bombeados hacia la unidad de refino, que consiste fundamentalmente en una operación de sedimentación cuyo objeto es separar las fracciones más finas de cuarzo que aún se hallen presentes. Los finos son posteriormente enviados a la unidad de filtración donde se obtiene una pasta que, una vez escurrida, se somete a separación de hierro mediante un campo magnético intenso y/o tratamientos químicos diversos (blanqueo con ditionito, etc.) (Marinov et al., 1988).

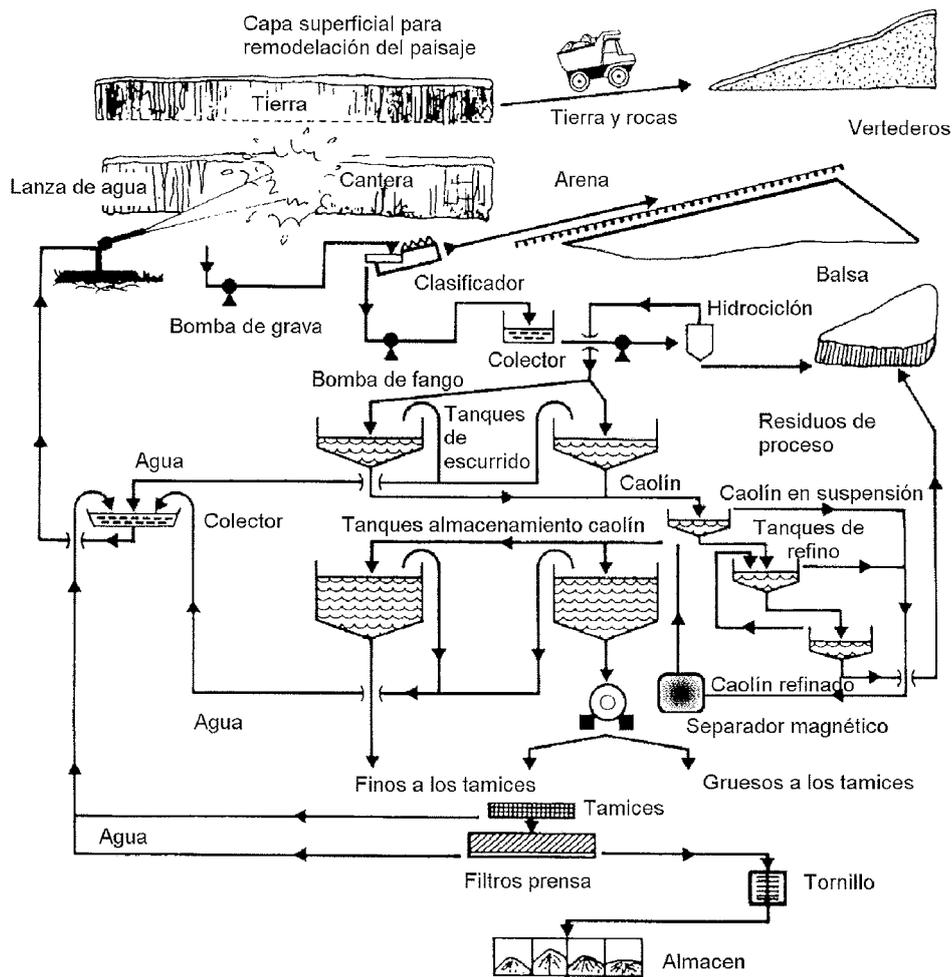
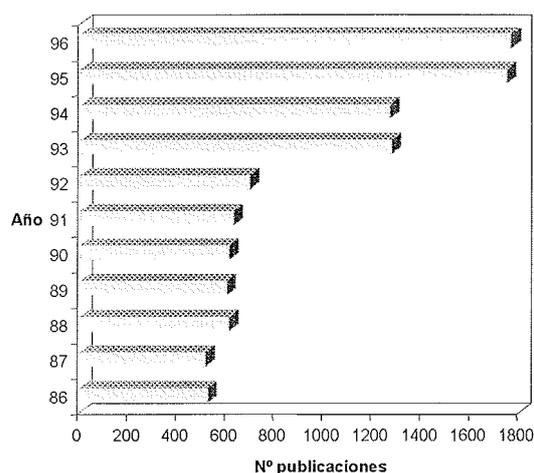


Figura 2.2.- Proceso de lavado con agua

Aproximadamente, el 60% del caolín se emplea en la industria del papel a fin de mejorar el proceso de impresión con tintas de color. También se emplea en cerámica, pintura, caucho, plásticos, catalizadores, fabricación de zeolitas y en otras

## INTRODUCCION

aplicaciones de menor cuantía. Sin embargo, a pesar de su amplio campo de aplicación, el aumento de la competencia en la producción y venta de caolín debido a un exceso de capacidad de producción en Europa y Estados Unidos, causada por la última etapa de recesión económica junto con la aparición de nuevos productores en Brasil, Australia y Asia, ha derivado en la búsqueda de nuevas aplicaciones para el caolín. Una de las áreas de investigación, dentro de la cuál se halla encuadrado este trabajo, es la síntesis de zeolitas. La figura 2.3 muestra el interés que suscitan las zeolitas entre la comunidad científica, plasmado en el número de publicaciones



**Figura 2.3.-** Evolución del número de publicaciones científicas sobre zeolitas con el tiempo (Elaborado a partir de diversas fuentes publicadas por Science Citation Index)

selectividad difícilmente se halla en otros materiales. Entre las zeolitas de uso más extendido se hallan las del grupo de la faujasita (A, X e Y), que tienen una gran aplicación en adsorción, catálisis e intercambio iónico. Típicamente, la zeolita Y se emplea en catálisis mientras que las zeolitas A y X tienen mayor aplicación en procesos de adsorción e intercambio iónico debido a su mayor número de cationes presentes en su estructura<sup>1</sup>.

De entre las aplicaciones más frecuentes cabe mencionar las siguientes (según Kirk-Othmer (1991), Magglore (1985), Puppe (1986) y Scott (1980) salvo cuando se indican otras referencias): **Adsorción**. Separación de líquidos, separación de sistemas orgánicos  $C_8$  y aromáticos por selectividad del medio adsorbente, separación de hidrocarburos lineales mediante zeolita cálcica A, separación de isoparafinas lineales, separación de isómeros de xilenos, separación de olefinas, separación de compuestos de

aparecidas, de donde se puede inducir un gran potencial en sus aplicaciones futuras.

### 2.1.2.- Las zeolitas. Aplicaciones y cifras de consumo

La característica principal de las zeolitas es su estructura, con un elevado número de poros de tamaño uniforme que se halla en el rango de dimensiones de las moléculas pequeñas y que les permite actuar como tamices moleculares, ya que pueden discriminar moléculas en base a su tamaño. Las zeolitas actúan como adsorbentes cuya

<sup>1</sup> Los procesos de obtención de zeolitas serán objeto de un apartado más adelante en este capítulo.

## ASPECTOS ECONOMICOS

azufre del gas natural, y de aromáticos de hidrocarburos saturados, secado de refrigerantes, obtención de O<sub>2</sub> a partir de aire, por adsorción selectiva a temperatura ambiente, recuperación criogénica de etano y líquidos pesados procedentes de gas natural (Armor, 1992) (Ruthven, 1988); **Agua**. Eliminación de trazas de agua en corrientes de gases, secado de hidrocarburos, secado de freones refrigerantes en equipos de aire acondicionado, protección de los sistemas de escape de automóviles; **Dióxido de carbono**. Purificación de gases que contienen CO<sub>2</sub> en aplicaciones criogénicas en las que el CO<sub>2</sub> podría dar lugar a fenómenos de ensuciamiento, eliminación del remanente de CO debido a combustión incompleta; **Compuestos de azufre**. Eliminación de compuestos de azufre contaminantes, tratamiento de corrientes de H<sub>2</sub> de refinería con trazas de H<sub>2</sub>S, desulfuración de LPG's, oxidación de H<sub>2</sub>S; **Compuestos de nitrógeno**. Disminución de los niveles de emisión de NO<sub>x</sub>; **Vertido accidental de productos químicos**. Cuando por accidente se vierte una sustancia tóxica, dentro de la propia planta o durante su transporte, es necesario evitar su propagación mientras se está procediendo a su eliminación completa. Ejemplos de esta aplicación lo constituyen la absorción de escapes de ácido clorhídrico o la eliminación de tolueno y clorosilano; **Catálisis**. Producción de gasolinas catalizada por zeolitas, craqueo catalítico, reformado selectivo, hidrocrqueo para producción de combustibles, conversión de metanol en gasolina (gasolinas sintéticas), isomerización de parafinas, isomerización de xilenos, síntesis de etilbenceno, alquilación, hidrodealquilación, hidrogenación y deshidrogenación (Trimm, 1990) (Derouane, 1991) (Davis, 1991) (Chen y Degnan, 1988) (Holderich y Gallei, 1984); **Síntesis orgánica e inorgánica**. Metanización, deshidratación, obtención de dimetil éter a partir de metanol, conversión de H<sub>2</sub>O en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, catálisis en síntesis orgánica e inorgánica general (Venuto, 1993) (Vanbekkum y Kouwenhoeven, 1989); **Intercambio iónico**. Eliminación de dureza del agua (iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>), eliminación de iones de amonio de disoluciones acuosas, separación y purificación de radioisótopos de cesio y estroncio; **Tensoactivos y sistemas de detergencia**. Sustitución del tripolifosfato de sodio (Layman, 1982); **Nuevos materiales**. Materiales *composites*, membranas selectivas, preparación de nuevos materiales semiconductores, materiales para el almacenamiento de datos por procedimientos ópticos de alta resolución, modificadores de electrodos para análisis químico, protección contra corrosión, sistemas electrocromicos, electroanálisis, electrosíntesis y electrocatálisis; **Materiales de construcción**. Adsorbente de agua en cámaras de ventanas de doble vidrio, adsorción de humedades en construcciones (condensación bajo pavimentos), aditivo en la producción de cemento (Sersale y Frigione, 1985); **Aditivos para agricultura y ganadería**. Fungicidas, adición de zeolitas en piensos.

## INTRODUCCION

**Tabla 2.2.-** Proyección de consumo de zeolitas para detergencia (Wood, 1993)

AREA GEOGRAFICA	1992		2000	
	Demanda	Capacidad	Demanda	Capacidad
Europa	640	760	1050	1155
EEUU/Canada	300	400	500	550
América Latina	<1	-	250	275
Pacífico/Australia	200	280	450	495
Otros	-	-	250	275
TOTAL	1140	1440	2500	2750

Cifras en miles de toneladas /año

Aunque existía, y existe, un mercado para las zeolitas naturales (Sersale, 1985), puede decirse que el negocio de las zeolitas nació y creció arrastrado por los descubrimientos realizados por Mobil y Union Carbide (Milton, 1959), con el advenimiento de los nuevos procedimientos de síntesis que dichas compañías desarrollaron. Hacia finales de los años cincuenta el mercado de zeolitas sintéticas tenía un volumen próximo al millón de dólares, en 1970 había alcanzado ya la cifra de cuarenta millones de dólares, y en 1979 llegaba a los doscientos cincuenta millones. Sin embargo, las cifras crecieron espectacularmente a partir de los años ochenta, cuando los fabricantes de detergentes entraron en escena (Gudowicz, 1985). Existía la necesidad de obtener un sustituto de los fosfatos, que producían la eutrofización de lagos y ríos, pero a un precio competitivo. De manera que cuando las patentes de algunas zeolitas empezaron a caducar, los fabricantes de detergentes ganaron un mayor margen de maniobra. Aún cuando las zeolitas naturales estaban ya disponibles, no ofrecían unas características químicas suficientemente homogéneas a lo largo del tiempo como para emplearlas en la producción de bienes de gran consumo. Ya en 1980, tan sólo el mercado de zeolitas para detergencia fue de veinticinco millones de dólares y en 1982 había crecido hasta cien millones. Hoy en día puede decirse que el mayor volumen de consumo de zeolitas en términos de toneladas por año se da en la producción de *builders*<sup>2</sup> para detergencia. Este uso está tan extendido que ya en 1980, de 147.000 toneladas vendidas en Estados Unidos, 112.000 fueron empleadas como *builders* (20.000 toneladas como catalizadores y 15.000 como adsorbentes). La demanda de zeolitas se ha multiplicado en los últimos años, hasta alcanzar 370.000 toneladas en 1992 (Singletary, 1992a y 1992b) (Kemezis, 1993). Se espera un aumento del consumo

---

<sup>2</sup>Se denomina así a aquel material que mejora o preserva la eficiencia limpiadora de un tensioactivo.

## ASPECTOS ECONOMICOS

sostenido en los próximos años (ver tabla 2.2) (Wood, 1993). El 80% de los detergentes en polvo han evolucionado ya hacia la formulación denominada *compacta*, que consiste en la sustitución del STPP (tripolifosfato de sodio) por zeolitas. Estas nuevas formulaciones incluyen un elevado porcentaje de zeolitas, aunque aún contienen una pequeña parte de STPP, lo que parece ofrecer la solución más conveniente desde el punto de vista técnico y ambiental. En la tabla 2.3 aparecen diversas formulaciones de detergentes *ecológicos*.

En promedio, el 35% de los detergentes empleados en Europa Occidental se hallan libres de fosfatos. Todos los países europeos están evolucionando hacia las nuevas formulaciones libres de fosfatos, varios de ellos han migrado completamente (Suiza, Noruega, Italia, etc.) y otros se encuentran en una fase bastante avanzada. No obstante, existen países que todavía han eliminado un porcentaje menor como el Reino Unido, Francia, España y Portugal.

**Tabla 2.3.-** Algunas formulaciones típicas de un detergente *ecológico*

FORMULA	1	2	3	4	FORMULA	1	2	3	4
LAS	8	5	7	7	Carbonato sódico	15	13	11	14
AS	-	2	-	3	Metasilicato	1	1	1	5
LIAL 127/7 <sup>(1)</sup>	4	4	4	8	Zeolita	28	25	29	28
Jabón	-	-	2	-	Polímero	2	2	3	3
Perborato sódico	11	21	10	16	Sulfato sódico	18	13	21	5
EDTA	2	2	2	4	Otros <sup>(2)</sup>	Balance			

<sup>(1)</sup> Componente no iónico <sup>(2)</sup> Enzimas, blanqueantes, perfumes, etc.

## 2.2.- EL CAOLIN COMO MATERIA PRIMA

### 2.2.1.- Las arcillas. Generalidades

Las arcillas están constituidas por un conjunto de especies minerales, incluidas dentro del grupo de los filosilicatos, de composición y estructura diversa cuya definición, nomenclatura y clasificación ha sido objeto de estudio a través de los años (véanse por ejemplo los trabajos de Hénin, 1956; Mackenzie, 1959; Caillère, 1960; Pedro, 1965). Desde un punto de vista químico, son silicatos de Al, Mg, Fe y otros metales iónicos (Na, K y Ca son los más frecuentes). Están integradas por capas bidi-

## INTRODUCCION

mensionales de composición  $T_2O_5$  (T=Si,Al) constituídas por tetraedros de coordinación del oxígeno respecto al elemento central, que comparten doblemente tres de sus vértices oxigenados originando una distribución planar pseudo hexagonal, estando el cuarto átomo de oxígeno en una misma dirección y sentido del espacio. Estas capas de naturaleza tetraédrica están enlazadas a otras por coordinación octaédrica (generalmente de gibsita  $Al(OH)_3$  o de brucita  $Mg(OH)_2$ ) a través de los vértices oxigenados no compartidos, engendrando unidades estructurales repetitivas de carácter laminar en disposición estratificada, que se mantienen unidas por puentes de hidrógeno y enlaces de Van der Waals, o mediante la acción de agua y cationes aislados o coordinados entre sí.

Estas formaciones estructurales características de los minerales arcillosos permiten clasificarlos atendiendo a la proporción entre capas con coordinación tetraédrica (te) y octaédrica (oc) que las constituyen, designándose como 1:1 (dimórficas) las constituídas por una agrupación del tipo te-oc, 2:1 (trimórficas o te-oc-te) y 2:2 ó 2:1:1 (tetramórficas o te-oc-te/oc). La sustitución de algunos elementos fundamentales de las capas octaédricas y tetraédricas (Si, Al, Mg ...) por otros de radio similar, fenómeno que se conoce como sustitución isomorfa, puede producir variaciones en la neutralidad eléctrica de sus unidades estructurales con importantes repercusiones en sus propiedades cristal químicas y quimiofísicas, justificándose la subdivisión de los grupos principales de arcillas y especialmente las de tipo 2:1, en función de su carga por unidad estructural.

Se pueden considerar nuevas subdivisiones atendiendo a la naturaleza de sus capas octaédricas, estableciéndose dos subgrupos dependiendo de que dichas capas puedan considerarse derivadas de la gibsita, con sus  $2/3$  de los octaedros de coordinación ocupados por Al (dioctaédricas), o bien de la brucita con los  $3/3$  de sus posiciones octaédricas ocupadas por Mg (trioctaédricas). La composición química global resultante de una sustitución isomórfica (en mayor o menor grado) dentro de una estructura particular, la coordinación con cationes aislados o grupos de ellos coordinados entre sí, el agua de coordinación, etc. determinan la existencia de las diferentes especies dentro de la compleja clasificación general de las arcillas, algunas de las cuales dan nombre al grupo al que pertenecen. Grim (1953) propuso una clasificación basada en los atributos estructurales de los minerales de arcilla (tabla 2.4).

Tabla 2.4.- Clasificación de las arcillas (Grim, 1953)

<b>AMORFAS</b>							
<b>Grupo del alofán</b>							
<b>CRISTALINAS</b>							
<b>DOS CAPAS</b> Estructura laminar compuesta por dos capas, una de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina	<b>TRES CAPAS</b> Estructura laminar compuesta por dos capas de tetraedros de sílice y una capa central dioctaédrica o trioctaédrica						
<b>Grupo del caolín</b>							
<b>EQUIDIMENSIONAL</b>  Caolinita Dickita Nacrita	<b>ESTRUCTURA EXPANSIVA</b>  <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"><b>Grupo de la esmectita</b></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EQUIDI-MENSIONAL</td> <td>Montmorillonita Sauconita Vermiculita</td> </tr> <tr> <td>ELONGADA</td> <td>Nontronita Saponita Hectorita</td> </tr> </tbody> </table>	<b>Grupo de la esmectita</b>		EQUIDI-MENSIONAL	Montmorillonita Sauconita Vermiculita	ELONGADA	Nontronita Saponita Hectorita
	<b>Grupo de la esmectita</b>						
EQUIDI-MENSIONAL	Montmorillonita Sauconita Vermiculita						
ELONGADA	Nontronita Saponita Hectorita						
<b>ELONGADA</b>  Halloysita	<b>ESTRUCTURA NO EXPANSIVA</b>  <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2"><b>Grupo de la illita</b></th> </tr> </thead> </table>	<b>Grupo de la illita</b>					
<b>Grupo de la illita</b>							
<b>MEZCLA REGULAR DE CAPAS</b> Apilamiento ordenado de diferentes tipos de capas alternadas	<b>ESTRUCTURA EN CADENA</b> Cadenas de tetraedros de sílice unidos por grupos octaédricos de oxígenos e hidroxilos que contienen iones aluminio y magnesio						
<b>Grupo de la clorita</b>	<b>Grupo de la hormita</b> Paligorskita, atapulgita, sepiolita						

### 2.2.2.- El grupo del caolín. Estructura y propiedades de la caolinita

El caolín<sup>1</sup> es una arcilla que consiste esencialmente en caolinita o minerales de arcilla relacionados aunque el término caolín se aplica con frecuencia sin especificar la pureza de los depósitos de los que procede. Muchos de estos depósitos son esencialmente caolinita pura y requieren poco proceso de concentración, pero con frecuencia se presentan impurezas, que pueden llegar a ser esenciales a la hora de determinar las propiedades del caolín, como por ejemplo su color (en estado natural el caolín es habitualmente blanco). Algunos de los minerales presentes en un caolín pueden ser cuarzo, muscovita, biotita, esmectita, ilmenita, anatasa, rutilo, leucoxeno, goethita y trazas de zirconio, turmalina y grafito (Ullmann, 1993).

<sup>1</sup>El vocablo caolín deriva del chino *kauling*, que significa cerro alto, nombre que recibe una colina que se halla cerca de Jauchau Fu, en China, lugar donde el caolín se ha extraído durante siglos. En muchos lugares del mundo, y especialmente en Europa, se emplea el término *china clay* como sinónimo de caolín. El origen del término *china clay* no está claro. Algunos autores dicen que se originó cuando Marco Polo, que trajo grandes urnas de cerámica a su vuelta de China, le dio a estos objetos cerámicos el nombre de *porcelana china*. Más tarde, cuando se descubrió caolín en Cornwall, al sudoeste de Inglaterra, éste fue descrito como semejante a la arcilla empleada en China para fabricar la *porcelana china*, y de ahí que recibiera el nombre de *china clay* o *porcelana china*.

## INTRODUCCION

Los depósitos de caolín pueden clasificarse en primarios y secundarios. Los primarios son el resultado de la alteración de granitos por soluciones ácidas tibias en condiciones hidrotérmicas que migraron hacia capas superiores a través de canales en la estructura, como fallas o fracturas. Estas soluciones tibias atacaron el granito alterando la mayoría del feldespato y dejando cuarzo, mica y turmalina prácticamente sin transformar. Además de esta alteración de carácter hidrotérmico se pudo dar también algún fenómeno de lixiviación por aguas superficiales. Los depósitos de caolín secundarios son de origen sedimentario y han sido transportados desde su lugar de origen y depositados en lechos en los que se les encuentra asociados con otros materiales sedimentarios. En número, la mayoría de los depósitos de caolín son primarios, ya que se requieren unas condiciones geológicas muy especiales para la deposición y conservación de los caolines sedimentarios o secundarios. Los caolines primarios suelen estar formados por caolinita, pequeñas cantidades de halloysita y, ocasionalmente, pequeñas cantidades de dickita y nacrita. En los depósitos de origen secundario la caolinita es el componente mayoritario.

Como se ha mencionado ya, se pueden encontrar depósitos de caolín en todos los continentes, pero sólo unos cuantos permiten obtener caolines que cumplan las especificaciones industriales. Los depósitos conocidos de mayor volumen del mundo son de origen sedimentario y se encuentran en Georgia y Carolina del Sur, en los Estados Unidos. Los caolines de Georgia contienen generalmente de un 85 a un 95% de caolinita, pudiendo hallarse también cuarzo, muscovita, biotita, esmectita, ilmenita, anatasa, rutilo, leucoxeno, goethita y trazas de zirconio, turmalina y grafito. Los caolines del sudoeste de Inglaterra, región de Cornwall, son de origen primario.

Dentro del grupo de minerales del caolín se incluyen la caolinita, dickita, nacrita y halloysita. La fórmula estructural para la caolinita es  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . La caolinita es el más común de los minerales del grupo, seguida de la halloysita. Las partículas y cristales de caolinita pueden ser rectas o curvas, con forma de copos ó flóculos unidos por las caras o por los extremos, cristales ligados, tubos, fibras o esferas. La halloysita es un mineral elongado que se puede hallar en forma hidratada o deshidratada. La diferencia entre caolinita y halloysita consiste en las moléculas de agua que contienen. Se puede escribir una fórmula común para ambas del tipo  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0$  caolinita  $n=0-2$  metahalloysita  $n=2$  halloysita).

La caolinita es triclinica (Brindley y Robinson, 1946), y los valores de su celda unidad son los que se indican en la tabla 2.6. La topología de su estructura fue descrita por primera vez por Pauling (1930) por analogía con los demás filosilicatos. Consiste en una lámina de Si tetracoordinado (con O) y una lámina de Al (gibsita) de coordinación octaédrica (con O y OH) dando lugar a una

estructura bilaminar del tipo 1:1. La estructura de la gibsita está formada por dos láminas de oxígeno e hidroxilos unidos a átomos de aluminio de manera que éstos se hallan equidistantes de seis oxígenos o hidroxilos. Sólo dos tercios de las posiciones posibles son ocupadas por átomos de aluminio. Estas dos unidades estructurales se unen a través de una capa común de oxígenos e hidroxilos para dar lugar a la estructura de la caolinita (figuras 2.4 y 2.5). La estructura bilaminar se repite dando lugar a un apilamiento. Variaciones en la orientación de las capas y en el apilamiento dan lugar a la nacrita y a la dickita. La halloysita aparece como consecuencia de un desorden según los ejes x e y. La mayoría de las variaciones del grupo del caolín se originan por polimorfismo estructural.

**Tabla 2.5.-** Composición teórica de una caolinita (Kirk-Othmer, 1991)

COMPONENTE	% en peso
SiO <sub>2</sub>	46,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,5
Pérdida por calcinación (LOI) <sup>2</sup>	14,0
TOTAL	100,0
Humedad	4,45

**Tabla 2.6.-** Valores de los parámetros de la celda unidad de la caolinita (Bish y Von Dreele, 1989)

PARAMETRO	VALOR
a	5,15560 Å
b	8,94460 Å
c	7,40485 Å
α	91,697°
β	104,862°
γ	89,823°

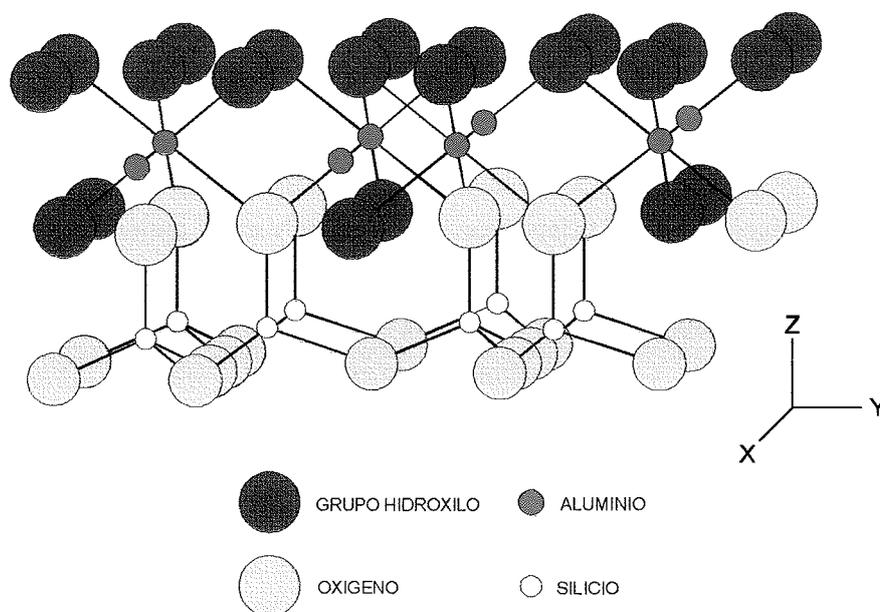
Se han propuesto seis formas diferentes en las que una lámina de alúmina puede descansar sobre una lámina de sílice (Brindley y Robinson, 1946). Cuando se ponen en contacto dos láminas se observa que los oxígenos basales de una lámina se hallan próximos a los hidroxilos apicales de la capa siguiente. El enlace entre capas parece producirse por enlaces de puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno de una capa y átomos de hidrógeno pertenecientes a los grupos OH de la capa siguiente. Sin embargo, no todos los pares O-OH parecen

<sup>2</sup>LOI: Loss On Ignition. Es una medida de la pérdida y, en ocasiones, ganancia de peso debida al calentamiento a altas temperaturas. Entre los componentes que participan en las pérdidas pueden mencionarse el agua presente como humedad, el agua de cristalización, los carbonatos, los sulfuros y algunos sulfatos. Entre los que participan en las ganancias están los óxidos de hierro.

## INTRODUCCION

participar en enlaces por puente de hidrógeno (Giese y Datta, 1973) (Rouxhet et al., 1977) ya que un tercio de los grupos OH podría tener su eje orientado hacia el plano cristalográfico (001).

Las láminas que componen la caolinita pueden presentar desplazamientos relativos en la dirección del eje y de valor  $nb/3$ , donde  $n$  es un número entero, debido a que los grupos OH apicales se repiten en intervalos  $nb/3$  (Hendricks y Jefferson, 1939).



**Figura 2.4.-** Estructura de la caolinita (Brindley y Robinson, 1946)

A diferencia de las micas, esmectitas y vermiculitas, la lámina de los minerales del grupo del caolín no tiene carga o, de tenerla, ésta es muy baja (baja frecuencia de sustituciones isomorfas), no tiene cationes interlaminares y, por tanto, presenta un tipo de enlace entre láminas diferente. La naturaleza del enlace entre láminas se puso de manifiesto con la determinación de la estructura de los minerales del grupo del caolín (Hendricks, 1939): las tres estructuras presentan apilamiento de láminas de tal modo que los hidroxilos superficiales de una lámina están próximos a los oxígenos

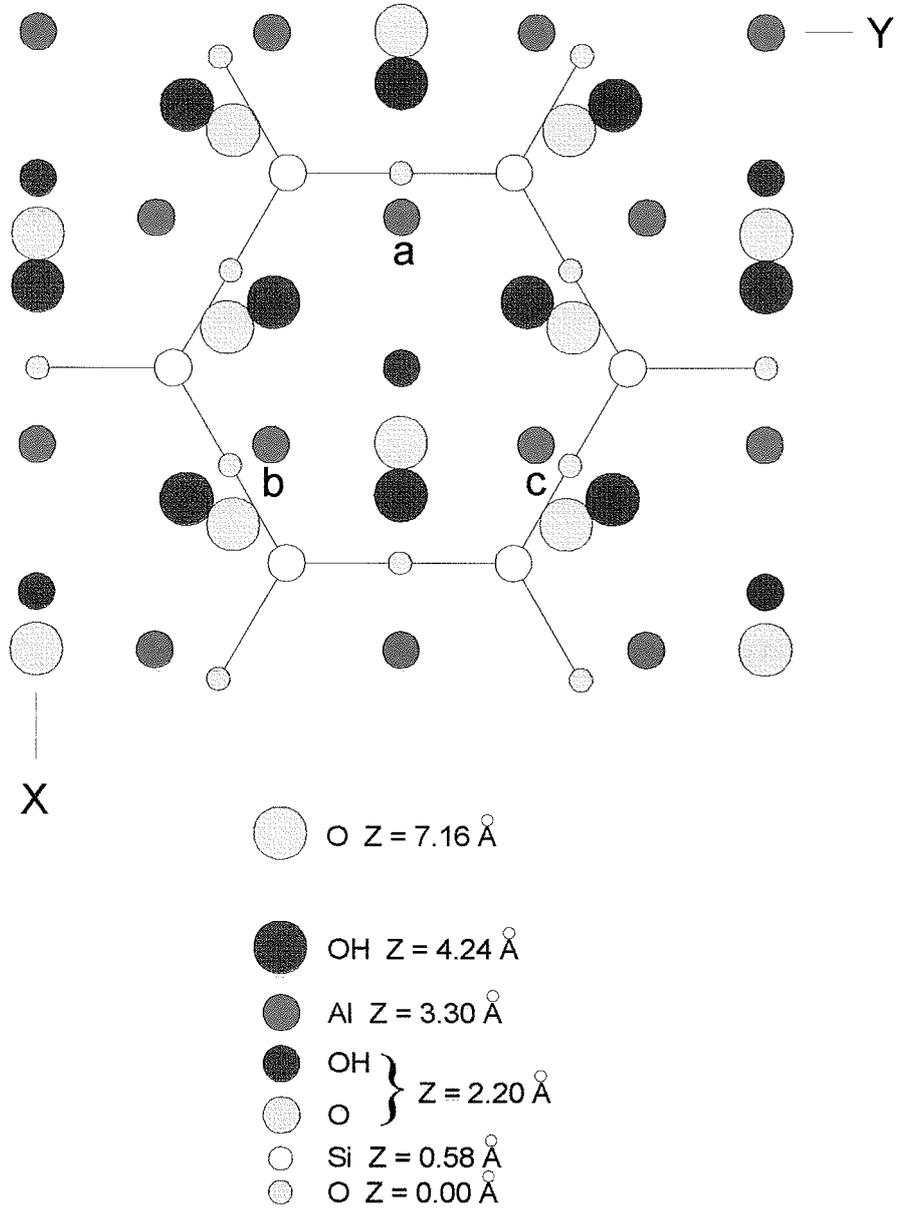
tetraédricos basales de la lámina adyacente. Esta ordenación permite la formación de largos puentes de hidrógeno entre láminas, los cuales se supone que son los responsables de la estabilidad del mineral. El espaciado interlaminar de los minerales del grupo del caolín es muy pequeño y permanece vacío. Su espaciado reticular es fijo y del orden de 7 Å según el plano (001), salvo para la halloysita cuya distancia oscila entre 7,2 y 10 Å por pérdida de agua interlaminar.

Por cada lámina hay dos superficies: la formada por los oxígenos basales de los tetraedros de sílice y una superficies de hidroxilos que forma parte de los octaedros. A estos últimos hidroxilos se les llama hidroxilos superficiales para distinguirlos de los hidroxilos que están en el plano de oxígenos compartidos, denominados hidroxilos interiores (Giese y Datta, 1973). Las vibraciones de valencia de los grupos -OH de la caolinita se traducen en cuatro bandas de absorción en la región del infrarrojo (cuatro tipos distintos de OH) centradas sobre las frecuencias 3655, 3672, 3695  $\text{cm}^{-1}$  (OH externos) y 3620  $\text{cm}^{-1}$  (OH interno). Las vibraciones de deformación del grupo hidroxilo representan el movimiento de los protones con respecto al enlace Al-O, lo que se traduce por la presencia de una banda grande centrada sobre 915  $\text{cm}^{-1}$  acompañada de un pequeño pico hacia 938  $\text{cm}^{-1}$ .

Todo factor que modifique las características energéticas de los puentes de hidrógeno que les unen a otros oxígenos externos de la capa silíceo vecina modificará la frecuencia de vibración. Además si los ángulos del dipolo OH se modifican, el acoplamiento existente puede desaparecer. Estas consideraciones explican la sensibilidad de la intensidad de las bandas IR de los hidroxilos externos y su frecuencia a la cristalinidad de la caolinita y a las impurezas presentes. Otra consecuencia importante que implica la modificación de la orientación de los grupos hidroxilo es la energía de enlace entre las láminas de los minerales de la familia del caolín, que es de naturaleza esencialmente electrostática.

Las bandas A y B son debidas a estiramientos de grupos OH. La banda A esta en el límite superior para tal tipo de vibraciones y debe pertenecer a grupos hidroxilo libres de enlaces de puente de hidrógeno con otros átomos. La banda B está situada muy próxima a la banda A y su desplazamiento es debido a enlaces por puente de hidrógeno. Algunos investigadores han atribuido la banda A a hidroxilos externos, mientras que la banda B la atribuyen a hidroxilos internos (Miller, 1961) (ver estructura del caolín propuesta por Brindley y Robinson, figura 2.4).

INTRODUCCION



**Figura 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)

**Tabla 2.7.-** Bandas características del espectro IR de una caolinita sin calcinar  
(Stubican y Roy, 1961) (Jacobs, 1971) (Farmer, 1974)

DENOMINACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	ASIGNACION
A	3695	Stretching <sup>3</sup> O-H (OH externos)
B	3672	Stretching O-H (OH externos)
	3655	Stretching O-H (OH externos)
	3620	Stretching O-H (OH internos)
	1120	Bending <sup>4</sup> O-H
C	1105	Stretching Si-O
D	1093	Stretching Si-O
E	1029	Stretching Si-O
F	1006	Stretching Si-O
G	938	Bending O-H
H	915	Bending O-H
I	787	Bending Si-O-Al
J	750	Bending Si-O-Al
K	692	Bending Si-O
	540	Bending Si-O-Al
	475	Bending Si-O
	435	Bending Si-O
	350	Bending Si-O

### 2.2.3.- Defectos en la estructura de la caolinita

Comunmente se presentan defectos en la estructura de la caolinita<sup>5</sup>, como consecuencia de las condiciones de formación de la misma, y se ha observado que éstos influyen en sus propiedades (Murray y Lyons, 1956). No es sorprendente, pues, que se hallan realizado numerosos intentos de determinar los tipos de defectos y su abundancia. El hecho de que las desviaciones sobre la fórmula química ideal de la caolinita sean pequeñas hace pensar que el número de sustituciones iónicas en la estructura es pequeño. Trabajos muy detallados han mostrado que: existen diferencias estadísticamente significativas sobre la razón atómica Si/Al ideal de 2 (Jepson y Rowse,

<sup>3</sup> Tensión

<sup>4</sup> Flexión

<sup>5</sup> El análisis químico, las propiedades ópticas y las reacciones debidas al calentamiento fueron, durante mucho tiempo, los principales métodos de estudio. La era moderna del estudio de los minerales del grupo del caolín empezó con Ross y Kerr (1930) y su demostración de que la difracción de rayos X permitía identificar y caracterizar los minerales individuales de una manera inmediata.

## INTRODUCCION

1975), la presencia de hierro (Jepson y Rowse, 1975) (Malden y Meads, 1967) pequeñas cantidades de titanio (Rengasamy, 1976) (Jepson y Rowse, 1975) y potasio (Angel y Hall, 1972) (Malden y Meads, 1967, 1975) presentes en forma de sustituciones en la estructura, como recubrimiento superficial o como inclusiones interfoliare aleatorias de otros filosilicatos (Lee et al., 1975). De todos, la presencia de hierro y titanio y su posible relación con los defectos en la estructura cristalina ha sido lo que ha atraído mayor interés, por lo que se analizará con más detalle en un apartado posterior.

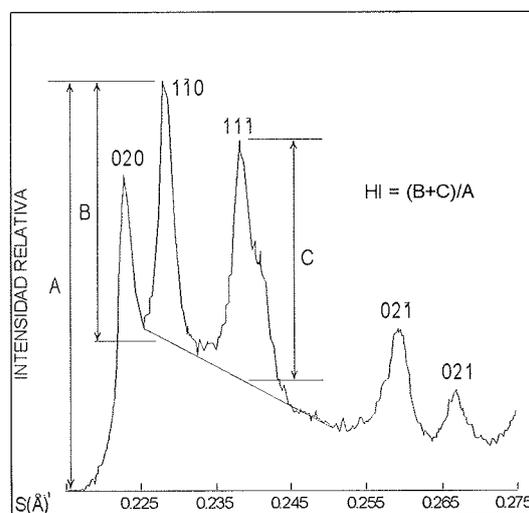
Se ha propuesto la aplicación del término *estructura con defectos* (Strock, 1936) a aquellos cristales que, de algún modo, muestran desviaciones de la estructura teórica. Según este criterio, los defectos pueden clasificarse en: (i) estructuras cristalinas en las que dos o más átomos diferentes ocupan posiciones cristalográficas equivalentes (sustitución isomorfa); (ii) estructuras cristalinas incompletas en las que uno o más grupos de posiciones cristalográficas equivalentes están parcialmente ocupadas, dejando posiciones vacantes en la red.

Ambos tipos de defectos se hallan presentes en la estructura de la caolinita, aunque el segundo es mucho más frecuente que el primero. Las variables químicas que explican los diferentes tipos de defectos se pueden clasificar según el eje cristalográfico al que afectan (Cases et al., 1982):

**Variables químicas que explican los defectos cristalinos en el plano cristalográfico (a,b):** (i) **Hierro y cromo.** Estos dos elementos son los mayores causantes de perturbaciones en el plano cristalino (a,b) Este efecto es especialmente curioso en el caso del cromo, que se encuentra en forma de trazas en la caolinita ( $< 160$  ppm). El cromo está exclusivamente contenido en la caolinita, mientras que el hierro está asociado por igual a la mica y a los óxidos o hidróxidos existentes. El  $Fe^{3+}$  sustituyendo al aluminio en capa octaédrica y/o en forma de  $Fe^{2+}$  (capa trioctaédrica que da lugar a láminas de antigorita Fe en mezcla sólida con la caolinita) y/o ligado a óxidos o hidróxidos interestratificados introduce defectos cristalinos ordenados (rotación  $\pm 2\pi/3$ ) o aleatorios (fallos de apilamiento de traslación) en el plano (a,b) Estos defectos pueden medirse a partir del índice de Hinckley (ver más adelante en este mismo apartado) (para una revisión extensa sobre la influencia del hierro en la estructura de la caolinita puede consultarse el trabajo de Calvert, 1981). (ii) **Potasio.** La relación entre los valores de cristalinidad y cantidad de K son inversas, lo mismo que la relación Fe - K.

*Variables químicas que explican los defectos de apilamiento en el eje c:* (i) **Hierro**. Da cuenta de los defectos de apilamiento de la caolinita según el eje c, y de la disminución del espesor medio del dominio coherente, lo que se traduce por el aumento a media altura de la línea 002. (ii) **Titanio**. Está presente como anatasa fundamentalmente. La existencia de una estrecha relación entre la intensidad del pico 002 de difracción y la cantidad de TiO<sub>2</sub> hace pensar que este producto es el responsable de los fallos de apilamiento según el eje c. (iii) **Burbujas**. Se ha mostrado, por observación al microscopio electrónico, que las caolinitas naturales contienen burbujas, cuyo espaciado es de 10-15 Å mientras que su extensión paralela a las láminas es generalmente de 100-200 Å. El efecto de estas burbujas es el de romper la coherencia interferencial perpendicularmente al plano de la lámina, delimitando así espaciados de coherencia menores que el espaciado entre láminas. La distancia media entre láminas es de unos 7.2 Å, la cuál se ve ligeramente aumentada a causa de las burbujas. Estas burbujas podrían contener cristales de óxido de hierro de dimensiones muy pequeñas.

A fin de intentar englobar tanto los defectos en la estructura como los defectos de apilamiento, se ha definido el término grado de cristalinidad. Los defectos presentes en la caolinita pueden cuantificarse por la medición de los índices de Hinckley, test de Range y test de Range y Weiss. Estos tests están basados todos en las líneas 020,  $\bar{1}\bar{1}0$ ,  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ,  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  y  $02\bar{1}$  de la caolinita y son sensibles a la presencia de defectos en el plano (a,b), aunque también a la presencia de cuarzo ya que una de sus líneas estructurales se intercala entre las líneas  $\bar{1}\bar{1}0$  y  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  de la caolinita (para un estudio comparativo de los métodos de medición de la cristalinidad de una caolinita véase por ejemplo el trabajo de Aparicio, 1996).



**Figura 2.6.-** Método para el cálculo del Índice de Hinckley (HI) (Hinckley, 1963)

El índice de cristalinidad más ampliamente utilizado en caolines es el Índice de Hinckley (Hinckley, 1963). Este índice es la relación de la suma de las alturas de reflexión  $\bar{1}\bar{1}0$  y  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  medidas a partir de la altura de interpicos y la altura del pico  $\bar{1}\bar{1}0$  medida a partir de la banda base general (figura 2.6). La justificación de este

## INTRODUCCION

procedimiento aparentemente algo arbitrario es que, a medida que la cristalinidad disminuye, la proporción de desplazamientos aleatorios entre capas adyacentes  $\pm nb/3$  disminuye, resultando en un descenso de la resolución entre picos vecinos y un aumento de la resolución de la intensidad de difracción entre picos. Al mismo tiempo, un aumento en la frecuencia de los defectos debería disminuir la intensidad absoluta del pico  $1\bar{1}0$ . La combinación algebraica de estas dos estimaciones (intensidad de picos y línea base entre picos) da como resultado un número adimensional que normalmente varía entre 0,2 y 1,5. Cuanto más grande es el valor del índice, mayor es la cristalinidad.

El Índice de Hinckley permite clasificar las caolinitas de acuerdo con sus cambios en el espectro de difracción de rayos X. Recientemente, el desarrollo de programas de ordenador que permiten comparar una estructura cristalina con otras estructuras compiladas del mismo mineral a lo largo del tiempo (Plançon et al., 1988) o bien su espectro de difracción de rayos X, ha aportado nuevas posibilidades en el estudio comparativo de los caolines. Sin embargo, y a efectos prácticos, puede decirse que el empleo de un índice de cristalinidad puede ser suficientemente indicativo de la calidad del caolín que se está analizando.

### 2.2.4.- Caracterización de impurezas presentes en la caolinita: hierro y titanio

Las caolinitas, especialmente las de origen secundario, crecen en medios ricos en hierro y otras impurezas. Estos elementos extraños pueden, en el curso del crecimiento, incorporarse a la capa octaédrica, adsorberse sobre las superficies o precipitar sobre las mismas provocando así los diferentes tipos de defectos, la modificación de la orientación de los grupos hidroxilo, y la detención del crecimiento tridimensional. Se puede establecer una clasificación básica de los diferentes tipos de hierro presentes en un caolín (Marinov et al., 1988): (i) *Hierro estructural*. Incluido en la estructura de la caolinita como sustitución isomorfa (en caolinita o mica). El  $Fe^{3+}$  tiene coordinación octaédrica; (ii) *Hierro no estructural*. Se ha hallado  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en coordinación octaédrica en la corteza amorfa de geles de óxido de hierro. Los minerales de hierro tales como la goethita, lepidocrocita, pirita, hematites, se hallan asociados a la superficie de las partículas de caolinita. La goethita se presenta en forma de agujas clavadas en las partículas de caolinita. La pirita forma cristales de un tamaño excepcionalmente pequeño, alrededor de 1000 Å.

Se han empleado diferentes métodos de investigación de la composición de los caolines y su contenido y tipo de hierro: disolución selectiva en ácidos con control de la razón Fe/Al, espectroscopía Mossbauer, ESR, IR, métodos de microscopía electrónica, XRD etc. observándose que los caolines de origen primario pueden contener cantidades de titanio inferiores al 0,5% en peso (expresado como TiO<sub>2</sub>), mientras que los caolines de origen secundario pueden contener una cantidad mayor que oscila entre el 1,3 y el 3,5% en peso (expresado como TiO<sub>2</sub>) (Maynard et al., 1969). Los minerales de titanio en los caolines de origen secundario han sido identificados principalmente como anatasa, aunque pueden hallarse también pequeñas cantidades de rutilo. Se han detectado también otros minerales como leucoxeno y brucita (Weaver, 1968). Estos minerales se hallan con frecuencia fuertemente contaminados de hierro lo cual les confiere una coloración gris que disminuye la blancura del caolín, por lo que se han desarrollado numerosos métodos para su eliminación.

De un modo paralelo al hierro, el titanio presente en las muestras de caolín se clasifica en dos categorías: (i) *Titanio estructural* presente en forma de sustitución isomorfa dentro de la red cristalina de la caolinita (Mankin y Dodd, 1963) (Weiss y Range, 1966); (ii) *Titanio no estructural*, libre en forma de minerales de TiO<sub>2</sub> (Raman y Jackson, 1965).

El titanio presente en forma de sustitución isomorfa puede distinguirse del presente en forma de óxido mediante un método de disolución selectiva empleando ácido hidrofúorotitanico (Dolcater et al., 1970). Sin embargo, y de un modo general, puede decirse que la localización del titanio en un caolín es difícil de determinar debido a que las partículas de minerales de titanio suelen hallarse finamente dispersadas en partículas cuyo diámetro puede oscilar en el rango 0,1-0,2 μm (Sayin y Jackson, 1975) y pueden incluso formar *pellets* que se unen unos a otros y a las partículas de caolinita. Una de las mayores dificultades a la hora de identificar esta fase consiste en que los picos de difracción de rayos X correspondientes a los óxidos de titanio (e.g. reflexiones 101 para la anatasa y 110 para el rutilo) se solapan con picos más intensos de la caolinita y otros silicatos asociados. En ocasiones, el titanio puede hallarse en forma de geles de óxido de titanio amorfo que recubren las partículas de caolinita, siendo en este caso totalmente indetectables mediante difracción de rayos X. Estos geles acostumbran a aparecer preferentemente en caolines de origen secundario como consecuencia de reacciones sufridas durante los procesos de transformación que suelen sufrir estos caolines.

### 2.3.- TRATAMIENTOS TERMICOS DEL CAOLIN

El caolín se somete con frecuencia a procesos de diversa índole que tienen como finalidad lograr un material más reactivo. Se conoce que el metacaolín que se forma es, con diferencia, más reactivo que el caolín de partida reaccionando más fácilmente tanto con ácidos como con bases (Murat et al., 1990). De entre los diferentes procesos descritos en la literatura cabe mencionar dos por su mayor uso: (i) activación mecánica y (ii) activación térmica. Ambos cursan mediante deshidroxilación y pérdida de cristalinidad de la caolinita y, aunque cada uno tiene ciertas particularidades, el segundo es el más empleado con diferencia por un gran número de ventajas entre las que cabe destacar el tiempo necesario para lograr la activación.

El proceso de activación mecánica se lleva a cabo en molinos y da lugar a la formación de un producto activo, debido probablemente a un proceso de deshidroxilación inducido por la energía mecánica aportada (Klevtsov et al., 1988). El proceso de activación mecánica consta de dos etapas: (i) Desordenamiento estructural de los cristales laminares y (ii) Formación de agregados moleculares densos a partir de partículas pequeñas. La activación mecánica de la caolinita da lugar primero a la rotura de los cristales laminares y a un desplazamiento y giro de las capas. Las partículas pequeñas y los fragmentos se reúnen luego en agregados moleculares densos. Sin embargo, la activación mecánica no produce un cambio sustancial en la superficie específica del caolín (Kletsov et al., 1988). Para una amplia revisión de este método de activación puede consultarse, por ejemplo, el trabajo de Ruiz (1988).

El proceso de activación térmica se efectúa en hornos continuos o por cargas y puede llevarse a cabo según dos modalidades que varían en la manera en que la materia prima se pone en contacto con la fuente de calor. Según este criterio, se pueden distinguir: (i) *Proceso súbito o flash*. El caolín se introduce en un horno que se halla previamente a la temperatura de régimen. Generalmente se emplean tiempos de residencia muy cortos (algunos segundos) y temperaturas muy altas, que pueden alcanzar varios miles de grados centígrados. (ii) *Proceso progresivo*. El caolín se introduce en un horno a temperatura ambiente y se calienta progresivamente hasta alcanzar la temperatura de régimen.

### 2.3.1.- Deshidroxilación. Definición y características

A partir de una temperatura de 500 °C y continuando, en algunos casos, hasta 900 °C las arcillas pierden grupos OH en forma de agua, proceso conocido con el nombre de deshidroxilación<sup>1</sup>. La temperatura y velocidad con que se pierden los grupos hidroxilo depende de la naturaleza de la arcilla y de su tamaño de partícula: la reducción del tamaño de partícula, especialmente cuando viene acompañado de baja cristalinidad, tiende también a reducir el intervalo de temperaturas. En general, la caolinita y la halloysita empiezan a perder sus hidroxilos en el intervalo 450 - 600 °C. La pérdida de hidroxilos en minerales arcillosos de tres capas (como la illita) varía ampliamente con su estructura y composición, pero es generalmente más lento y gradual que en el caso de la caolinita y la halloysita (Kirk-Othmer, 1991).

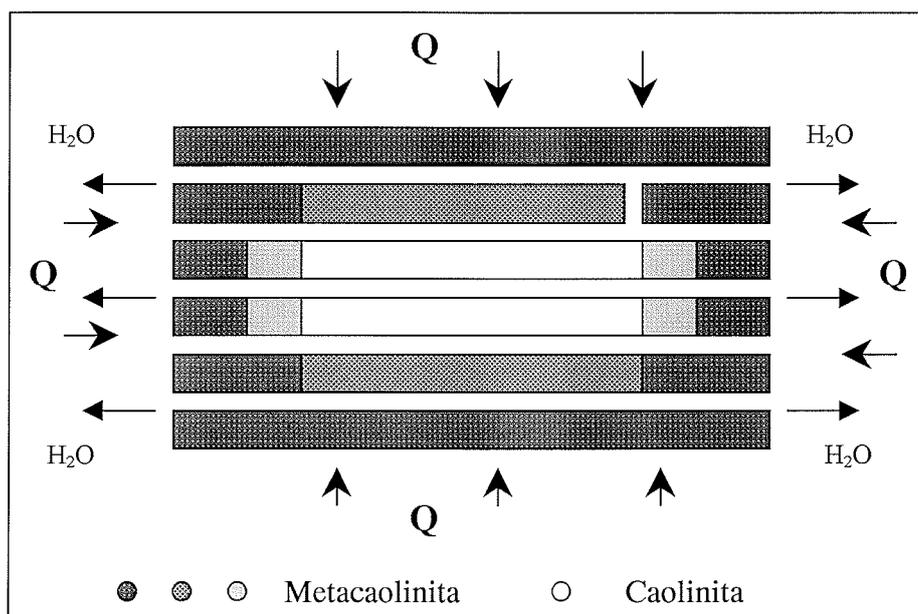
El proceso de deshidroxilación de una arcilla viene usualmente acompañado de una modificación en la estructura, pero no por su completa destrucción. En los minerales de tres capas, este fenómeno no va acompañado de una contracción del mineral, mientras que en la caolinita y la halloysita la pérdida de hidroxilos sí produce una contracción que continúa hasta el intervalo de vitrificación. En el intervalo de temperaturas 800 - 950 °C la estructura del mineral de arcilla se destruye y se produce una contracción aún mayor como consecuencia de variaciones en la forma y el tamaño de las partículas, su grado de cristalinidad y, en el caso de minerales arcillosos de tres capas, variaciones en la composición. A temperaturas superiores a 900 °C se desarrollan nuevas fases cristalinas en todas las arcillas excepto en aquellas que contienen una gran proporción de hierro, metales alcalinos o alcalino térreos, en cuyo caso puede haber un proceso de fusión posterior a la pérdida de estructura sin que llegue a presenciarse fase cristalina alguna. Con frecuencia se presentan nuevas fases cristalinas de alta temperatura que se desarrollan secuencialmente a medida que el mineral se calienta a temperaturas sucesivamente mayores. Las fases iniciales de alta temperatura suelen estar relacionadas con la estructura original de la arcilla, mientras que las fases finales están más relacionadas con su composición. Este proceso concluye con la fusión del mineral que, en el caso de la caolinita, tiene lugar en el intervalo 1650 - 1775 °C (Lemaitre et al., 1982).

El proceso de deshidroxilación de la caolinita conduce a un producto de estructura amorfa que habitualmente se denomina metacaolín ó metacaolinita. Se cree

---

<sup>1</sup> En ocasiones se emplea el sinónimo *calcinación*, haciendo referencia al proceso de deshidroxilación.

## INTRODUCCION



**Figura 2.7.-** Eliminación de moléculas de agua de la estructura de la caolinita durante el proceso de deshidroxilación (Stoch, 1984)

que el metacaolín es una fase *defectuosa* en la que se mantienen las capas de tetraedros de sílice de la arcilla original junto a unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4$  derivadas de la capa octaédrica original (Brindley y Nakahira, 1959). Como se ha adelantado ya, pueden distinguirse diferentes etapas dentro del proceso de deshidroxilación:

**$T = 500-900 \text{ }^\circ\text{C}$ .** Deshidroxilación propiamente dicha, es decir, eliminación de agua de cristalización acompañada de una desaparición progresiva de la cristalinidad. El producto obtenido es una metafase amorfa que guarda un cierto grado de organización bidimensional en los planos a y b de la estructura inicial.

**$T = 900-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .** Etapa de transición, en el curso de la cual la metafase amorfa se reorganiza tal como indica la aparición de líneas de difracción en el espectro de difracción de rayos X características de una fase cúbica de tipo espinela, así como un pico exotérmico observado por DTA.

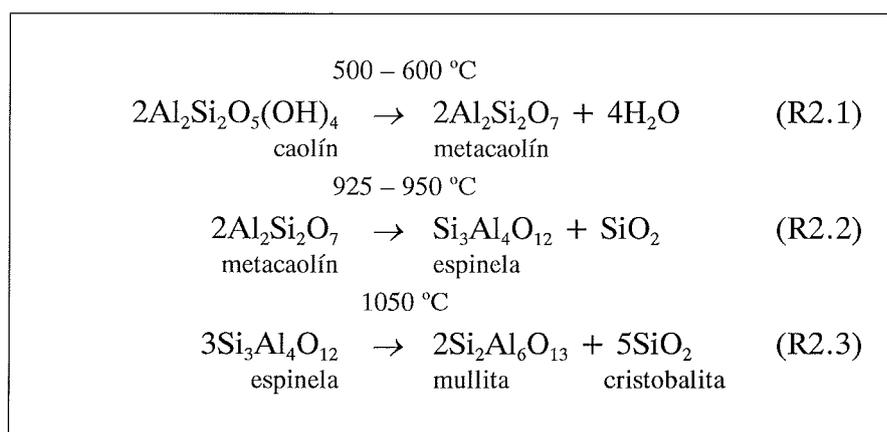
**$T > 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .** Etapa de recristalización en el curso de la cual las fases transitorias se transforman en fases bien cristalizadas y estables a alta temperatura, es decir, mullita y cristobalita.

Por debajo de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  el proceso de deshidroxilación es reversible implicando pocas transformaciones, principalmente deformaciones pequeñas de las capas

## TRATAMIENTOS TERMICOS DEL CAOLIN

octaédricas. Por encima de esta temperatura la caolinita sufre un cambio irreversible que involucra la pérdida de grupos OH<sup>-</sup> estructurales, lo cual se refleja por un pico endotérmico en la curva DTA (Glass, 1954). En la literatura se ha descrito un proceso que, aunque bastante lento, permitiría la rehidratación de la metacaolinita para dar lugar de nuevo a caolinita pero que no se describirá en este trabajo por la poca relevancia que tiene frente al proceso inverso, el de deshidroxilación (véase, por ejemplo, el trabajo de Rocha y Klinowski, 1991).

**Tabla 2.8.-** Reacciones del caolín por acción del calor (Brindley y Nakahira, 1959)



La determinación precisa de la estructura de la metacaolinita ha sido llevada a cabo por un gran número de técnicas (véanse los trabajos de Otero-Arean et al. (1982), Brown et al. (1985), Komarneni et al. (1985), MacKenzie et al. (1985), Watanabe et al. (1987), sobre resonancia magnética nuclear; Iway et al. (1971) y Leonard (1977) sobre difracción de rayos X). Los resultados obtenidos por RMN permiten observar claramente que la transformación de caolinita en metacaolinita es un proceso por etapas en el que tiene lugar la completa eliminación del agua de constitución de las capas octaédricas. El agua es eliminada desde los extremos de la capa hacia el interior (figura 2.7), en paralelo al eje (001) y no por crecimiento de núcleos distribuidos al azar (Otero-Arean et al., 1982). El aluminio hexacoordinado se va transformando gradualmente en aluminio tetraordinado, y la superficie interna de la partícula es cada vez más accesible a medida que el proceso de deshidroxilación transcurre, motivo por el cual la caolinita aumenta su reactividad.

La transformación de la caolinita en metacaolinita es un proceso en el que desaparecen todas las líneas de reflexión del espectro de difracción de rayos X, aunque se sabe por otras técnicas que persiste un cierto grado de orden en las direcciones de los ejes a y b pero desaparece en la dirección del eje c (figuras 2.4 y 2.5) (Brindley y

## INTRODUCCION

Nakahira, 1959). El colapso de la estructura hace disminuir el valor del parámetro  $c$  hasta aproximadamente  $6.3 \text{ \AA}$  aunque éste no puede ser medido con precisión ya que ha desaparecido el apilamiento regular de las capas. La capa octaédrica sufre una transformación más importante, por rotura de los enlaces entre capas y deshidroxilación, lo cual provoca el cambio en el número de coordinación del aluminio, que pasa de seis a cuatro. Puede observarse todavía un cierto grado de organización en las capas de sílice, que mantienen su estructura (Roy y Francis, 1955) (Stubican, 1959).

La espectroscopía de absorción IR es particularmente sensible al desorden a corta distancia en los sólidos. En el caso de la desorganización de un sistema cristalino asociado a una transición del tipo *crystal*  $\rightarrow$  *material amorfo* se observa en general un aumento progresivo de la difusión de cada banda del espectro IR y también una disminución de la densidad óptica (Farmer, 1974). En el espectro IR, el proceso de deshidroxilación del caolín se plasma en la desaparición de las bandas en la región de  $3600 \text{ cm}^{-1}$  por encima de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , la reducción del número total de bandas y el ensanchamiento de cada banda individual. La banda de  $540 \text{ cm}^{-1}$  decrece al aumentar la temperatura y alcanza un valor mínimo en torno a los  $750\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Rocha y Klinowski, 1990) sufriendo al mismo tiempo un desplazamiento hacia  $560 \text{ cm}^{-1}$ . Por encima de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  dicha banda se hace cada vez más intensa. El proceso de deshidroxilación también da lugar a la aparición de una banda ancha en torno a los  $810 \text{ cm}^{-1}$ , atribuible al *stretching*<sup>2</sup> del enlace Si-O y Al-O tetracoordinado (Bachiorrini y Murat, 1986) que oculta las tres bandas puntiagudas en la región  $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ . También es típica de la metacaolinita la formación de un hombro hacia los  $665 \text{ cm}^{-1}$  que desaparece por encima de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, aparece una banda muy ancha entre  $1000$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  debido a *stretching* del enlace Si-O. En torno a los  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  aparecen dos bandas débiles hacia  $735$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$  que se asignan convencionalmente a mullita y/o  $\gamma$ -alúmina (Percival et al., 1974). Por los datos que se obtienen mediante esta técnica, puede decirse que el grado de desorden de la metacaolinita alcanza un valor máximo en torno a los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , volviendo éste a disminuir a medida que aumenta la temperatura (Bachiorrini y Murat, 1986).

El proceso de deshidroxilación depende también de la presión. Los estudios realizados al respecto no son exhaustivos, pero permiten obtener una idea acerca del comportamiento de la caolinita en condiciones de presión diferentes de la atmosférica.

---

<sup>2</sup>Tensión (ver nota al pie de la tabla 2.7)

Las experiencias de DTA a presión elevada muestran que la temperatura a la que se inicia el proceso de deshidroxilación de la caolinita aumenta con la presión (525 °C a 1 bar y 627 °C a 30,5 bar, aunque un aumento mayor de la presión ya sólo aumenta lentamente la temperatura de deshidroxilación: 670 °C a 5270 bar) (Yeskis et al., 1985). Sin embargo, otros autores presentan resultados algo discordantes: Weber y Roy (1965) encontraron que la temperatura de deshidroxilación aumentaba al aumentar la presión a unos 40 bar. A presiones mayores, sin embargo, la deshidroxilación tendría lugar a temperaturas menores. Al parecer, por encima de 27,6 bar algún mecanismo, presumiblemente el efecto catalítico del agua, facilita una reorganización estructural a temperaturas mucho menores. Bajo condiciones de presión total igual a la presión de vapor de agua, la deshidroxilación tiene lugar a 650 °C y 46,5 bar, y a 520 °C a 1088 bar después de lo cual pasa a 571 °C para 5716 bar. Parece, no obstante, que estos resultados podrían justificarse postulando la presencia de una fase pseudo-líquida, que presenta una solubilidad dependiente de la presión de vapor de agua y que la dependencia P-T en las reacciones de deshidroxilación de la caolinita se explicaría mejor suponiendo que se trata de reacciones en equilibrio metaestable en torno a un punto invariante a 625 °C y 25 bar y un punto singular a 640 °C y 40 bar (Yeskis et al., 1985).

### **2.3.2.- Efecto del proceso de deshidroxilación sobre las características texturales de la caolinita**

Las características texturales de los caolines tratados térmicamente han sido ampliamente descritas en la literatura. La forma de las partículas de caolinita se mantiene durante el proceso de calcinación y lo mismo puede decirse del porcentaje de superficie imputable a las caras laterales, el cual permanece inalterado. La superficie de la partícula de caolinita consta, sin embargo, de dos zonas diferenciables desde un punto de vista energético: las caras basales (constituídas por grupos hidroxilo y oxígenos) son superficies menos energéticas de cara a la adsorción, y las caras laterales (constituídas por átomos metálicos que presentan una coordinación incompleta y por cationes sodio intercambiables). La recristalización para dar una espinela de silicio y aluminio da lugar a un proceso de sinterización que conlleva la reducción de la superficie específica y que reduce también la diferencia de energía que se daba antes entre caras laterales y basales. Las partículas cambian en cierta proporción su forma para pasar a ser algo más redondeadas. El tamaño medio de partícula crece como consecuencia del proceso de sinterización (Drzal, 1974).

## INTRODUCCION

La superficie específica, así como la forma y tamaño de poros, están directamente relacionadas con la evolución textural que sufren las partículas de caolín durante el proceso de calcinación. Este proceso cursa mediante un aumento transitorio del volumen, y disminución de la densidad, debido a la segregación de fases en la etapa de inicio de formación de mullita. Mientras que la superficie específica disminuye levemente en el intervalo final de temperaturas (900 °C) la constante C de la teoría de BET presenta un máximo, hecho que se explica por la aparición de posiciones transitoriamente más energéticas originadas por la eliminación de los hidroxilos residuales de la metacaolinita (Murat et al., 1993). El primer paso de la transición, que da lugar a la segregación de fases amorfas (incluyendo sílice) y formación de  $\gamma$ -alúmina o mullita dependiendo de la cristalinidad de la caolinita inicial, se halla asociado con un aumento característico del volumen de poros y sobre todo con el aumento de la constante C de la teoría BET. Esto puede ser interpretado en términos de aparición de puntos con mayor nivel energético o bien como un aumento de la entropía de adsorción en las superficies sólidas segregadas transitoriamente. La constante C de la teoría de BET y el volumen máximo de poros presentan un valor máximo justo en el momento de la manifestación del efecto exotérmico principal, es decir, en el momento de la segregación de fases amorfas (sílice) y de la aparición de  $\gamma$ -alúmina. Esta evolución textural, puede ser interpretada de dos maneras: **(i) El fenómeno de crecimiento transitorio del volumen acumulado de poros** puede estar ligado al hinchamiento del sólido asociado a la segregación de la sílice amorfa. Este fenómeno conduce a una disminución transitoria de la densidad, que corresponde a un aumento del volumen del sólido como testifica la detención del proceso de contracción en el intervalo 960-1075 °C que se observa en las curvas dilatométricas del caolín. **(ii) El aumento sostenido de la constante C de la teoría BET** puede estar asociado a la formación transitoria de superficies que presentan puntos de adsorción más energéticos, fenómeno que puede resultar de la eliminación de grupos hidroxilo residuales de la metacaolinita (Murat et al., 1993).

### 2.3.3.- Cinética de la deshidroxilación

La deshidroxilación de la caolinita es un proceso cuya velocidad depende de su estructura original, tamaño de partícula, densidad, presión de vapor de H<sub>2</sub>O y otras condiciones experimentales (Redfern, 1987). La transformación puede ser representada de un modo simple mediante la ecuación (R2.1) de la tabla 2.8. La deshidroxilación de la caolinita es un proceso controlado por la difusión para fracciones reaccionadas de

TRATAMIENTOS TERMICOS DEL CAOLIN

hasta 0,6 (Criado et al. 1984). La ecuación cinética se puede establecer de un modo general como:

$$\frac{d\alpha_{des}}{dt} = kf(\alpha_{des}) \tag{2.1}$$

ecuación que, por separación de variables, conduce a:  $g(\alpha_{des})=kt$  donde  $\alpha_{des}$  es la fracción que ha reaccionado en un tiempo t (la cual se obtiene dividiendo la masa de agua eliminada por la pérdida máxima de agua), k es la constante de velocidad del proceso y  $f(\alpha_{des})$  y  $g(\alpha_{des})$  son funciones dependientes del mecanismo de reacción (Redfern, 1987). Sin embargo, y dado que las reacciones que involucran la formación de nuevas fases en un producto y el avance del borde o frontera de una fase presentan comportamientos cinéticos complejos, se hace necesario acudir a soluciones empíricas de la ecuación de velocidad. Las cinéticas isotérmicas de una amplia variedad de reacciones puede ser descritas por la ecuación empírica:

$$\frac{d\alpha_{des}}{dt} = k^m t^{(m-1)} (1 - \alpha_{des}) \tag{2.2}$$

Suponiendo que k y m son independientes de  $\alpha_{des}$  la ecuación integrada es:

$$\alpha_{des} = 1 - \exp\{-kt\}^m \tag{2.3}$$

La ecuación anterior se conoce con el nombre de ecuación de Johnson-Mehl o ecuación de Avrami y es de aplicación general para las cinéticas de las reacciones en estado sólido (Hancock y Sharp, 1972).

**Tabla 2.9.-** Valores de m para diferentes temperaturas (Hancock y Sharp, 1972)

Temperatura (K)	m	r <sup>2</sup>
734	0,6	0,9993
756	0,7	0,9969
776	0,7	0,9999
803	1,0	0,9802
890	1,5	0,9782

## INTRODUCCION

La dependencia de la cte. cinética con la temperatura puede ser definida mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

La energía de activación es baja al inicio de la reacción ( $\alpha_{des} < 0,1$ ) y su valor es aproximadamente 222 kJ/mol (Redfern, 1987) y aumenta con la temperatura y con la presión de vapor de H<sub>2</sub>O (Hancock y Sharp, 1972).

Para el proceso de deshidroxilación se han postulado mecanismos en dos etapas respecto de la liberación de los grupos hidroxilo que explican el hecho puesto de manifiesto en algunos estudios realizados por RMN que revelan que alrededor de un 10% de estos grupos persisten al final de la reacción y son difíciles de eliminar por deshidroxilación (MacKenzie et al., 1985). Se ha ligado la presencia de estos hidroxilos residuales al inicio de la reacción de transformación de metacaolín en mullita y espinela que tiene lugar a temperaturas superiores.

Se ha observado que el proceso controlado por difusión predomina por debajo de 500 °C pero el mecanismo de reacción cambia a temperaturas superiores, lo que se explica por el aumento de la velocidad de reacción que hace que otros procesos más lentos pasen a ser los controlantes de la reacción.

Otro mecanismo, que explica adecuadamente la variación de la energía de activación, es el descrito por Horvath y Kranz (1980) en el cual la reacción avanza desde los extremos de las partículas hacia adentro en paralelo al plano (001) Al principio de la reacción la energía de activación es baja porque los grupos -OH en los extremos de las placas pueden liberarse sin necesidad de difundirse a través de la partícula. Esto explica que una talla de partícula menor implique una energía de activación menor por el mismo motivo.

### **2.3.4.- Formación de nuevas fases cristalinas**

Como se ha indicado anteriormente, a temperaturas del orden de 1000 °C se inicia la formación de nuevas fases cristalinas en la caolinita, proceso para el que probablemente puede describirse más de un mecanismo posible. Se ha propuesto que la transformación de la metacaolinita en mullita sucede a través de dos rutas paralelas: la

primera implica una completa segregación de la sílice y alúmina mal cristalizadas, formándose la mullita por encima de 1000 °C por recombinación de las fases segregadas; la segunda implica la transformación en mullita sin segregación (Lemaitre et al., 1982).

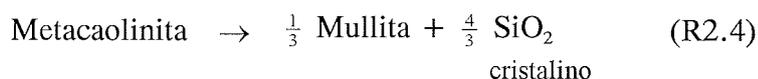
(i) **Reacción con segregación.** Se supone que la metacaolinita se descompone completamente en  $\gamma$ -alúmina y en sílice amorfa. Estas fases se recombinan a más alta temperatura para dar lugar a mullita. La sílice excedentaria se transforma en cristobalita. Algunos autores defienden la formación de la mullita en dos etapas, una formación primaria directamente a partir del metacaolín y una formación secundaria por recombinación de alúmina y sílice (Richardson, 1951).

(ii) **Transformación directa.** La justificación de la formación directa de mullita por reorganización de la metacaolinita se basa en el pico exotérmico observado a 980 °C por DTA. La hipótesis más interesante consiste en un modelo de transformación continua, en el cual la metacaolinita se transforma directamente en una espinela Si-Al mal cristalizada y después en mullita, con expulsión progresiva del exceso de sílice. El efecto exotérmico que aparece a 980 °C se atribuye a fenómenos diferentes: recristalización de la  $\gamma$ -alúmina, nucleación de la mullita, formación de un espinela Si-Al, recristalización de la sílice amorfa en cuarzo a alta temperatura o liberación de energía debido al desmembramiento de la estructura de la metacaolinita. La transformación continua puede no presentarse, en ciertos casos, debido a factores tales como presencia de impurezas o defectos cristalográficos (Brindley y Nakahira, 1959).

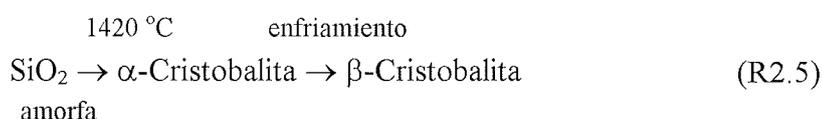
Se supone que la brusca reacción exotérmica que acompaña la destrucción de la estructura de la metacaolinita va acompañada de un desplazamiento de enlaces, de unidades octaédricas que comparten caras hacia unidades que comparten aristas, transformación que tiene lugar más rápidamente en caolinitas bien ordenadas. En muestras poco ordenadas, al calentar a 900 °C, la segregación de alúmina y sílice es mayor, hasta tal punto que no es posible la formación directa de mullita. Sólo se dan cristalizaciones separadas de fases segregadas, e.g. SiO<sub>2</sub> a cristobalita. Diferentes autores describen la descomposición de la metacaolinita (véase por ejemplo Chakravorty, 1993), seguida de la eliminación de las últimas trazas de grupos -OH. Durante este período, se separa hasta un 35-37% en peso de SiO<sub>2</sub> amorfo y se forma una masa de aluminosilicato amorfo. Esta cristaliza parcialmente para dar un 20-25% en peso de una espinela Si-Al (mullita cúbica) que se corresponde bien con la aparición de un pico exotérmico a 980 °C en el DTA. Una porción de la fase de aluminosilicato

## INTRODUCCION

también cristaliza para dar un 4-6% en peso de mullita ortorrómbica, con la formación de un pequeño pico exotérmico.



La espinela Si-Al (mullita cúbica) se transforma en mullita ortorrómbica a 1250 °C lo cual se refleja en un pico exotérmico en el DTA. La nucleación de mullita ortorrómbica a partir de aluminosilicato amorfo tiene lugar por encima del rango de temperaturas de 1100-1400 °C y alcanza una extensión del 30-40% en peso después de la cristalización de los dos polimorfos de la mullita en la primera región exotérmica de la transformación de la metacaolinita. El DTA muestra un pico exotérmico a 1330 °C y otro en el rango de temperaturas de 1410-1440 °C correspondiente a la cristalización de β-cristobalita (20-21% en peso).



**Tabla 2.10.-** Mecanismos de formación de la mullita (Lemaitre et al., 1982)

(A)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\rightarrow$	$(1-3y) \frac{6}{32} (\text{Si}_8\text{Al}_{10,67}\text{O}_{32})$	$+$	$y(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$+$	$(1+5y) \frac{1}{2} \text{SiO}_2$
			espinela mixta		mullita		amorfa
(B)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\rightarrow$	$(1-3y)\text{Al}_2\text{O}_3$	$+$	$y(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$+$	$(2-2y)\text{SiO}_2$
			γ-alúmina		mullita		amorfa
(C)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\rightarrow$	$x\text{Al}_2\text{O}_3$	$+$	$y(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	$+$	$((1-x-3y)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2y)\text{SiO}_2)$
			γ-alúmina		mullita		amorfa

A fin de explicar este proceso, se han descrito diferentes mecanismos de reacción (tabla 2.10). El camino A debe dar un producto de reacción cuya densidad varía entre 3,20 (nada de mullita formada) y 2,73 (transformación completa en mullita). Estas densidades serían aún más elevadas si la sílice libre estuviese cristalizada. Los valores realmente observados para la caolinita calcinada a 800 °C durante tiempo corto y 900 °C durante un tiempo corto y otro largo (5 horas) son

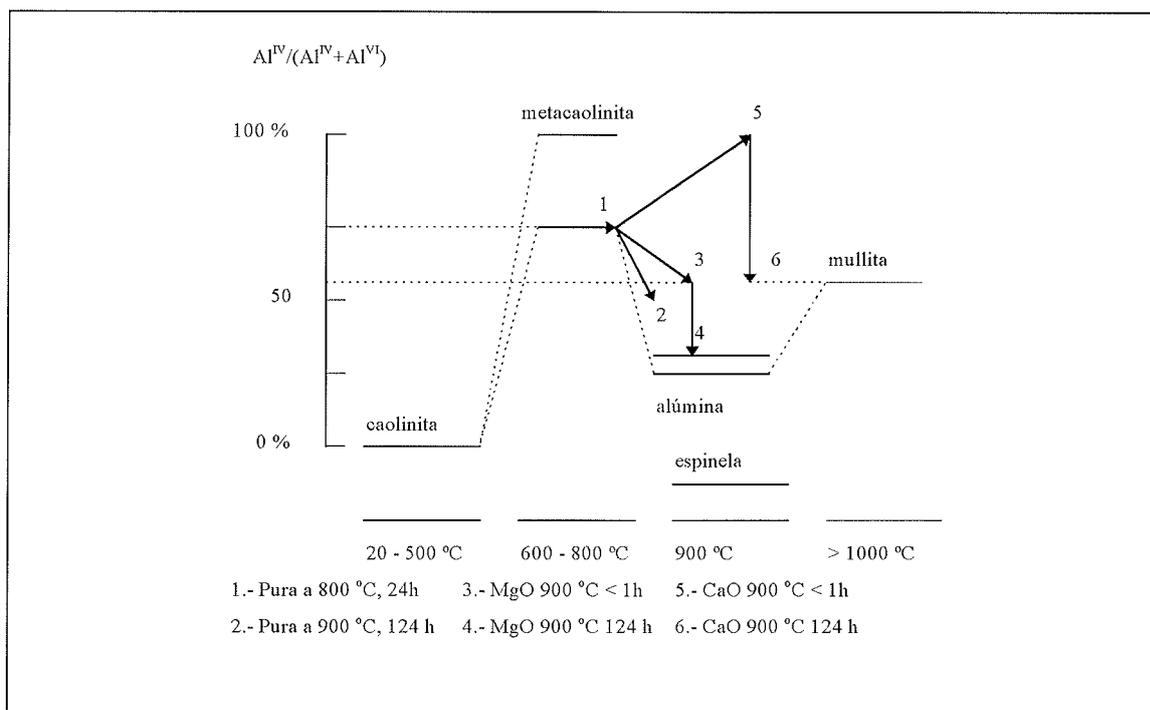
respectivamente 2,67 2,56 y 2,70. Estos datos son incompatibles con la hipótesis de formación de una espinela mixta Si-Al. La densidad de los productos de reacción obtenidos por los caminos B y C dependen del estado de avance de la reacción. Los resultados sugieren que la única hipótesis aceptable es el camino C. La conclusión es, pues, que la calcinación de la metacaolinita conduce a la formación de una importante cantidad de fase amorfa,  $\gamma$ -alúmina y mullita.

Se ha descrito que pequeñas cantidades de impurezas (óxidos metálicos), denominadas comunmente agentes mineralizantes, pueden tener un efecto marcado sobre la formación de mullita a partir de caolinita. Por ejemplo, los óxidos alcalinos o alcalino-térreos, de hierro o de titanio tienen un efecto positivo sobre la formación de mullita aumentando la eficacia de estos aditivos al mismo tiempo que lo hace su razón [radio iónico]/[carga]. En general, el efecto de la adición de cantidades bajas de agentes mineralizantes específicos es el de promover la aparición de ciertas fases particulares. A partir del estudio realizado por Lemaitre et al. (1975) es posible clasificar los agentes mineralizantes en tres categorías dependiendo de su selectividad respecto a la formación de nuevas fases a 900 °C:

- Agentes mineralizantes sin selectividad definida:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .
- Agentes mineralizantes que promueven la formación de una fase del tipo espinela:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ .
- Agentes mineralizantes que promueven la formación de mullita:  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ .

El  $\text{MgO}$  promueve el mecanismo de segregación y la formación de  $\gamma$ -alúmina, mientras que el  $\text{CaO}$  promueve la transformación directa en mullita (figura 2.8). La cristalinidad de la caolinita de partida influye en la secuencia de reacción (Bulens y Delmon, 1977). El mecanismo (A) de formación directa de mullita tiene lugar rápidamente a 900 °C en las caolinitas bien ordenadas, pero no en muestras desordenadas, incluso después de calentarlas con  $\text{CaO}$ . Por otra parte, el mecanismo (B) puede ser provocado en todas las caolinitas, ordenadas o no, utilizando  $\text{MgO}$  como agente mineralizante. Cuando el camino de reacción indirecto (B) tiene lugar, se observa en el diagrama DTA un segundo pico exotérmico alrededor de 1200 °C indicando la formación de mullita secundaria por recombinación de las fases de sílice y alúmina segregadas. Este efecto tiene lugar en caolinitas poco ordenadas incluso en presencia de  $\text{CaO}$ , promotor del mecanismo (A), indicando que el mecanismo (B) es el más probable en caolinitas muy desordenadas. La cristalización de la mullita se manifiesta a más baja temperatura en el caolín bien cristalizado ya que las fases amorfas

## INTRODUCCION



**Figura 2.8.-** Evolución de la coordinación del Al en función de la temperatura, tiempo de calcinación y agente mineralizante empleado (Lemaitre et al., 1982)

y la  $\gamma$ -alúmina presentan un dominio mayor de estabilidad en el caolín mal cristalizado. Esto significa que la estructura de una metacaolinita obtenida a partir de una caolinita desordenada tiene una energía excedentaria más elevada y da lugar más fácilmente al fenómeno de segregación.

### 2.4.- ACCION DE LOS ACIDOS INORGANICOS SOBRE EL CAOLIN

La acción de los ácidos sobre una estructura compuesta por silicio y aluminio, como es el caso del caolín, tiene un efecto de disolución selectiva de los átomos de aluminio presentes. Este fenómeno, de naturaleza compleja, tiene lugar en tanto la estructura silícea remanente permite el paso de protones a través de los canales dejados por la marcha de los átomos de aluminio. Una vez la extracción de aluminio alcanza cotas elevadas, la estructura silícea empieza a desmembrarse, dando como resultado un material más compacto, susceptible a su vez de empezar un *nuevo* proceso de reacción. La acción que ejerce el ácido depende de la naturaleza del mismo, lo que determina las características de la reacción entre éste y el caolín.

### 2.4.1.- Características generales de la acción de los ácidos sobre estructuras silíceas

La acción de los ácidos sobre un silicato produce uno de los siguientes efectos:  
**(i) Destrucción completa de la estructura del silicato** con disolución de cationes y sílice (puede llegar a formarse un gel de sílice debido a la rápida polimerización de la sílice en disoluciones acuosas) **(ii) Descomposición parcial de la estructura del silicato** que conduce a la disolución de cationes dejando un residuo silíceo ó **(iii) Ningún tipo de reacción**. Del efecto que tenga lugar dependerá estrechamente la cinética del proceso.

De un modo general, los procesos de disolución de un silicato en medio ácido pueden diferenciarse según sea esta congruente o incongruente:

**(i) Disolución congruente.** Se denomina disolución congruente a aquella en la cual se obtiene una relación de Al y Si en disolución que guarda proporciones estequiométricas con las relaciones de los mismos elementos presentes en el aluminosilicato atacado.

**(ii) Disolución incongruente.** Sucede cuando la velocidad de disolución de diferentes especies presentes en el aluminosilicato no se da en una proporción estequiométrica debido, entre otras causas, a una velocidad de disolución diferente. En ocasiones se observa además como alguna de las especies se recombina una vez en disolución, disminuyendo su concentración (Chin y Mills, 1991).

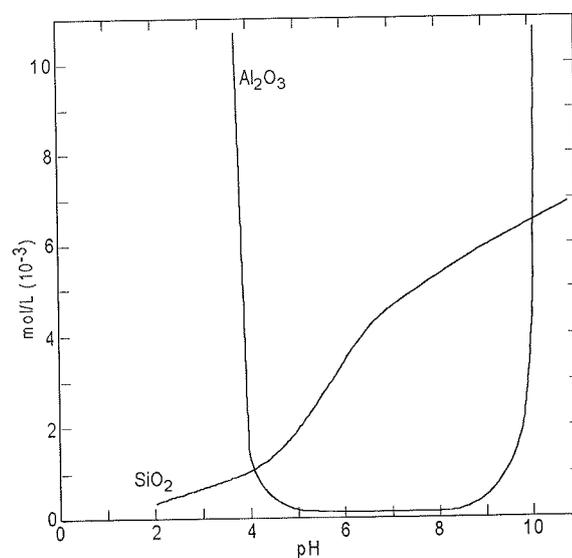


Figura 2.9.- Solubilidad de Si y Al en función del pH (Mason, 1952)

## INTRODUCCION

A fin de que la sílice se halle presente en solución, ésta debe hallarse presente en el mineral en forma de unidades de bajo peso molecular o dichas unidades deben poder descomponerse en otras menores por acción del ácido (Murata, 1943). Cadenas de hasta  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$  pueden pasar a la disolución intactas. Sin embargo, y a causa de la fuerza de los enlaces Si-O, los silicatos de cadena infinita no pueden romperse en unidades menores y dejan por consiguiente un residuo silíceo después del ataque. Existen, no obstante, múltiples factores adicionales que influyen sobre la fuerza de estos enlaces. Entre otros, cabe citar los siguientes relacionados con las características del silicato:

- Factores estructurales
- Naturaleza del catión metálico
- Sustitución isomorfa
- Otros factores (mineralogía, textura, etc.)
- Temperatura de calcinación

**Influencia de factores estructurales.** La estructura del silicato es un factor importante en la disolución de éste en medio ácido, ya que determina la accesibilidad del ácido al catión metálico. Los silicatos laminares, caso del caolín, son generalmente más resistentes a la descomposición en medio ácido que los silicatos de estructura tridimensional. Dentro de los silicatos laminares, los de tipo 2:1 son más resistentes que los de tipo 1:1. Este efecto puede atribuirse a que los cationes interlaminares están más compactados en los silicatos laminares de tipo 2:1 (Mase, 1961).

**Influencia de la naturaleza del catión metálico.** Por lo general, en todo silicato se cumple que los enlaces metal-oxígeno son más débiles que los enlaces silicio-oxígeno y son, por tanto, más susceptibles de reaccionar con ácidos. Dentro de un mismo grupo estructural, la reactividad del silicato estará fundamentalmente determinada por el enlace metal-oxígeno y, por tanto, por la naturaleza de dicho catión metálico (tabla 2.11). El catión metálico puede influir también en la reactividad del silicato como consecuencia de las limitaciones en la solubilidad que presenta. Por ejemplo, los minerales que contienen Ca, Sr, Ba y Pb reaccionarán con dificultad con el ácido sulfúrico debido a la baja solubilidad de los sulfatos de estos metales.

**Sustitución isomorfa.** La sustitución isomorfa de silicio por aluminio o hierro en la red del silicato debilita los enlaces Si-O permitiendo la rotura de éstos y su posterior disolución. Este proceso tiene lugar como consecuencia de la menor energía de enlace

**Tabla 2.11.-** Energías de enlace metal-oxígeno para diferentes cationes  
(Huggins y Sun, 1946)

ION	ENERGIA ENLACE ION- OXIGENO (kJ/mol)	ION	ENERGIA ENLACE ION- OXIGENO (kJ/mol)
Si <sup>4+</sup>	13012 – 13146	Mg <sup>2+</sup>	3816
Ti <sup>4+</sup>	12058	Mn <sup>2+</sup>	3745
Zr <sup>4+</sup>	11033	Cu <sup>2+</sup>	3598
Al <sup>3+</sup>	7201 – 7858	Ca <sup>2+</sup>	3510
Cr <sup>3+</sup>	7092	Pb <sup>2+</sup>	3469
Y <sup>3+</sup>	6552	Sr <sup>2+</sup>	3347
Be <sup>2+</sup>	4774	Ba <sup>2+</sup>	3213
Zn <sup>2+</sup>	3937	Li <sup>+</sup>	1469
Ni <sup>2+</sup>	3887	Na <sup>+</sup>	1347
Fe <sup>2+</sup>	3845	K <sup>+</sup>	1251

(Las energías de enlace expresadas representan el cambio entálpico asociado al cambio de fase entre gas y sólido a 18 °C de un mol de metales iónicos y el número equivalente de átomos de oxígeno).

sustituyente-oxígeno y también por las distorsiones que produce acomodar un ión de diferente tamaño sobre la estructura cristalina. El efecto es mucho más notable en los silicatos de estructura tridimensional que en los lineales o los laminares. Un aumento progresivo del porcentaje de aluminio produce una mayor susceptibilidad a la reacción con ácidos, indicando claramente la debilitación de la cadena silícea tridimensional. Una razón molar  $R_{\text{caolín}}$  superior a 3<sup>1</sup> conduce a la formación de gel durante la reacción con el ácido, es decir, la estructura silícea se descompone por la acción del mismo (Murata, 1943). Por otro lado, la relación de cargas Al/(Al+Si), es decir, la fracción de posiciones tetraédricas ocupadas por el aluminio, determina la posible extensión de la descomposición de los silicatos de estructura tridimensional. Si la relación de carga es superior a 1:2 puede esperarse que una completa desintegración de la estructura silícea acompañe a la disolución del aluminio (Marshall, 1964). Como consecuencia del grado de sustitución isomorfa se encontrará, pues, que un mismo silicato podrá presentar diferentes velocidades de disolución.

**Influencia de otros factores (mineralogía, textura, etc.).** La cristalinidad, la presencia de inclusiones e impurezas disueltas, tamaño de partícula, dislocaciones y porosidad influyen en la velocidad de reacción química de los minerales, ya que en los

<sup>1</sup> La razón molar  $R_x$  es la razón molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para un material o disolución x determinado. Su definición y una discusión extensa se efectuará en el capítulo 5.

## INTRODUCCION

puntos donde se presentan defectos existe una mayor susceptibilidad para la reacción (Aglietti et al., 1986b). Puede anticiparse también que un material vítreo será más reactivo que uno cristalino de la misma composición (Touray, 1979).

**Influencia de la temperatura de calcinación.** Dado que el proceso de calcinación modifica la estructura cristalina, debe ser considerado como un factor no natural que puede influir en la facilidad con que un silicato puede reaccionar con ácidos. Según reportan diferentes autores, la calcinación en el intervalo 600-800 °C permite extraer hasta un 95% del aluminio presente en el caolín. Sin embargo, calcinar por encima de estas temperaturas causa la aparición de nuevas fases, más resistentes al ácido. Grim (1968) y Barclay y Peters (1976) sugieren que la solubilidad del aluminio en ácidos aumenta después de la calcinación como consecuencia de la eliminación de moléculas de agua, lo cual convierte las posiciones octaédricas ocupadas por el Al en posiciones tetraédricas. Los enlaces Al-O son los que se destruyen durante el proceso de ataque con ácidos, por lo que un número menor de enlaces Al-O significará una mayor facilidad de eliminación del Al de la estructura de la caolinita.

A continuación hay que considerar aquellos factores que dependen del ácido presente en el medio, entre los cabe mencionar los siguientes:

- Naturaleza del ácido
- Procesos de difusión

**Influencia de la naturaleza del ácido.** Existe un alto grado de evidencia acerca de que la complejación del catión metálico con aniones es capaz de aumentar la velocidad de disolución de un silicato en medio ácido. Los diferentes órdenes hallados para la reacción de un silicato frente a diferentes ácidos pueden ser explicados en términos de fuerza relativa del complejo catión metálico-anión del ácido (Gajam, 1985). Estos efectos son más susceptibles de aparecer en aquellos casos en los que la disolución del silicato en medio ácido es una reacción controlada bien por la reacción química, bien por la difusión de los reaccionantes o productos. Por otro lado, Hulbert y Huff (1970) señalan que la velocidad de disolución es mayor con el ácido clorhídrico, menor con el ácido sulfúrico y menor aún con el ácido nítrico. De todos modos, aunque el anión del ácido tiene un efecto definido en la velocidad de reacción, la magnitud de dicho efecto en aplicaciones hidrometalúrgicas usualmente no es lo suficientemente importante como para justificar la elección de un determinado ácido basándose únicamente en este

argumento. Por ejemplo, la presencia de materia orgánica (especialmente en caolines de origen sedimentario) puede desaconsejar el empleo de ácido sulfúrico, debido a que reacciona con la materia orgánica. Otros factores, tales como el coste y facilidad de manipulación y purificación del lixiviado son los que prevalecen.

**Influencia de los procesos de difusión.** En algunos casos, la velocidad de reacción puede ser tan rápida que la disolución venga determinada por un proceso de difusión: difusión a través de una *capa límite o frontera* o difusión a través de una capa de material parcialmente lixiviado o *capa de cenizas*. También influye el tamaño del anión ácido. Por ejemplo, el mayor tamaño del ión sulfato comparado con el del cloruro es perjudicial para la cinética del proceso (Terry, 1983).

#### 2.4.2.- Mecanismos de disolución de la caolinita en medio ácido

La naturaleza heterogénea de los silicatos laminares, v.g. caolinita, presenta varios problemas en el análisis, comparación e interpretación de los datos sobre velocidad de reacción. Debido a que se trata de estructuras espacialmente heterogéneas, presentan superficies externas de composición diferente según se trate de caras basales o laterales. Es por ello evidente que en el estudio detallado de la cinética de reacción de la caolinita se debe tener en cuenta la posibilidad de diferentes velocidades de reacción para cada una de las superficies (Gastuche et al., 1960). Por otra parte, y dado que la estructura que se presenta en la caolinita es laminar con composiciones distintas para cada una de las láminas, es de esperar una velocidad de reacción diferente para cada una de ellas. Se podría hablar, en cierto modo, de una velocidad de reacción para cada uno de los elementos (silicio, aluminio, etc.).

La reacción que tiene lugar entre la caolinita y un ácido corresponde principalmente a la disolución de aluminio procedente de metacaolín en medio ácido y puede ser representada de un modo simple por la ecuación:



tal y como fue propuesto por Diggle et al. (1970) para la alúmina pura. Aunque el estado del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la metacaolinita no es el mismo que en la alúmina pura, puede suponerse semejante en una primera aproximación (Ford, 1992). Desde un punto de vista termodinámico se trata de una reacción extremadamente favorecida a valores de pH inferiores a 2,5, mientras que en medio ácido la sílice permanece prácticamente inerte (Brook, 1972).

## INTRODUCCION

La reacción de la caolinita con ácido clorhídrico se produce de un modo uniforme sobre la superficie de las partículas de caolinita, dando lugar a una reducción homotética de sus dimensiones. El ataque de las partículas de caolinita se produce en forma de escalera sobre las caras laterales de las partículas, y el aluminio abandona la red del aluminosilicato desplazándose por el espacio dejado por el silicio entre dos planos sucesivos (Gastuche, 1959). Los átomos de aluminio pueden liberarse en proporciones elevadas antes de que el armazón silíceo se colapse.

Respecto de la estructura cristalina, se observa una intensificación progresiva de las líneas de cuarzo en el espectro de difracción de rayos X, debido al hecho de que, aunque su concentración en la muestra inicial es baja, acaba por volverse alta conforme la caolinita va reaccionando. Sin embargo, la intensidad relativa de las líneas permanece constante, lo cual indica que, incluso cuando la reacción ha avanzado notablemente, el sistema cristalino que aún no se ha disuelto no presenta modificaciones en su estructura cristalina interna. Esta observación estaría de acuerdo con la hipótesis de que la reacción no se produce a velocidades diferentes en diferentes direcciones cristalográficas, es decir, en las diferentes caras de las partículas de caolinita ya que, de ser así, se observaría como las líneas del espectro de difracción de rayos X se alargan o se acortan. Estas observaciones experimentales parecen apuntar también que el Al abandona la red cristalina sin que ésta se destruya: los espectros de difracción de rayos X muestran la persistencia, en las muestras más atacadas, de líneas correspondientes a los planos (001) mientras que las otras líneas han desaparecido. Este fenómeno de disolución selectiva del aluminio viene acompañado de la aparición de sílice coloidal, que se manifiesta en el espectro de difracción de rayos X por la aparición de un halo característico a  $2\theta=4,33^\circ$ . Las imágenes de microscopía electrónica muestran claramente la formación de gel de silicio sobre los bordes de los cristales atacados. En estas condiciones sí que se observa un ataque no uniforme de la estructura cristalina, pero gracias a la existencia del armazón de silicio la estructura en láminas persiste aún después de la partida del aluminio de la capa octaédrica (Gastuche, 1959).

Existe un gran número de trabajos que proponen modelos cinéticos para el proceso de disolución del caolín calcinado en medio ácido. De un modo general, pueden englobarse dichos trabajos dentro de dos grupos generales:

(i) *Cinéticas de orden cero*. Olsen et al. (1983) investigaron la reacción de caolines de Georgia con HCl 23% y 26% en peso. A 105 °C de temperatura, observaron un proceso rápido de lixiviación hasta alcanzar una extracción del 80% de aluminio. Para

describir este rápido proceso, propusieron una cinética de orden cero dada por la ecuación:

$$X = \frac{Kt}{C_0} \quad (2.5)$$

donde  $C_0$  es la fracción másica inicial de aluminio presente en el caolín;  $K$  es la constante cinética para un proceso de orden cero cuyas unidades son  $s^{-1}$ ;  $X$  es la fracción de aluminio lixiviada en un tiempo  $t$  (en s). Este modelo supone que no existe dependencia entre la velocidad de lixiviado de la cantidad de aluminio pendiente de lixiviar y la concentración de ácido.

Miller (1965) describe también el proceso de disolución de aluminio como una cinética de orden cero con respecto a la fase sólida y propone un mecanismo difusional controlado por el ataque en las caras laterales de la partícula. Esta teoría se ve apoyada por un trabajo posterior del mismo autor (Miller, 1968) en el que presenta un estudio de la reacción del caolín en medio ácido mediante microscopía electrónica. que muestra que la cinética es de orden cero y que el ataque tiene lugar desde los extremos de la partícula hacia el centro. El esqueleto de sílice, bastante estable, permanecería mientras que los cationes Al son eliminados.

(ii) *Cinéticas de orden uno (modelo de nucleación)*. Gastuche et al. (1960) ya propusieron un modelo cinético de orden uno, basándose en datos de concentraciones y también en imágenes de microscopía electrónica. Sin embargo, Hulbert y Huff (1970) son los autores más citados en la literatura por su modelo de nucleación, cuya ecuación es de la forma:

$$\ln \frac{1}{(1-X)} = K t^m \quad (2.6)$$

donde  $X$  es la fracción de aluminio lixiviado en el tiempo  $t$ ;  $K$  es una constante cinética de primer orden;  $m$  es un parámetro que depende del mecanismo de reacción, geometría de las partículas, velocidad de nucleación e hidratación de los productos de complejación (de los datos experimentales obtenidos por los autores, se desprende que  $m$  oscila entre 1,1 y 1,55). La elección de este modelo está basada en la consideración de que el proceso de lixiviado del caolín consta de las siguientes etapas:

## INTRODUCCION

- Difusión de iones  $H_3O^+$  hacia las posiciones de Al activas
- Reacción química
- Nucleación y difusión de productos en estas posiciones (que se supone la etapa limitante del proceso)
- Hidratación y complejación de los productos

Este modelo ha sido comprobado por muchos autores a lo largo del tiempo. Aglietti et al. (1986a), sin embargo, asumen que el movimiento de la interfase de reacción está regulado por la velocidad de crecimiento de fase producto, en lugar de suponer que ésta desaparece del área de reacción por difusión de  $Al^{3+}$  hacia la solución. De este modo, simplifican las etapas a solamente tres:

- Difusión de  $H_3O^+$  hacia la superficie del sólido
- Intercambio  $H_3O^+ \leftrightarrow Al^{3+}$
- Hidratación y difusión de  $Al^{3+}$  hacia la solución

Según este modelo la reacción se inicia en lugares preferenciales de la superficie del sólido, a partir de los cuales se inicia el proceso de disolución del aluminio. Los huecos generados van creciendo de un modo continuo y determinan el avance de la interfase, cuya velocidad vendrá determinada por la velocidad de difusión del  $Al^{3+}$  hacia la solución. Esto dejaría la superficie del sólido lista de nuevo para el ataque de otro ión  $H_3O^+$ , cuya difusión es rápida.

Se han propuesto diversas mejoras para el modelo cinético de orden uno: una de ellas consiste en considerar el proceso de lixiviado de dos posiciones diferentes de Al en la estructura de la caolinita (Gajam y Raghavan, 1985a). Estas posiciones se definen como (i) fáciles de lixiviar (posiciones e) y (ii) difíciles de lixiviar o refractarias (posiciones d). La fracción de estas posiciones difíciles de lixiviar depende de la temperatura y tiempo de calcinación. El modelo viene dado por la expresión:

$$(1-X) = \exp(-K_e t) f_e + \exp(-K_d t) f_d \quad (2.7)$$

En la ecuación pueden observarse dos constantes cinéticas de primer orden,  $K_e$  y  $K_d$  correspondientes a los procesos de fácil y difícil lixiviación, respectivamente. La fracción másica de posiciones fáciles y difíciles de lixiviar viene expresada por  $f_e$  y  $f_d$  siendo X la fracción de aluminio lixiviada en un tiempo t. En el caso de un caolín

completamente calcinado,  $f_d$  tiende a cero y el modelo se simplifica dando una cinética de orden uno.

Dado que las energías de activación obtenidas mediante este modelo son relativamente elevadas, 71,4 kJ/mol a 540 °C y 89,5 kJ/mol a 750 °C, Gajam y Raghavan proponen que la disolución del aluminio a partir de caolines calcinados es un proceso controlado por la reacción química.

Otra modificación del modelo de orden uno consiste en tener en cuenta la concentración de ácido presente (Ford, 1992):

$$\frac{d[Al]}{dt} = -k[Al][H^+_{tot}]^n \quad (2.8)$$

donde [Al] es la masa de Al sin lixiviar en moles presente en el caolín en el tiempo t,  $[H^+_{tot}]$  es la concentración total de protones presentes en el medio expresada en mol/L, n el orden de reacción para el ácido y k la constante de orden uno. La expresión anterior se convierte en la siguiente mediante integración:

$$X = 1 - \exp\left[-\frac{k}{[H^+_{tot}]^n} t\right] \quad (2.9)$$

Sin embargo, los resultado experimentales reportados por Ford muestran que, aunque la correlación obtenida es buena, los valores de n son fraccionales y del orden de 0,27 lo cual hace pensar que la importancia de la concentración de ácido en la cinética no es muy grande.

#### 2.4.3.- Efecto de las diferentes variables que intervienen en la reacción de la caolinita con ácidos

A continuación se describen las principales variables que afectan a la reacción del caolín con ácidos. Los resultados referidos han sido descritos por Ford (1992), salvo cuando se indica otro autor.

**Agitación.** La velocidad de reacción no depende de la velocidad de agitación, una vez ésta ha alcanzado un valor suficiente como para mantener el caolín en suspensión. Esto significa que la reacción no se halla controlada por la difusión de la película de reactivo

## INTRODUCCION

hacia el interior del caolín sino más bien por la difusión de la capa formada por los productos.

**Tamaño de partícula.** No existe correlación entre la velocidad de reacción y el tamaño de partícula debido a la elevada superficie específica que desarrolla el caolín (o el metacaolín) durante la reacción (Prosser, 1969). Este resultado sugeriría que la velocidad de reacción del caolín se halla controlada por una etapa química y no por difusión. Bakr et al. (1969) puntualizan este aspecto indicando que sí existe un aumento en la conversión máxima de aluminio conforme se disminuye el tamaño de partícula. Sin embargo, coinciden en que este efecto desaparece cuando el tamaño está por debajo de 420  $\mu\text{m}$ .

**Aluminio sin reaccionar.** Ford ensayó la influencia de la adición de diferentes cantidades iniciales de caolín sobre una cantidad constante de ácido, hallando curvas cinéticas similares. Esto parece implicar que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de aluminio sin reaccionar, lo cual sugeriría una cinética de primer orden.

**Temperatura.** Existe una gran dependencia entre la temperatura del medio de reacción y la velocidad de reacción, lo cual apuntaría de nuevo que la etapa limitante es la reacción química.

**Naturaleza del ácido.** Amin et al. (1993) presentan algunos datos comparativos entre las cinéticas de reacción de caolín con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Según estos autores, existen pequeñas diferencias entre las constantes cinéticas para las dos reacciones, siendo siempre mayores los valores correspondientes al ácido clorhídrico. Esto implicaría que el mecanismo de reacción es semejante en ambos casos.

**Concentración de ácido y razón ácido/caolín.** La etapa inicial de la reacción aumenta su pendiente conforme aumenta la concentración inicial del ácido (figura 2.10). Sin embargo, Bakr et al. (1969) apuntan que se da un aumento de la conversión, sin hacer mención a la velocidad de reacción, hasta una concentración de 200-250 g/L, volviendo a disminuir después por debajo incluso de valores para concentraciones bajas como 100 g/L (figura 2.11). Establecen también que la concentración máxima recomendable de HCl es 250 g/L a fin de evitar pérdidas importantes por evaporación durante la ebullición.

ACCION DE LOS ACIDOS INORGANICOS SOBRE EL CAOLIN

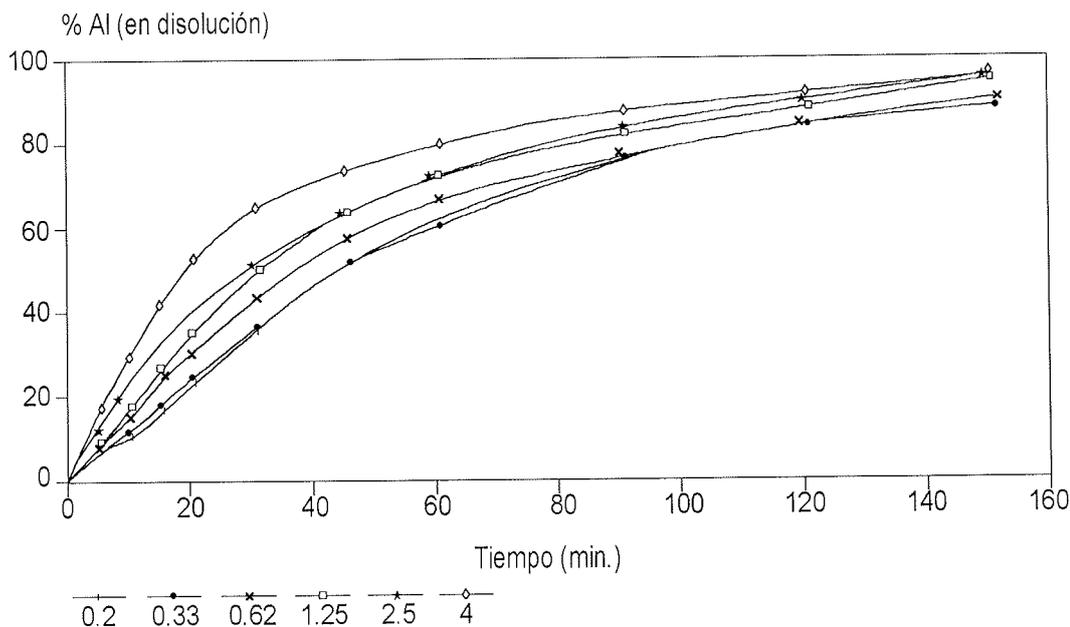


Figura 2.10.- Efecto de la concentración de  $H_2SO_4$  sobre la conversión de Al, a  $90\text{ }^\circ C$  (la leyenda indica las concentraciones en mol/L) (Ford, 1992)

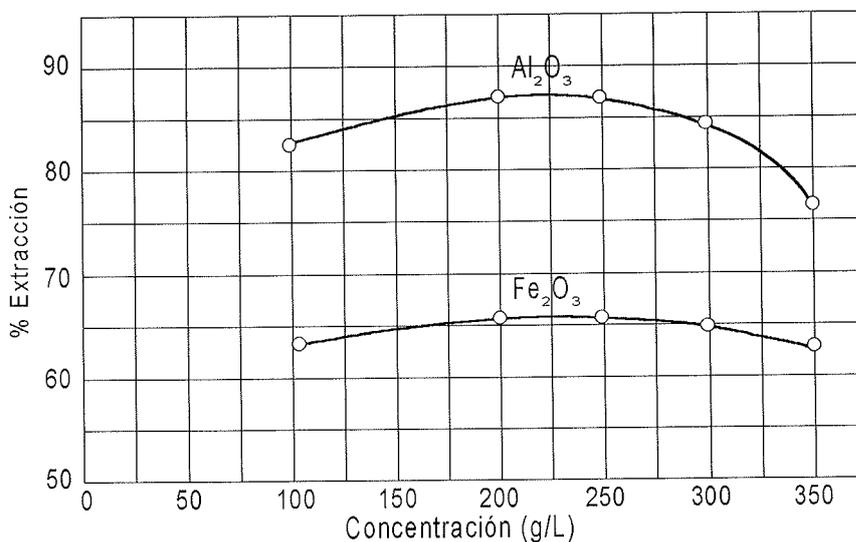
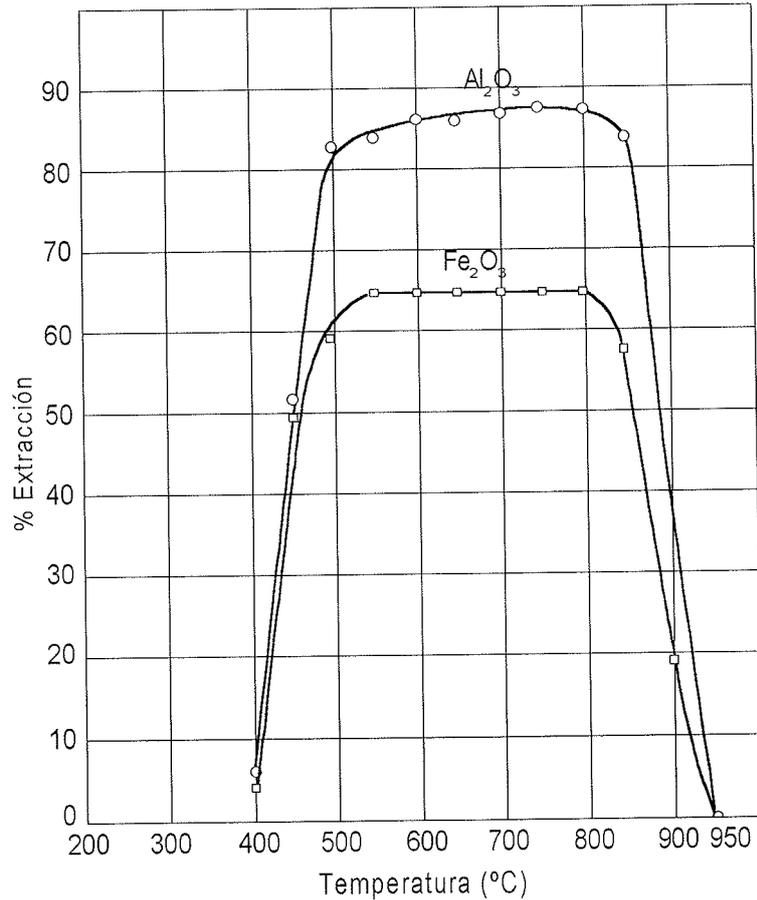


Figura 2.11.- Efecto de la concentración de HCl sobre la conversión de Al y Fe a ebullición ( $110\text{ }^\circ C$ ) (Bakr et al., 1969)

**Temperatura y tiempo de calcinación.** Para cualquier temperatura de calcinación, tiempos de calcinación por encima de una hora no mejoran sensiblemente la conversión de Al (para Fe, este valor es de media hora). El efecto de la temperatura es el de aumentar la conversión dentro de una zona, en la cual ésta se mantiene prácticamente constante, y fuera de ella tiene valores muy bajos (figura 2.12). Esto puede ser explicado por la variación en la estructura que presenta el caolín durante el proceso de

## INTRODUCCION



**Figura 2.12.-** Efecto de la variación de la temperatura de calcinación sobre la conversión de Al y Fe (Bakr et al., 1969)

calcinación. Por debajo de una temperatura determinada, variable según el caolín, que oscila entre 400 y 550 °C, la extracción es baja ya que existe todavía una estructura cristalina. Por encima de 800 - 950 °C, la formación de nuevas fases cristalinas menos reactivas hace que la conversión de Al disminuya de nuevo (Bakr et al., 1969).

### 2.4.4.- Acción de heteroiones presentes en el medio de reacción

La presencia de heteroiones en el medio de reacción puede modificar considerablemente el comportamiento tanto del ácido como del caolín durante el curso de la reacción. A continuación se describirá el efecto de algunos de estos iones, inorgánicos y orgánicos, con la finalidad de dar una visión más general acerca de la acción de los ácidos sobre el caolín, pero sin la intención de hacer una descripción exhaustiva.

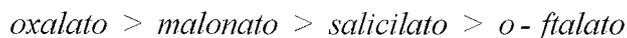
Uno de los iones que con frecuencia se añade al medio de reacción es el fluoruro. Muchos autores han descrito que la adición de sales de flúor mejora notablemente la velocidad de extracción de Al y Si en medio ácido (véase por ejemplo Bremner et al., 1982). Generalmente se precisa una cantidad de ion fluoruro que oscila entre el 4 y el 5% en peso de arcilla, aunque se ha mencionado en otros trabajos que cantidades del orden de un 0,3% en peso ya mejoran sensiblemente la conversión (Gajam, 1985). La adición de fluoruro permite extraer silicio y aluminio en medio ácido en cantidades estequiométricas (disolución congruente), cosa que no sucede en la disolución en medio ácido exclusivamente, ej. HCl, donde la disolución de ciertos elementos como el Al o el Fe se da en una proporción mayor que la de otros (disolución no congruente). Una de las ventajas del hecho de que la disolución del caolín en presencia de  $F^-$  sea congruente consiste en que no aparecen productos residuales en la superficie de las partículas durante la disolución (Kline, 1980) (Kline y Fogler, 1981). Como consecuencia, la cinética de la reacción no se halla controlada por un mecanismo de disolución en el que el ataque sobre la superficie del sólido depende de la difusión a través de una capa previamente lixiviada. Por otro lado, es interesante destacar que es posible trabajar a temperaturas de reacción próximas a la temperatura ambiente y utilizando caolines sin calcinar o calcinados a temperaturas menores de lo que sería necesario en una reacción en la que participase únicamente un ácido, por ejemplo, el clorhídrico. Como contrapartida hay que citar la dificultad de manejar fluor a nivel industrial, por las posibles fugas así como por los efectos de corrosión que produce sobre los equipos si no se realiza una cuidadosa selección de los materiales de construcción.

La mejora del proceso de extracción debida a la adición de iones  $F^-$  fue inicialmente atribuida al ataque de éste sobre la estructura de silicio, lo cual debería proporcionar un mejor acceso a las posiciones ocupadas por el aluminio. Sin embargo, el análisis del lixiviado (Gajam, 1985) (Gajam y Raghavan, 1985b) indica que el contenido en Si es muy bajo, con valores inferiores a 10 ppm. Esto induciría a pensar que el  $F^-$  actúa más bien como catalizador de la reacción. Por otro lado, Kline (1980) apunta que el ataque debido a los iones  $F^-$  y  $HF_2^-$  en solución, así como por el ión  $F^-$  adsorbido sobre la superficie del caolín, puede considerarse despreciable. Según este autor el responsable del ataque es el HF adsorbido sobre la superficie del caolín.

Chin y Mills (1991) presentan un estudio sobre la acción de ligantes orgánicos en el proceso de disolución del caolín a diferentes valores de pH. Según describen, la velocidad de disolución de Al en presencia de un ligante orgánico es muy superior y

## INTRODUCCION

está relacionada con la concentración de ligante en el medio. El orden de velocidades de disolución con respecto a varios ligantes estudiados es el siguiente:



El orden de velocidades de disolución para el Si con respecto a diferentes ligantes orgánicos sería aproximadamente el mismo que para el Al, aunque la velocidad global del proceso es menor. Esto concuerda con los resultados de Huang y Keller (1970 y 1971) los cuales emplean la razón molar o atómica Si/Al para caracterizar los procesos de lixiviado de diferentes minerales. Estos autores indican que la razón Si/Al es mucho mayor en una disolución con ligantes orgánicos que en agua desionizada, resultado que atribuyen a la complejación del Al. Los resultados presentados por Chin y Mills (1991) en su trabajo muestran también que la disolución de Si, que habitualmente es proporcional a la concentración de iones OH<sup>-</sup> presentes en el medio, invierte este comportamiento en presencia de ligantes orgánicos.

### **2.4.5.- Eliminación de hierro y titanio por acción de ácidos**

Durante el proceso de eliminación de aluminio se extraen inevitablemente otros iones como Fe y Ti. Bakr et al. (1969) reportan la extracción simultánea de hierro en sus resultados sobre extracción de aluminio mediante ácido clorhídrico. El estudio detallado muestra que la extracción de Fe sigue unas líneas bastante paralelas a la extracción de Al. Así, se alcanzan conversiones de hasta un 65% en base al contenido total de Fe presente en el caolín. La conversión aumenta con la temperatura de calcinación siguiendo un perfil semejante al obtenido para el aluminio. El efecto del aumento en la concentración de ácido es menor que sobre el aluminio, y también lo es la disminución del tamaño de partícula (figura 2.12). Amin et al. (1993) presentan curvas de extracción para el Ti presente en el caolín. Según estos autores, la cantidad extraída oscila entre un 2,44% y un 6,80% en base al contenido total de TiO<sub>2</sub> presente en el caolín. Sin embargo, se ha mostrado en otros trabajos que estas cifras son discutibles dado que los resultados obtenidos pueden ser diferentes en función de la distribución mineralógica que presentan Fe y Ti en cada caolín particular. Las conversiones son diferentes para el Fe ó Ti presentes en forma de sustitución isomorfa ó mineral aislado.

#### **2.4.6.- Efecto de la reacción con ácidos sobre las características texturales del caolín**

Ford (1992) describe en su trabajo un aumento notable de la superficie específica debido a la reacción del caolín calcinado con un ácido, alcanzando valores que pueden superar veinte veces la superficie específica inicial del caolín. El aumento de área superficial del caolín calcinado se halla asociado al aumento de volumen en macroporos y microporos de la estructura del sólido (Gajam y Raghavan, 1985a). El crecimiento de macroporos y microporos se produce de un modo lento y está directamente relacionado con la extracción de Al de la superficie de las partículas de metacaolín.

Chon et al. (1978) estudiaron la evolución de superficie específica BET y poros en un caolín que había reaccionado con ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos les llevaron a la conclusión de que la superficie específica aumentaba con la conversión de aluminio. Sin embargo, encontraron que se daba una disminución brusca de la superficie específica cuando el grado de extracción superaba el 70%. Chon et al. atribuyeron esta disminución brusca al colapso de varios microporos en uno conforme éstos iban creciendo por acción del ácido. Hallaron, finalmente, que existían dos tipos de poros diferenciados: unos con estructura bien tubular o en forma de botella y otros con forma de rendija. La distribución de tamaños que presentan es amplia y va desde 50 hasta 150 Å. Concluyeron además que no existían microporos en la superficie del caolín tratado, ya que estos crecen durante el tratamiento colapsándose con otros poros adyacentes para dar lugar a poros mayores.

Similares resultados a los de Chon et al. (1978) fueron obtenidos por Gajam (1985) para caolines que habían reaccionado con ácido clorhídrico. Gajam describe con algo más de detalle el proceso inicial de formación de poros por ataque del ácido sobre la superficie del caolín: para tiempos de reacción inferiores a una hora, el volumen de microporos aumenta en un factor de 12-15, mientras que el volumen de macroporos y mesoporos aumenta solamente en un factor de 2-3, lo cual indica la formación preferente de microporos. Para tiempos de reacción superiores a una hora, empleando ácido concentrado y temperaturas del orden de 95 °C, el volumen de poros total disminuye sensiblemente, aunque la conversión de aluminio varía muy poco. Esto sería debido, probablemente, al colapso de la estructura porosa de la caolinita como consecuencia del crecimiento de los poros.

## INTRODUCCION

Un trabajo más reciente (Vollet et al., 1994) describe el efecto del ataque por ácido sulfúrico sobre el caolín y metacaolín empleando SAXS (Small-Angle X-Ray Scattering). Las conclusiones extraídas de este trabajo, quizás las más detalladas que se han publicado hasta la fecha, apuntan que tanto caolín como metacaolín presentan una estructura de poros formada mayoritariamente por poros de tipo globular de un tamaño medio de unos 105 Å. Estos poros se hallan dispersos por la matriz (partículas de caolín o metacaolín). El proceso de desaluminación por acción del ácido clorhídrico incrementa el tamaño de los poros globulares y, por tanto, la superficie específica sin dar lugar a un cambio apreciable en el tamaño medio de los poros o en las características de la matriz. También se generan poros en forma de rendija cuya distribución de tamaños es muy amplia con un valor medio de 14 Å.

### **2.5.- ACCION DE LAS SALES INORGANICAS SOBRE EL CAOLIN**

Aparte de los tratamientos de lixiviación con ácidos, se han desarrollado procesos en los que el caolín se mezcla con sales ácidas, se calienta hasta la temperatura de reacción para formar sales solubles de aluminio y, finalmente, se lixivia con agua o disoluciones acuosas ácidas o básicas. Diversos autores proponen la preparación de alumbres potásicos o amónicos a partir de caolín finamente pulverizado mezclado con sulfato de sodio o potasio, con hidrógenosulfato de sodio, o bien con sulfato de amonio según una razón molar variable (Peters et al., 1963). El producto de reacción se lixivia posteriormente con una disolución sulfúrica de pH igual a 1 y se separa así el aluminio en forma de sal soluble. La reacción se lleva a cabo a temperaturas muy inferiores a las necesarias para la preparación de metacaolín, dentro del intervalo 200 - 400 °C. Por otra parte, la acción de las sales sobre el caolín produce como resultado la formación de sales neutras de Fe y Ti que son susceptibles de solubilización en disoluciones acuosas ácidas o básicas.

Cuando se calienta la caolinita con sales de metales alcalinos a temperaturas inferiores a 600 °C o, en general, en el rango de temperaturas en el cual tiene lugar la deshidroxilación parcial de la caolinita, tiene lugar la siguiente reacción (Heller-Kallai, 1978):



Dicha reacción implica la incorporación de iones en la estructura de la caolinita y comienza con la deshidroxilación de la misma, estando favorecida por una alta solubilidad de la sal y por el tamaño pequeño del ión alcalino (Martínez-Lope et al., 1991). Al mismo tiempo que el caolín se vuelve más reactivo con la deshidroxilación, el agua liberada disuelve partículas de sal adyacentes y cataliza la reacción. Cuando el tiempo de reacción es corto, los productos de reacción son amorfos según se observa en el espectro de difracción de rayos X. Cuando son prolongados, aparecen picos correspondientes a fases del tipo  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}$  (Heller-Kallai, 1978). A temperaturas superiores a los 600 °C, la reacción transcurre de una manera muy semejante (Heller-Kallai y Frenkel, 1979). En este caso sucede también que el agua requerida para que tenga lugar la reacción es proporcionada por la deshidroxilación parcial de la caolinita. Cuanto menos deshidroxilada se halla inicialmente la caolinita, la velocidad es mayor. La reacción puede sostenerse incluso por trazas de humedad presentes en la atmósfera de reacción.

La velocidad de reacción está directamente relacionada con la razón caolín/sal y la magnitud de este efecto depende de la naturaleza de la sal: es mayor para los cloruros que para los bromuros de metales alcalinos. En general, la velocidad de reacción es siempre mayor para sales cuya solubilidad en agua es mayor, así como para sales cuyos cationes tienen radios menores. Sin embargo, la reacción no se halla afectada por la humedad inicial presente en los reactivos, aunque se ha descrito que la velocidad decrece fuertemente si se deshidroxila previamente la caolinita. Es por tanto razonable pensar que la reacción se inicia con la deshidroxilación de la caolinita. Esta reacción tiene lugar a temperaturas considerablemente inferiores a las correspondientes a la fusión de las sales reaccionantes (Heller-Kallai, 1978).

### **2.5.1.- Reacciones con sulfato e hidrógenosulfato de sodio**

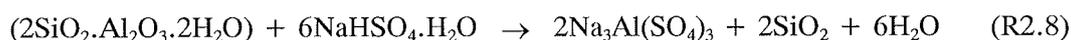
La ventaja del hidrógenosulfato de sodio sobre otras sales descritas en la literatura (v.g. sales amónicas) consiste en que su evolución durante el tratamiento térmico es más simple y su descomposición se produce a temperaturas más elevadas, por encima del rango habitual de deshidroxilación del caolín.<sup>1</sup> Martínez-Lope et al. (1991) muestran en su trabajo los resultados del análisis termogravimétrico de la descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio, mostrando como éste reacciona con el caolín antes de sufrir una descomposición térmica. El análisis termogravimétrico

---

<sup>1</sup> En un apartado posterior se revisarán los trabajos aparecidos sobre reacciones del caolín con sales amónicas con el fin de establecer paralelismos.

## INTRODUCCION

muestra un gráfico TG dividido en tres zonas diferenciadas: (i) pérdida de agua del caolín y el hidrógenosulfato de sodio (ii) descomposición térmica del hidrógenosulfato de sodio y (iii) descomposición de los productos de reacción ( $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ). El gráfico DTA muestra tres picos endotérmicos cuyas temperaturas se corresponden con las pérdidas de peso manifestadas en el gráfico TG. El análisis por difracción de rayos X de los productos de reacción muestra la presencia de  $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  a partir de 280 °C, que se descompone para dar lugar a  $\alpha$ -cuarzo a partir de 500 °C y una mezcla de sulfatos de sodio y aluminio por encima de 700 °C. Como consecuencia de su trabajo, Martínez-Lope et al. (1991) describen la reacción entre el caolín y el hidrógenosulfato de sodio mediante la ecuación:



La reacción da lugar a la formación de una sal doble de aluminio y sodio, junto a sílice y caolín sin reaccionar. La sal doble empieza a formarse hacia 280 °C y la reacción se completa hacia los 500 °C (Martínez-Lope et al., 1991) (García et al., 1985, 1983, 1982 y 1979).

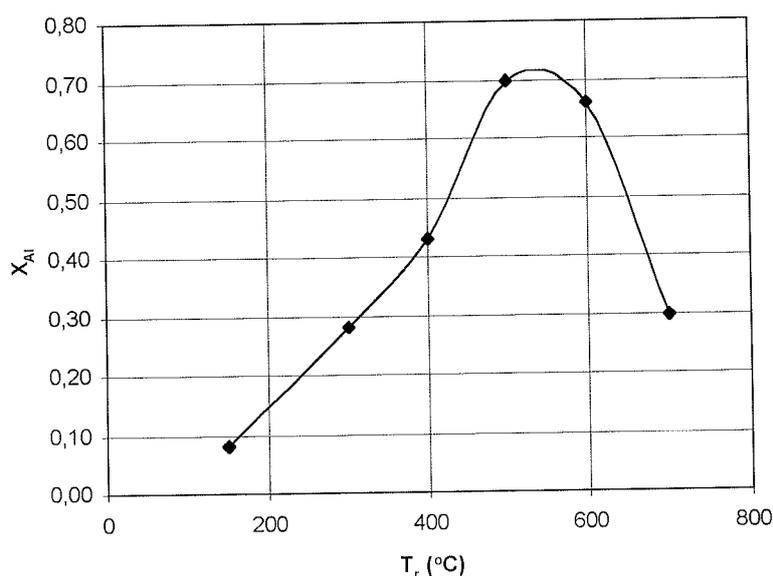
No se halla en la literatura trabajo alguno que describa la cinética de dicha reacción, compleja por otra parte, al intervenir más de una fase. Para una revisión acerca de la cinética general sólido-fluido puede consultarse el apéndice 9.6. A continuación se describe el efecto de la variación de los parámetros fundamentales de la reacción:

**Temperatura de reacción.** La cantidad de aluminio soluble aumenta con la temperatura de reacción hasta alcanzar 400-500 °C (figura 2.13). Por encima de esta temperatura no se observa un aumento apreciable. Cuando la reacción tiene lugar en un recipiente cerrado, la temperatura óptima de calcinación es muy inferior, del orden de 200 °C (García et al., 1983). Temperaturas superiores a 600 °C producen como resultado la descomposición del  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  formado dando lugar a óxido de aluminio (García et al., 1983).

**Tiempo de reacción.** La cantidad de aluminio soluble aumenta al aumentar el tiempo de reacción, estabilizándose en torno a las tres horas (Solano y Juan, 1995).

**Razón caolín/sal.** Proporciones superiores a 1,4 veces la cantidad estequiométrica de reactivos (R2.8) no corresponden a aumentos de la cantidad de aluminio soluble (Solano y Juan, 1995).

## ACCION DE LAS SALES INORGANICAS SOBRE EL CAOLIN

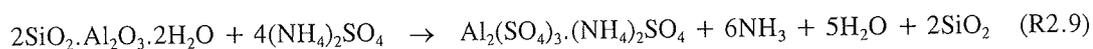


**Figura 2.13.-** Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de aluminio para la reacción del caolín con hidrógenosulfato de sodio (tiempo de reacción: 75 minutos) (Martínez-Lope et al., 1991)

**Distribución de tamaño de partícula de los reactivos.** Se menciona en la literatura que juega un papel fundamental en los resultados obtenidos. Sin embargo, el efecto de este parámetro no ha sido analizado en ninguno de los trabajos aparecidos.

### 2.5.2.- Reacciones con sulfato e hidrógenosulfato de amonio

La mayoría de los trabajos presentados en la literatura hacen mención a la producción de alúmina pura por reacción con sulfato o hidrógenosulfato de amonio (Hultman, 1917) (St. Clair et al., 1944) (Davies et al., 1945) (Seyfried, 1949) (Miller, 1971) y otros estudian la lixiviación de aluminio en el caolín utilizando soluciones acuosas de sulfato o hidrógenosulfato de amonio (Peters, et al., 1965). La reacción que tiene lugar entre el caolín y el sulfato de aluminio es descrita mediante la siguiente ecuación (Fetterman y Sun, 1963):



Esta reacción es endotérmica, con un calor de reacción a 25 °C de 320,9 Kcal/mol de alúmina (St. Clair et al., 1944).

Parece ser que el componente reactivo en la formación de sulfatos de aluminio y hierro es el hidrógenosulfato de amonio, formado durante la fusión del sulfato de

## INTRODUCCION

amonio a 300 - 400 °C (Badyoczek, 1978). Stoch et al. (1980) describen también la aparición de sulfato doble de aluminio y amonio cuando se alcanza una temperatura de reacción de 350 °C por la presencia de picos característicos de este compuesto en el espectro de difracción de rayos X. A medida que el tiempo de reacción aumenta la intensidad de dichos picos permanece prácticamente inalterada. Sin embargo, una prolongación del tiempo de reacción lleva a la aparición de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  cuando la reacción tiene lugar en presencia de un exceso de sulfato de amonio (Badyoczek, 1978). Los trabajos realizados por este último autor muestran la formación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , el cual desaparece al aumentar la temperatura de reacción por encima de 900 °C. Cuando la reacción tiene lugar en defecto de este reactivo, el único compuesto que se detecta es la sal doble de aluminio y amonio (Stoch et al., 1980). Existe, sin embargo, una cierta discrepancia en la literatura publicada acerca de los intermedios de la reacción con caolín, debido probablemente a que la composición y estabilidad de los compuestos de aluminio obtenidos depende fuertemente de la composición mineralógica de la arcilla (caolinita e illita, fundamentalmente), así como del procedimiento mediante el cual se lleva a cabo la reacción.

Bayer et al. (1982) y Fouda et al. (1993) estudiaron la reacción hallando que mezclas de caolinita con sulfato de amonio en la razón molar 1:4, calentadas a 340 - 380 °C durante 20 horas mostraban un espectro de difracción de rayos X en el que solamente se observa la presencia de  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , que puede ser lixiviado mediante agua. Mezclas de caolinita con hidrógenosulfato de amonio en una razón molar 1:6 daban resultados ligeramente diferentes: la reacción empieza a 150 °C y conduce directamente a la formación de  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ . La descomposición de este sulfato en  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  tiene lugar alrededor de 430 °C (figuras 2.14 y 2.15).

La reactividad de los silicatos laminares depende del tipo de capas de que están compuestos así como de los cationes interlaminares presentes en cada uno. De entre los minerales dioctaédricos del tipo 2:1, la muscovita presenta una reactividad muy inferior a la de los minerales del grupo de la caolinita, del tipo 1:1 (Stoch et al., 1980). Bayer et al. (1982) estudiaron la reacción de la illita con el sulfato de amonio, encontrando un comportamiento similar al de la caolinita, excepto en lo que respecta a la formación de  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  que no fue observada en este caso. La muscovita no mostró una reactividad pronunciada: la formación de sulfatos de aluminio no tuvo lugar hasta después de un prolongado tratamiento a 300 - 400 °C. Otros aluminosilicatos, como los feldespatos, no reaccionan fácilmente con el sulfato de amonio. Resultados muy similares fueron hallados por Stoch et al. (1980).

ACCION DE LAS SALES INORGANICAS SOBRE EL CAOLIN

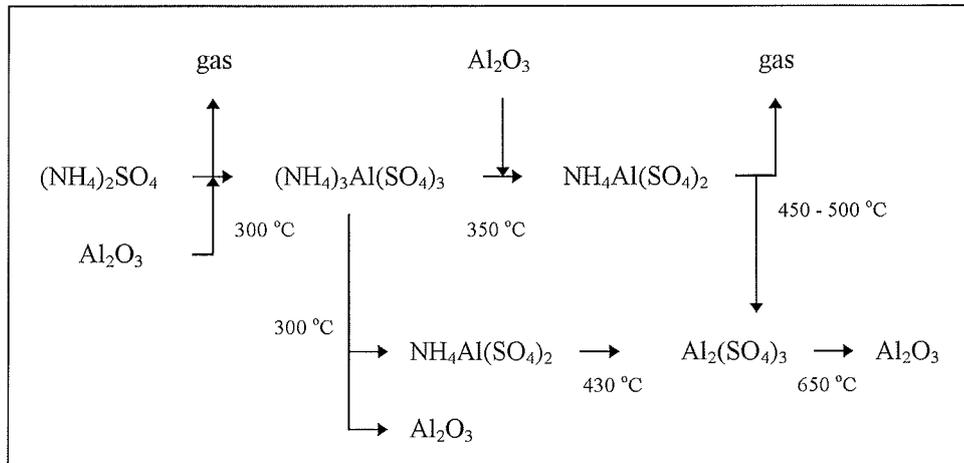


Figura 2.14.- Reacciones del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro (Nagaishi et al., 1982)

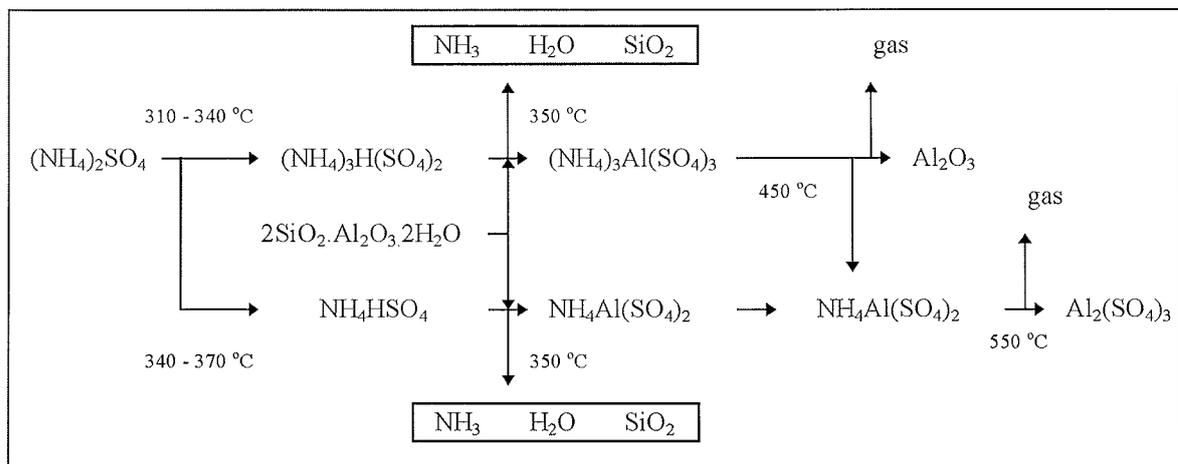


Figura 2.15.- Reacciones del  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con caolín (Fouda et al., 1993)

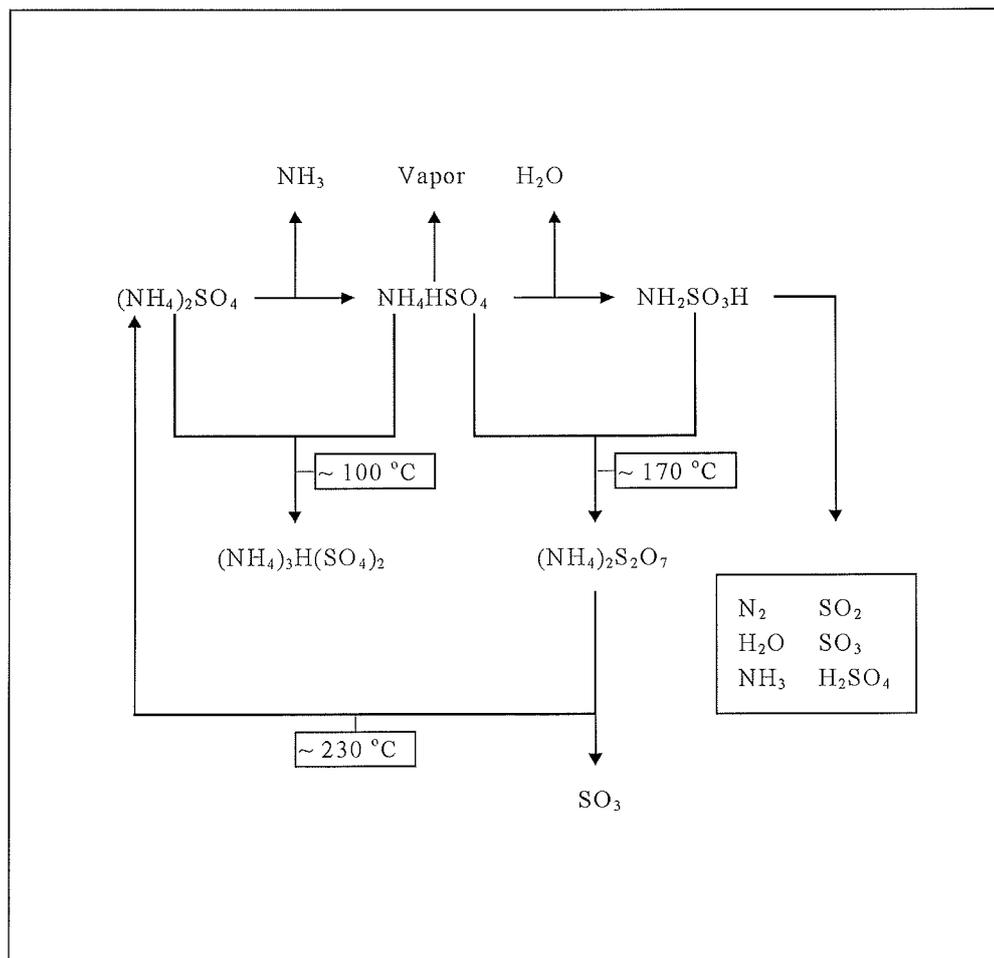
## INTRODUCCION

A continuación se describe el efecto de las distintas variables que intervienen en el proceso:

**Temperatura de reacción.** Existe un máximo de conversión de Al en torno a los 400 °C, decreciendo ésta al aumentar más la temperatura. En cuanto al grado de recuperación del sulfato de amonio, éste disminuye al aumentar la temperatura de reacción, debido a la formación de especies insolubles y a la descomposición térmica del mismo (figura 2.16). La conversión de Al también presenta un máximo frente al tiempo de reacción, situado en torno a las seis horas. El grado de recuperación del sulfato de amonio, sin embargo, disminuye gradualmente conforme aumenta el tiempo de reacción. A fin de evitar las pérdidas de sulfato de amonio, los autores proponen el control de la velocidad de calentamiento de la mezcla caolín - sulfato de amonio. La conversión de Al aumenta al disminuir la velocidad de calentamiento, pero el grado de recuperación del sulfato de amonio aumenta al disminuir la velocidad de calentamiento concluyendo que el óptimo era de 1 °C/min (Fetterman y Sun, 1963).

**Razón sal/caolín.** La extracción de aluminio aumenta al aumentar la razón sulfato de amonio/alúmina, aunque ésta empieza a estabilizarse al alcanzar el valor de 5:1. Este fenómeno podría ser una consecuencia de las pérdidas por sublimación de sulfato de amonio. Razones superiores, hasta 6:1, pueden ser necesarias si las impurezas de hierro presentes alcanzan una elevada proporción, ya que el hierro forma sulfatos dobles de hierro y amonio, consumiendo así parte del reactivo. Cuando se emplea un exceso de sal, aluminio, hierro y titanio pasan a sulfatos solubles. Cuando la sal está en defecto, la formación es selectiva: los óxidos de hierro y titanio libres reaccionan más rápidamente que la caolinita si ésta tiene un alto grado de cristalinidad (Fetterman y Sun, 1963). Este efecto no se presenta en caolinitas con una estructura desordenada (Stoch et al., 1980).

Segun Fouda et al. (1993), los valores de extracción de compuestos de aluminio soluble para temperaturas en torno a 350 °C aumentan al aumentar las razones molares de reactivos y el tiempo de reacción hasta alcanzar las 2 horas. Por otro lado, los valores de extracción disminuyen para temperaturas de 450 y 550 °C y tiempos superiores a las 2 horas. Estos hechos pueden atribuirse a la formación de alúmina insoluble en agua como resultado de la conversión de  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  en  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ . La formación de alúmina insoluble lleva, por otro lado, a un descenso del grado de extracción de aluminio presente en diferentes productos de reacción.



**Figura 2.16.-** Esquema de reacciones para la descomposición térmica de sulfato e hidrógenosulfato de amonio (Kiyoura y Urano, 1970)

**Tamaño de partícula.** La conversión de Al utilizando sulfato de amonio depende del tamaño de partícula del caolín, disminuyendo ésta ligeramente al aumentar el tamaño de partícula. Las pérdidas de sulfato de amonio por sublimación o descomposición, son también menores cuando el tamaño de partícula del caolín es menor (Fetterman y Sun, 1963). Stoch et al. (1980) estudiaron dos caolines de diferente tamaño de partícula, observando una mayor reactividad en el caolín cuyo tamaño de partícula es menor.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  también sufre transformaciones durante el calentamiento del caolín con sulfato de amonio. El grado de extracción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente en el caolín por el sulfato de amonio depende fundamentalmente de la razón molar existente entre los reactivos, temperatura y tiempo de reacción. El grado máximo de extracción se da a  $350^\circ\text{C}$  y 2 horas (Fouda et al., 1993). El porcentaje de hierro extraído aumenta al aumentar la temperatura de reacción hasta alcanzar los  $350^\circ\text{C}$ . Es significativamente menor a  $450^\circ\text{C}$  y

## INTRODUCCION

550 °C debido, probablemente, a la conversión de  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  (soluble en agua) en óxido de hierro por encima de los 350 °C:



La conversión de hierro es mayor en el caso en que el caolín reacciona con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  que cuando reacciona con  $\text{NaHSO}_4$ . Esto puede atribuirse al hecho de que  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  formados en la reacción con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  son estables, mientras que no lo es el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  formado en la reacción con  $\text{NaHSO}_4$ , el cual sufre una transformación a sulfato férrico básico e hidróxido de hierro en el momento de la extracción con agua caliente. La extracción de Fe aumenta al aumentar el pH de la solución lixiviante. Por ello, la variación en el grado de extracción de las sales de hierro solubles puede considerarse como un resultado de la formación progresiva de sulfato de hierro soluble (Fouda et al., 1993).

Badyoczek (1978) y Bayer et al. (1982) también hallaron que el hierro presente en el caolín reacciona con sulfato de amonio a 250 - 600 °C. Las reacciones con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematites) presentaron el mismo esquema aunque tuvieron lugar a temperaturas inferiores, e.g.  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  (210 - 280 °C),  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (240 - 370 °C),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (340 - 550 °C) y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (> 550 °C).

Se sabe que el sulfato de amonio produce la descomposición de las menas de titanio, proceso que es empleado en la obtención de óxido de titanio. Bayer et al. (1982) estudiaron el ataque del  $\text{TiO}_2$ , anatasa, por sulfato de amonio encontrando que reaccionaba completamente a 900 °C, siendo el producto final una mezcla de anatasa y rutilo formados por descomposición del sulfato de titanio y amonio intermedio formado. Las conversiones de Ti obtenidas por descomposición del  $\text{TiO}_2$  presente en el caolín son relativamente bajas. Parece ser que se forma  $\alpha\text{-(NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ , sal que es soluble en agua pero que sufre hidrólisis y descomposición térmica después de una ebullición prolongada en solución acuosa dando lugar a otros compuestos de titanilo débilmente solubles ( $\text{TiOSO}_4$ ) (Fouda et al., 1993). La solubilización de titanio disminuye por este motivo, pero después de un período de seis horas la solubilidad vuelve a aumentar de nuevo como resultado de la formación de la sal doble de titanio y amonio (Badyoczek, 1978) (Stoch et al., 1980).

Badyoczek (1978) apunta que el proceso de mullitización de la caolinita aparece antes cuando se la trata con sulfato de amonio. Esto es debido a la formación de óxido

de aluminio que favorece la formación de mullita (ver apartado 2.3.4). Sin embargo, cuando se calcina por encima de 1300 °C, este efecto desaparece de nuevo.

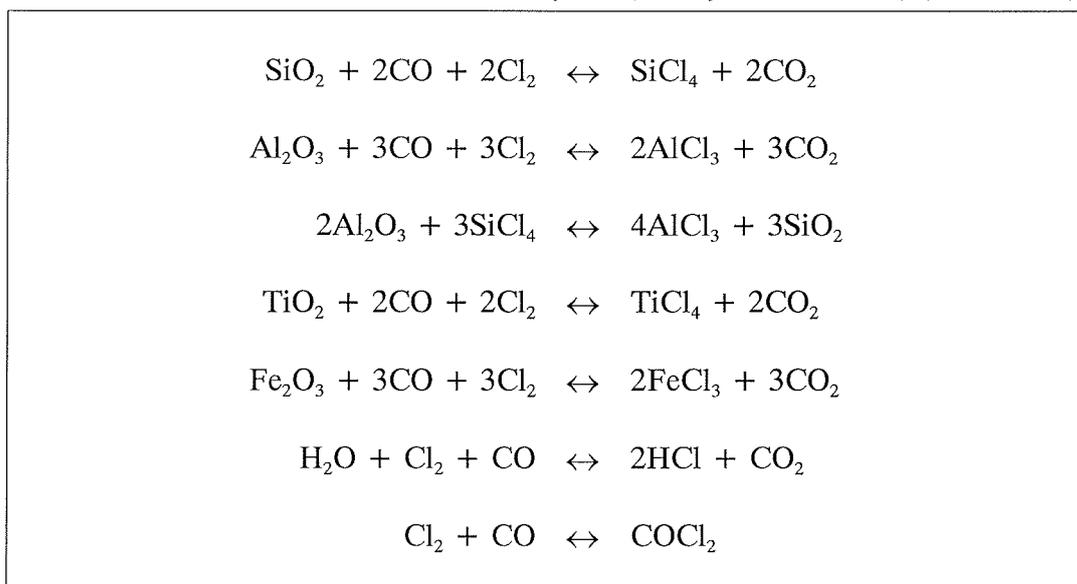
### 2.5.3.- Reacciones con haluros de metales alcalinos y alcalinotérreos

El halógeno cuya aplicación en procesos de reacción con caolín se halla mejor descrita en la literatura es el Cl. La producción directa de cloruro de aluminio por cloración de arcillas es un proceso complejo como consecuencia de los componentes presentes en las materias primas y las velocidades de reacción conseguidas son relativamente bajas. Algunos de los factores cinéticos relativos a la cloración de la caolinita han sido investigados por diversos autores (Landsberg, 1975 y 1977) (Milne, 1975). Grob y Richarz (1984) emplean una mezcla de Cl<sub>2</sub> y CO, en presencia de NaCl, como agente de cloración. Los resultados obtenidos indican que el rendimiento de esta reacción es muy bajo, lo cual llevó a estos autores a probar la cloración de muestras de caolín previamente calcinadas con sulfato de amonio. En este último caso, se obtienen rendimientos razonables en la reacción de formación de cloruro de aluminio a partir del correspondiente sulfato pudiéndose diferenciar claramente tres rangos diferentes de temperaturas de reacción: **(i) Entre 500 y 700 °C.** La selectividad y el rendimiento de la reacción de formación de AlCl<sub>3</sub> son muy altos. La conversión de SiO<sub>2</sub> en SiCl<sub>4</sub> es despreciable. **(ii) Entre 800 y 1000 °C.** Se observa una importante formación de SiCl<sub>4</sub>. **(iii) Por encima de 1000 °C.** La reacción del óxido de aluminio se detiene en una conversión máxima de 0,95. Al mismo tiempo, la conversión máxima de sílice decrece con respecto a la obtenida en el intervalo inmediatamente anterior. Esto es debido a la aparición de un proceso de mullitización parcial. La mullita formada es muy poco reactiva frente al cloro.

El óxido de hierro es más susceptible de ser clorado que los óxidos de aluminio o titanio. En lo que respecta al silicio, el elevado contenido de éste en el caolín hace que el consumo de cloro sea elevado debido a la formación de SiCl<sub>4</sub> por lo que los trabajos publicados por diferentes autores hacen incapie en los procedimientos que minimizan su formación al mismo tiempo que maximizan la producción de AlCl<sub>3</sub>. Cuando el caolín no ha sido completamente calcinado, pueden presentarse también pérdidas de cloro en forma de HCl debido a que se libera agua durante la calcinación. Otras reacciones laterales que pueden producirse incluyen la formación de fosgeno a partir del cloro y monóxido de carbono presentes. El estudio termodinámico presentado en el trabajo de Grob y Richarz (1984) muestra que la cloración del silicio debe ocurrir solamente a temperaturas por encima de los 627 °C. Por otro lado, el fosgeno

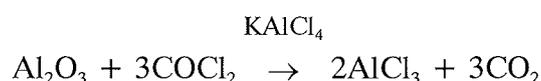
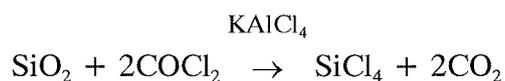
## INTRODUCCION

**Tabla 2.12.-** Reacciones del caolín con Cl<sub>2</sub> y CO (Grob y Richarz, 1984) (Grob, 1983)



descompone a temperaturas superiores a 600 °C, lo cual hace pensar que escogiendo adecuadamente la temperatura de trabajo puede evitarse su formación (tabla 2.12).

Martin y Wefers (1984) y Martin y Wohleber (1978a y 1978b) estudiaron la cloración del caolín utilizando COCl<sub>2</sub> en presencia de un catalizador, el KAlCl<sub>4</sub>. Según estos autores, la cloración de la capa de sílice deja al descubierto capas de aluminio, favoreciendo así la reacción. No obstante, no observaron una proporción de cloración SiCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> de 1:1 sino inferior, lo cual indica que se da una cloración preferente del aluminio. Esto solamente puede ser explicado, según los autores, por un mecanismo topotáctico de reacción que permite el acceso del cloro a las posiciones ocupadas por el aluminio a través de la red de silicio: la eliminación de un tetraedro de sílice deja a la vista dos tetraedros de alúmina. El cloruro de aluminio y potasio parece actuar transportando fosgeno hacia la superficie del caolín una vez que el cloruro de aluminio y potasio se ha fundido. Las reacciones que tienen lugar en la reacción de fosgeno con caolín en presencia de KAlCl<sub>4</sub> como catalizador son:



La distribución de tamaño de partículas, la superficie específica (mínima de 15 m<sup>2</sup>/g), la temperatura de reacción y el catalizador son factores decisivos para el éxito de la reacción (Martin y Wohleber, 1978a). En este último trabajo los autores comparan el

proceso descrito arriba con el correspondiente al empleo de carbón como agente reductor. En el primer caso, la relación  $\text{SiCl}_4/\text{AlCl}_3$  obtenida es menor, resultando en una formación menor de  $\text{SiCl}_4$ . La reacción con carbón requiere una temperatura superior, en torno a los 700 °C y genera una cantidad mayor de  $\text{SiCl}_4$ .

## 2.6.- LAS ZEOLITAS

Las zeolitas<sup>1</sup> son minerales que pueden hallarse en estado natural en una gran cantidad de lugares del planeta. Los tipos más comunes de zeolitas naturales incluyen la chabazita, erionita, faujasita, clinoptilolita, y mordenita (tabla 2.13). Algunas de estas zeolitas se pueden encontrar en estado de elevada pureza y se utilizan en aplicaciones comerciales. Sin embargo, la abundancia de topologías y composiciones que presentan las zeolitas naturales no resulta, en contra de lo que pudiera parecer, una ventaja en muchas de las aplicaciones industriales que estos materiales pueden tener, pues existe la posibilidad de que una misma zeolita varíe sus características según su procedencia. Por otro lado, la posibilidad de obtener nuevos materiales sin contrapartida en la Naturaleza cuyas características los hagan más idóneos para la resolución de problemas nuevos o existentes, ha tenido como consecuencia que se llevase a cabo una intensa investigación sobre los métodos de obtención de zeolitas sintéticas. Durante este proceso, se han descubierto varios centenares de zeolitas sintéticas, aunque no todas se utilizan en procesos industriales.

### 2.6.1.- Definición y clasificación

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos de elementos de los grupos I y II, en particular sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Se representan mediante la fórmula empírica  $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$  donde  $y$  es 2 o mayor,  $n$  es la valencia del catión y  $w$  representa el agua contenida en los orificios de la zeolita (Breck, 1974). Desde el punto de vista estructural, las zeolitas son complejos polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  unidos por oxígenos, que se extiende hasta el infinito. Esta estructura contiene canales u orificios interconectados que son ocupados por moléculas de

---

<sup>1</sup> Se cree que el término *zeolita* data del año 1756, cuando Cronsted observó que la estilbita desprendía vapor al ser calentada. Fue esta experiencia la que, al parecer, le llevó a acuñar el término zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas: *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra). McBain introdujo el término *tamiz molecular*, al descubrir que la selectividad de las zeolitas estaba condicionada por la forma y el tamaño de los poros del cristal que permiten la entrada sólo a ciertos tipos de moléculas (Kirk-Othmer, 1991).

## INTRODUCCION

agua y cationes. Los cationes son móviles y frecuentemente sufren fenómenos de intercambio iónico. El agua puede ser eliminada de un modo reversible, generalmente mediante la aplicación de calor, dejando intacta una estructura cristalina que puede contener hasta un 50% de su volumen en espacio hueco o poros. El elemento básico estructural es el cubooctaedro. Este cuerpo representa un octaedro cuyos vértices están cortados. La superficie consta, por tanto, de ocho hexágonos y seis cuadrados. Ocho cubooctaedros y doce paralelepípedos forman un hueco, la llamada celdilla  $\alpha$ . Los espacios huecos se pueden alcanzar a través de ventanas formadas a partir de cuatro cubooctaedros y cuatro paralelepípedos. Por estos accesos sólo pueden introducirse moléculas pequeñas o iones (en el caso de iones hay que considerar no sólo su radio intrínseco, sino también su capa de hidratación).

Se han propuesto diferentes clasificaciones en base a la estructura de las zeolitas. Una de ellas, desarrollada por Breck (1974), se basa en la topología del armazón cristalino, dando lugar a siete grupos diferentes. Dentro de cada grupo, las zeolitas que lo componen tienen una misma unidad estructural que consiste en una ordenación determinada de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) o unidades primarias. Estas ordenaciones constituyen subunidades que son conocidas con el nombre de unidades estructurales secundarias (SBU)<sup>2</sup> (Meier, 1968). En algunos casos, también se consideran como SBU ciertos poliedros, truncados o no, ya que dichas unidades se hallan presentes en los procesos de cristalización de las zeolitas. Las SBU propuestas por Meier (1968) se presentan en la figura 2.19. En el esquema correspondiente a cada SBU, los átomos de Al y Si se hallan en las esquinas o terminaciones, y los átomos de oxígeno, que no se presentan, se hallan localizados en los puntos centrales de las líneas que unen cada par de átomos T ( $T = Si, Al$ ). La zeolita puede construirse a partir de una única SBU (e.g. natrolita) o a partir de diferentes tipos de SBU (e.g. faujasita y zeolita A).

De acuerdo con Breck, pueden clasificarse las zeolitas conocidas tal y como se detalla en la tabla 2.14. Barrer (1982) realiza una clasificación bastante similar, aunque basada en diez grupos y que guarda bastante similitud en el criterio con la realizada por Breck (tabla 2.15).

---

<sup>2</sup> SBU: Structural Building Unit

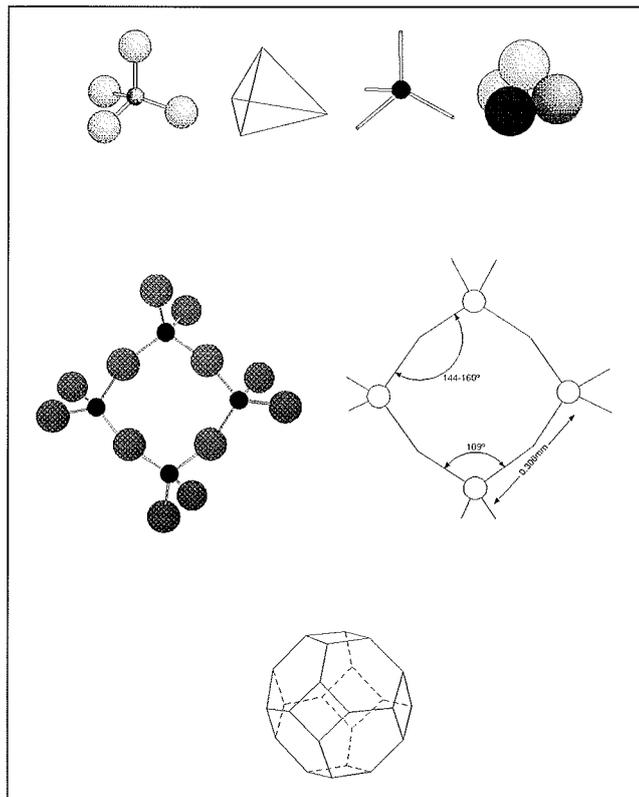
LAS ZEOLITAS

**Tabla 2.13.-** Composición de algunas zeolitas (Breck, 1974)

ZEOLITA	FORMULA
<b>Natural</b>	
Chabazita	$\text{Ca}_2 [(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$\text{Na}_8 [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{29.5} [(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
<b>Sintética</b>	
Zeolita A	$\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita X	$\text{Na}_{86} [(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Y	$\text{Na}_{56} [(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
Zeolita P	$\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Zeolita L	$\text{K}_9 [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Zeolita $\Omega$	$\text{Na}_{6.8} \text{TMA}_{1.6} [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}^{(a)}$
ZSM-5	$(\text{Na}, \text{TPA})_3 [(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}^{(b)}$

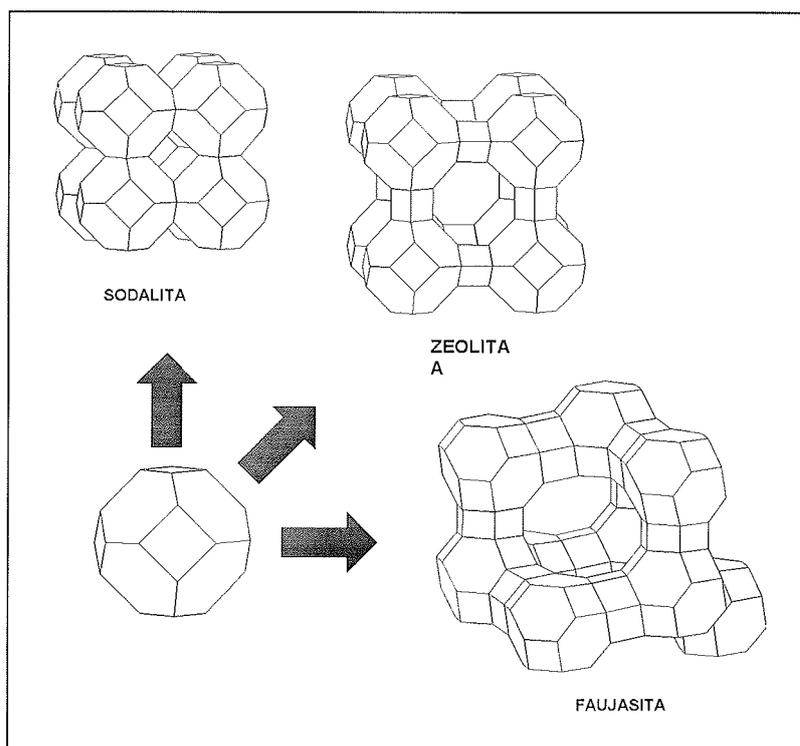
<sup>(a)</sup> TMA = tetrametilamonio

<sup>(b)</sup> TPA = tetrapropilamonio

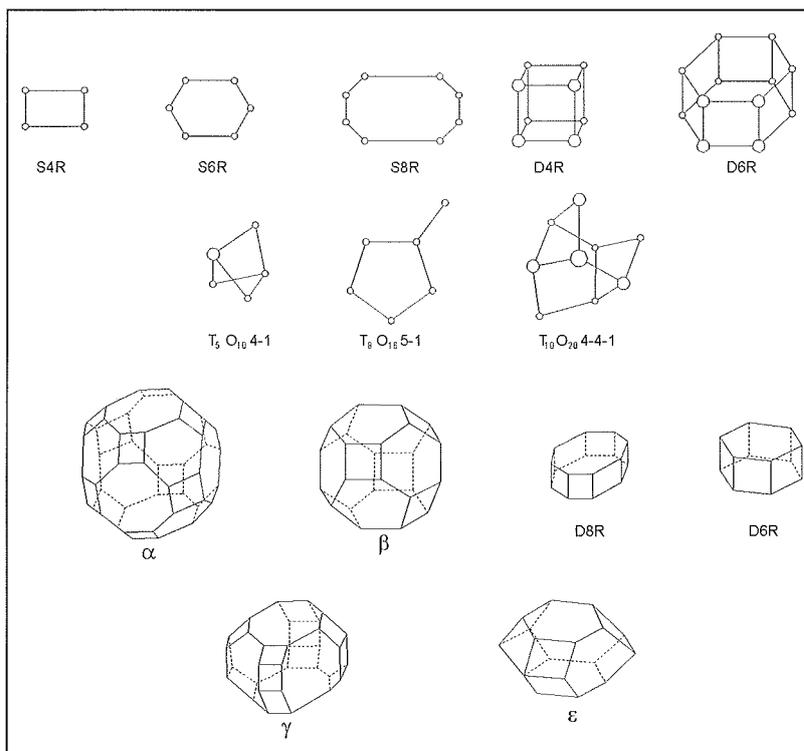


**Figura 2.17.-** Representación de los grupos SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> que constituyen una unidad estructural secundaria (SBU) (Kirk-Othmer, 1991)

## INTRODUCCION



**Figura 2.18.-** Estructura de algunas zeolitas a partir de sus unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)



**Figura 2.19.-** Unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)

LAS ZEOLITAS

**Tabla 2.14.-** Clasificación de las unidades estructurales secundarias (SBU) (Breck, 1974)

GRUPO	SBU
1	Anillo simple de cuatro unidades S4R
2	Anillo simple de seis unidades S6R
3	Anillo doble de cuatro unidades D4R
4	Anillo doble de seis unidades D6R
5	Complejo 4-1 unidad $T_5O_{10}$
6	Complejo 5-1 unidad $T_8O_{16}$
7	Complejo 4-4-1 unidad $T_{10}O_{20}$

**Tabla 2.15.-** Clasificación de las zeolitas según su SBU (Breck, 1974)

GRUPO	SBU	ZEOLITA
1	S4R	Analcima, Harmotoma, Filipsita, Gismondina, Zeolita P, Paulingita, Laumontita, Yugawaralita.
2	S6R	Erionita, Ofrerita, Zeolita T, Levynita, Zeolita $\Omega$ , Sodalita hidratada, Losod.
3	(D4R) <sup>n</sup>	Zeolita A, Zeolita N-A, Zeolita ZK-4.
4	D6R	Faujasita, Zeolita X, Zeolita Y, Chabazita, Gmelinita, Zeolita ZK-5, Zeolita L.
5	( $T_5O_{10}$ ) <sup>i</sup>	Natrolita, Escolecita, Mesolita, Thomsonita, Gonardita, Edingtonita.
6	( $T_8O_{16}$ ) <sup>j</sup>	Mordenita, Dachiardita, Ferrierita, Epistilbita, Bikitaita.
7	( $T_{10}O_{20}$ ) <sup>k</sup>	Heulandita, Clinoptilolita, Estilbita, Brewsterita.

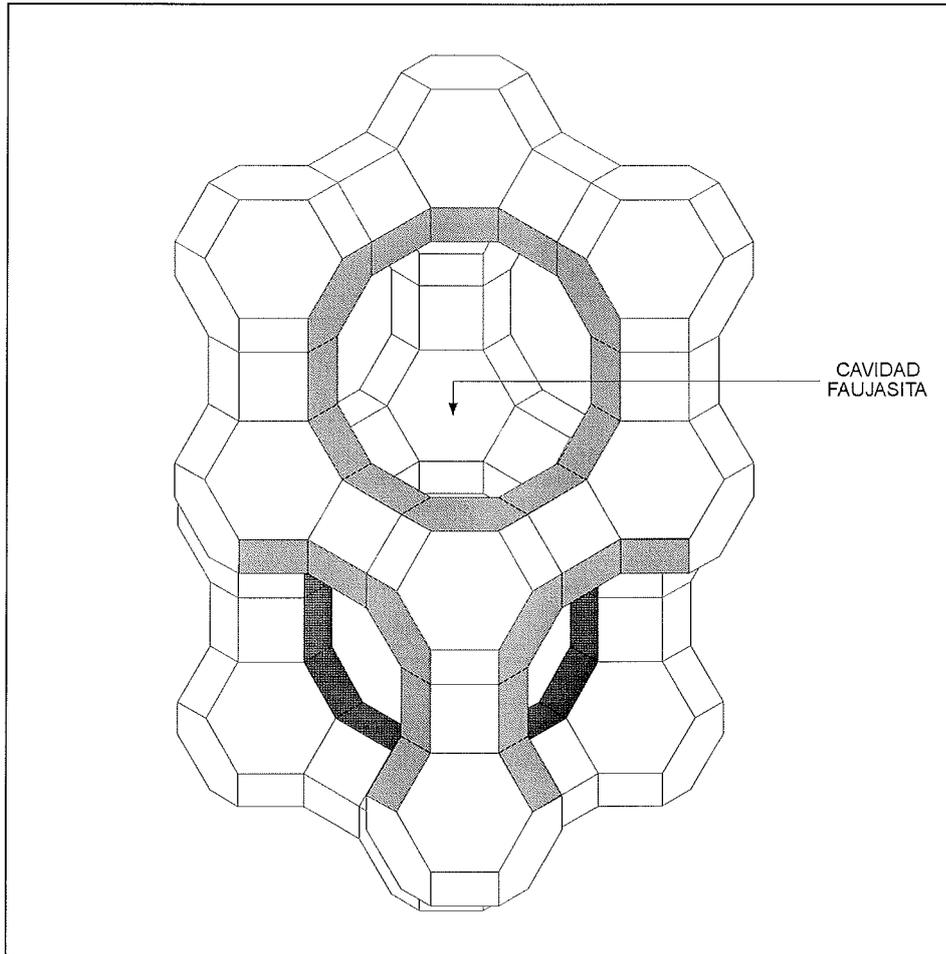
## INTRODUCCION

La zeolita X pertenece al grupo de la faujasita y posee una topología muy similar a la de ésta, aunque puede decirse con propiedad que se trata de una zeolita de características bien diferenciadas. La celda unidad es cúbica con un valor  $a_0$  alrededor de 25 Å y contiene 192 tetraedros  $TO_4$ . Su estructura es notablemente estable y posee un espacio hueco que puede considerarse uno de los mayores en las zeolitas conocidas, en torno al 50% en volumen del cristal deshidratado. Su celda unidad tiene la fórmula  $Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106} \cdot 264H_2O$  y se halla constituida por unidades del tipo sodalita con coordinación tetraédrica, enlazadas a través de prismas hexagonales que se generan por union de las caras hexagonales de la unidad de sodalita tal y como puede verse en la figura 2.18. En la celda unidad pueden distinguirse ocho cavidades (cavidades  $\alpha$  o tipo faujasita) cuyo diámetro interno puede variar entre 8 y 13 Å, dando lugar a los diferentes tipos de denominaciones para la zeolita de tipo X (e.g. 10X para una zeolita de 10 Å de apertura de diámetro de poro). La apertura de las cavidades está en conexión directa con el ión que contiene la zeolita: así, la forma sódica corresponde a la zeolita 13X, mientras que la forma cálcica da lugar a la zeolita 10X. Dichas cavidades se hallan interconectadas mediante canales secundarios de 8.9 Å de diámetro interno (figura 2.20). Las denominadas cavidades  $\beta$  son las formadas por las unidades de tipo sodalita. Estas cavidades se comunican con las cavidades  $\alpha$  mediante aberturas de unos 2 Å de diámetro (figura 2.21).

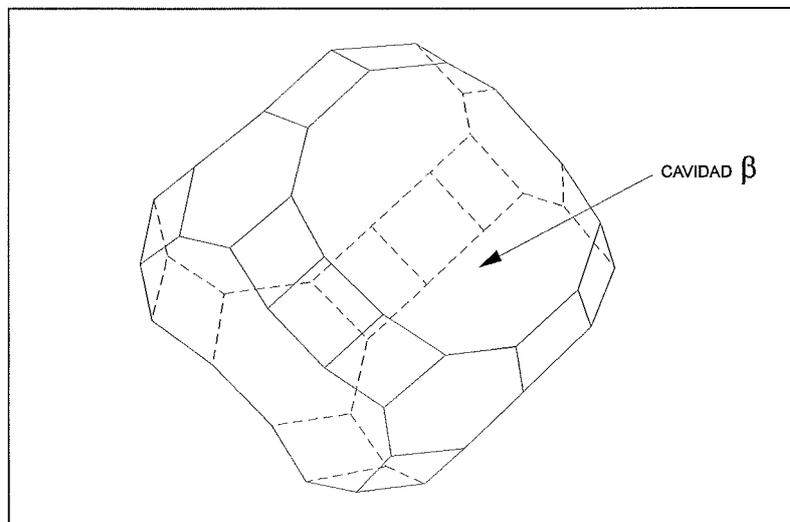
**Tabla 2.16.-** Características estructurales de la zeolita X (Breck, 1974)

Composición en óxidos	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2 \cdot 6H_2O$
Fórmula de la celda unidad	$Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106} \cdot 264H_2O$ Si/Al = 1 - 1,5    Na/Al = 0,7 - 1,1
Simetría	Cúbica
Grupo espacial	Fd3m
Densidad	1,93 g/cm <sup>3</sup>
Datos celda unidad	a = 25,02 - 24,86 Å Volumen = 15,362 - 15,670 Å <sup>3</sup>
Estructura	Octaedros truncados, cavidades $\beta$ , unidas tetraédricamente a través de unidades D6R a semejanza de los átomos de carbón en el diamante. Contiene ocho cavidades de unos 13 Å de diámetro en cada celda unidad.
SBU	D6R
Volumen hueco	0,55 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
Densidad del esqueleto	1,31 g/cm <sup>3</sup>

## LAS ZEOLITAS



**Figura 2.20.-** Estructura de canales de la zeolita X



**Figura 2.21.-** Estructura de canales de la zeolita X (cont.)

### 2.6.2.- Propiedades

Del mismo modo que sucede en la caolinita, en las zeolitas es posible hallar sustituciones isomorfas de átomos de Si por átomos de Al. Como consecuencia de este fenómeno, es posible hallar en una misma zeolita diferentes razones Si/Al. En el caso de la obtención por vía sintética, la razón Si/Al se podrá controlar durante el proceso de síntesis. La composición química de la zeolita X estará, pues, directamente relacionada con el método de síntesis (ver más adelante). Como consecuencia del método empleado, se pueden hallar diferencias en la composición catiónica y en su distribución, la razón Si/Al y la ordenación de los tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub>. En la zeolita X puede establecerse una relación entre el número de átomos de Al y la razón Si/Al (Breck, 1974):

$$N_{Al} = \frac{192}{(I + R)} \quad (2.10)$$

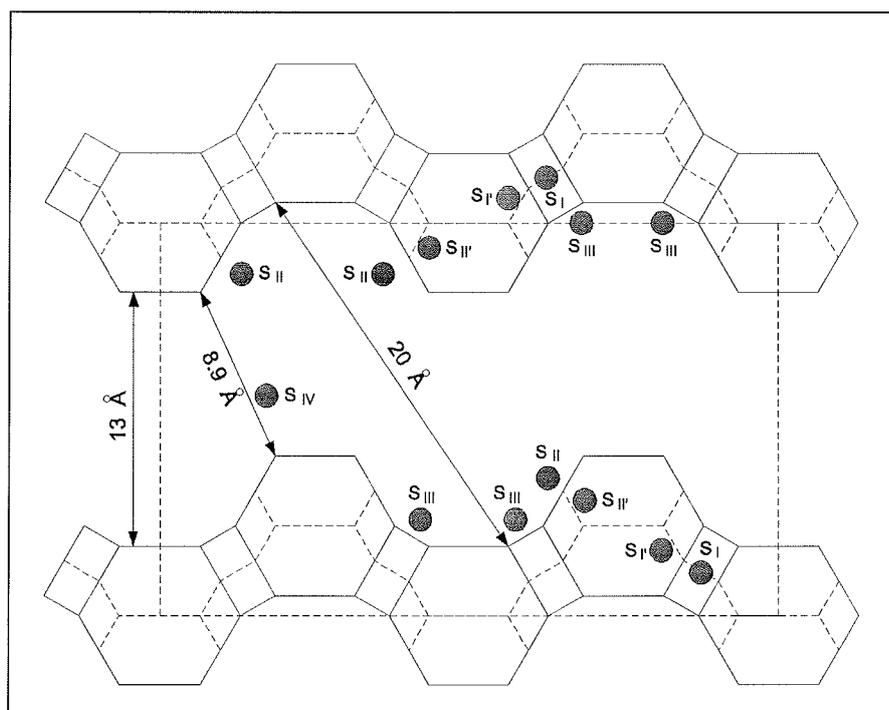
donde  $R = N_{Si}/N_{Al}$ . El número de átomos de aluminio en la celda unidad puede variar entre 77 y 96. Por tanto el valor de R para la zeolita X oscila entre 1 y 1,5 (entre 2 y 3 si se considera la razón en forma de óxidos). El límite inferior para dicho valor viene fijado por la regla de Lowenstein (1954)<sup>3</sup>, lo cual implica una razón mínima Si/Al de 1,0.

La razón Si/Al es una variable importante en lo que respecta al comportamiento de intercambio iónico que puede presentar una zeolita ya que determina el número de cationes que podrán hallarse presentes al proporcionar cada átomo de aluminio una carga negativa a compensar por un catión. Por tanto, a mayor proporción de aluminio, mayor capacidad de intercambio. Una zeolita ideal que tuviera todos los átomos T igual a Si sería una zeolita libre de carga iónica (e.g. silicalita) y por tanto se trataría de una zeolita útil en procesos en los que se intercambian especies de carácter covalente. A medida que los átomos de Si van siendo sustituidos por átomos de Al, dando lugar a un tectosilicato auténtico, es necesario proceder a la compensación de la carga positiva introducida por éste. Ello implica que, a mayor proporción de átomos de Al presentes en la zeolita, mayor número de posiciones iónicas presentará y, por tanto, mayor capacidad de intercambio iónico tendrá.

---

<sup>3</sup>Dicha regla impide los enlaces Al-O-Al por razones de repulsión electrostática entre dos átomos de aluminio.

## LAS ZEOLITAS



**Figura 2.22.-** Posiciones cationicas de la faujasita (Barrer, 1978)

**Tabla 2.17.-** Posiciones cationicas de la faujasita (Barrer, 1978)

POSICION	IDENTIFI-CADOR	Nº EN CELDA
Centro de los prismas	I	16
14-hedros adyacentes a prismas hexagonales	I'	32
Centro de las celdas tipo sodalita	U	8
Anillos de 6 lados que unen celdas sodalita y 26-hedros	II	32
Próximo a posiciones II en anillos de 6 lados, dentro de la celda de sodalita	II'	32
Próximo a posiciones II en anillos de 6 lados, en 26-hedros	II*	32
Frente a los anillos de 4 lados de los bordes de los 26-hedros	III	48
Centro de los 26-hedros	IV	8
En anillos de 12 lados de los 26-hedros	V	16

Este intercambio es, en cualquier caso, posible solamente con iones cuyo diámetro una vez hidratados les permite difundirse por el interior de las cavidades huecas de la zeolita, por lo cual la estructura de canales conseguida en la zeolita sintética será de vital importancia. Se han realizado estudios acerca de la ubicación

## INTRODUCCION

exacta de las diferentes posiciones catiónicas en la faujasita (figura 2.22). La codificación empleada para las dichas posiciones se presenta en la tabla 2.17.

El intercambio iónico para una zeolita sódica se puede describir mediante la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio de la reacción de intercambio se conoce como coeficiente de selectividad e indica en qué magnitud son sustituidos los iones sodio por otros cationes bajo proporciones equivalentes:

$$S = \frac{k_1 [Z_{M^+}][X_{Na^+}]}{k_2 [Z_{Na^+}][X_{M^+}]} \quad (2.11)$$

donde  $M^+$  es el catión a intercambiar; S es el coeficiente de selectividad; Z es el equivalente de ión en la zeolita y X es el equivalente de ión en la solución

**Tabla 2.18.-** Capacidad de intercambio iónico de varias zeolitas<sup>(a)</sup> (Kirk-Othmer, 1991)

ZEOLITA	Razón SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	meq/g
Chabazita	4,0	5,0
Mordenita	10,0	2,6
Erionita	6,0	3,8
Clinoptilolita	9,0	2,6
Zeolita A	2,0	7,0
Zeolita X	2,6	6,4
Zeolita Y	4,0	5,0

<sup>(a)</sup> Calculado en base a polvo anhidro

La capacidad de intercambio de cationes que no pertenecen al armazón de la zeolita, la selectividad y el grado de intercambio dependen de la naturaleza del catión, de la temperatura, la concentración y en cierta medida de las especies aniónicas. Otros factores que también influyen a la hora de determinar la capacidad selectiva, esto es, la capacidad de tamizar cationes son el tamaño del catión, su distribución de carga en la estructura de la zeolita y el tamaño del ión hidratado en la disolución acuosa. La solvatación es un factor que influye en el radio iónico e interviene, por tanto, en el intercambio.

## 2.7.- PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS DE LA ZEOLITA X

La zeolita X se obtiene habitualmente mediante síntesis hidrotérmica, un proceso en el cual el agua está presente en una proporción muy alta, se trabaja a presión atmosférica y a una temperatura en torno a 100 °C (Barrer, 1982). La gran cantidad de trabajos publicados sobre síntesis de zeolitas ponen de manifiesto que existe una relación estrecha entre estructura y propiedades. Esto confiere a las zeolitas un gran interés al permitir la obtención de materiales con características físicas y químicas específicas. Las propiedades más directamente relacionadas con la estructura son: grado de hidratación y comportamiento del agua no estructural, densidad y volumen hueco, estabilidad de la estructura cristalina una vez deshidratada, propiedades de intercambio iónico, distribución de los canales, propiedades físicas diversas (e.g. conductividad eléctrica), adsorción de gases y vapores y propiedades catalíticas.

### 2.7.1.- Clasificación de los diferentes procedimientos de síntesis

Se han descrito múltiples procesos para la síntesis de zeolitas, por lo general útiles para la síntesis a escala industrial. De un modo general, los procesos de síntesis de zeolitas pueden dividirse en los siguientes grupos: (i) Procesos hidrogel (ii) Conversión de arcillas (iii) Conversión de otras materias primas (Kirk-Othmer, 1991).

**(i) Procesos hidrogel.** Se basan en la obtención de hidrogeles homogéneos, preparados a partir de soluciones de reactivos solubles, o en hidrogeles heterogéneos preparados a partir de alúmina o sílice reactivas en forma sólida (por ejemplo, polvo de sílice amorfo). La síntesis a partir de reactivos solubles puros fue introducida por Barrer, aunque se reconoce a Milton (1959) el mérito de describir con detalle la síntesis de zeolita X a partir de silicato y aluminato sódicos. Variantes y mejoras de este procedimiento, así como estudios en profundidad sobre sus etapas, han sido profusamente descritos en la literatura (véase por ejemplo Costa et al., 1980).

Dado que la naturaleza del hidrogel preparado durante el proceso es relevante en las etapas posteriores de la síntesis, se han dividido los diferentes procesos de obtención de la zeolita de un modo paralelo, esto es, atendiendo a las fuentes de Si y Al y a las fases en las que éstas se encuentran (Breck, 1974):

- Procesos que emplean geles homogéneos, esto es, hidrogeles preparados a partir de disoluciones de reactivos solubles

## INTRODUCCION

- Procesos que emplean hidrogeles heterogéneos preparados a partir de alúmina reactiva o sílice en forma sólida, por ejemplo, polvo de sílice amorfa

La mezcla inicial se prepara a partir de dos componentes portadores de Si y Al. Normalmente el componente portador de Si es silicato sódico o un gel de sílice coloidal, y el Al se introduce en forma de aluminato de un metal alcalino, obtenido por disolución de aluminio metálico en un hidróxido de metal alcalino. Estos componentes se mezclan en proporción estequiométrica, similar a la del producto final deseado. Se obtiene así un gel amorfo de aluminosilicato como resultado de la polimerización del aluminato con el silicato. La composición y la estructura del gel formado dependen de la talla y estructura de las partículas a condensar. Estos geles pueden ser sustancias semitransparentes, depósitos gelatinosos o mezclas de partículas de sólidos amorfos dispersadas en agua. El gel, una vez envejecido y polimerizado, es sometido a una cristalización en condiciones hidrotérmicas, en recipiente cerrado, normalmente en el rango de temperaturas 20 - 150 °C y a la presión de vapor que proporciona la disolución a esa temperatura.

El procedimiento de obtención via hidrogel presenta la ventaja de emplear materias primas de elevada pureza y composición constante en el tiempo, lo cual permite obtener una zeolita X de elevada calidad (alto grado de cristalinidad, capacidad de intercambio, blancura, etc.). Sin embargo, los costes de dichas materias primas son superiores a los de otros procesos (e.g. conversión de arcillas).

(ii) *Conversión de arcillas.* Se han realizado ensayos de síntesis de zeolitas a partir de aluminosilicatos de procedencia muy diversa (véase por ejemplo Lucas et al., 1993a). La mayoría de los procesos de síntesis descritos en la literatura parten de geles preparados a partir de silicatos y aluminatos. En número, la siguiente fuente de materias primas la constituyen las arcillas (Barrer, 1982). Los procesos más conocidos emplean caolín como fuente de silicio y aluminio. Como ha sido ya descrito anteriormente, la caolinita de partida se calcina a una temperatura que depende de cada caolinita en particular, y que se halla en el rango 500 - 1000 °C, con objeto de destruir parcialmente su red cristalina, causando su conversión en una estructura amorfa. De no calcinar el caolín, los productos obtenidos son feldespatoides (e.g. hidroxisodalita).

Se ha descrito la síntesis de un buen número de zeolitas distintas a partir del caolín (Barrer et al., 1968 y 1970). Butter y Kuznicki (1986) describen la formación de

PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS DE LA ZEOLITA X

**Tabla 2.19.-** Procesos de producción de zeolitas (Kirk-Othmer, 1991)

PROCESO	REACTIVOS	PRODUCTOS
Hidrogel	óxidos reactivos silicatos solubles aluminatos solubles sosa cáustica	polvo elevada pureza gel preconformado zeolita en matriz de gel
Conversión arcillas	caolín meta-caolín caolín calcinado arcilla tratada con ácido  silicato soluble sosa cáustica cloruro sódico	polvo de baja a elevada pureza preconformado sin ligante  zeolita en matriz de arcilla
Otros	SiO <sub>2</sub> natural minerales amorfos vidrio volcánico sosa cáustica	polvo de baja a elevada pureza zeolita en soporte cerámico preconformado sin ligante

zeolita X de bajo contenido en sílice (LSX) a partir del caolín. Por el procedimiento descrito por estos autores, sólo se puede obtener zeolita X de razones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en torno a 2,0 ya que, al no realizar tratamiento previo alguno para acondicionar el caolín ni añadir fuente adicional de sílice alguna, no es posible obtener razones mayores. El procedimiento descrito tiene el inconveniente de depender totalmente de la razón SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del caolín de partida, careciendo de toda flexibilidad en lo que respecta a una eventual variación en la composición del caolín.

Bosch et al. (1983) estudiaron la formación de zeolitas del grupo de la faujasita a partir de caolin, analizando la influencia de la temperatura de calcinación y del papel que juega la concentración de agente mineralizante (NaOH) en la disolución parcial de silicio y aluminio, empleando este factor como determinante en la obtención de una u otra zeolita. Los resultados hallados fueron parcialmente satisfactorios, obteniéndose zeolitas X e Y si se empleaba un caolín calcinado por encima de 900 °C. No obstante, todas las muestras aparecieron impurificadas con hidroxisodalita y los rendimientos fueron bajos, especialmente en el caso de la zeolita Y.

## INTRODUCCION

Se ha descrito también la producción de zeolitas A y X a partir de otras arcillas, como por ejemplo esmectita calcinada previamente con carbonato de sodio o bicarbonato de sodio (Abdmeziem-Hamoudi y Siffert, 1989) o mezclas de caolín con bentonita (Covián, 1991)

(iii) *Conversión de otras materias primas.* Existe un gran número de trabajos publicados que describen el empleo de muy diversas fuentes de materias primas para la obtención de zeolitas del grupo de la faujasita de las cuales se citarán solamente algunas: obtención de zeolita X a partir de vidrio (Aiello et al., 1971); obtención de zeolitas X e Y a partir de subproductos procedentes de la industria metalúrgica con un alto contenido en Si y Al (Magolati, 1991); obtención de zeolita 4A para detergencia a partir de catalizador usado de F.C.C. de refinerías (Sánchez, 1994).

Un resumen de trabajos publicados sobre síntesis de zeolitas del grupo de la faujasita puede hallarse en las tablas 2.2 a 2.5.

### **2.7.2.- Obtención de zeolita X a partir de caolines con razón molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ajustada**

El caolín es una fuente de silicio y aluminio abundante, sus yacimientos se hallan muy distribuidos y, como consecuencia, su precio es bajo. Sin embargo, su composición no es la adecuada para la síntesis de todas las zeolitas del grupo de la faujasita. Breck (1974) apunta ya la posibilidad de preparar zeolitas de razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  elevada empleando caolín lixiviado mediante ácidos con un rendimiento razonablemente elevado. Reid (1987) describe varios procesos para la obtención de zeolitas X e Y a partir de silicato y aluminato sódicos, caolín y una fuente adicional de sílice y también a partir de caolín lixiviado por ácido. En el caso de la síntesis a partir de caolín lixiviado con ácido, no se da un detalle del procedimiento (tablas 2.21 y 2.22.). Fahlke (1985) describe la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín, otras arcillas y cenizas de plantas incineradoras previamente tratadas con  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  para ajustar la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por eliminación de aluminio. El mismo procedimiento permite la eliminación simultánea de titanio y hierro. Howell (1968) describe la síntesis de zeolita Y a partir de caolín lixiviado con ácido clorhídrico y posteriormente calcinado con anterioridad a la formación del gel conducente a la cristalización de la zeolita Y.

Tabla 2.20.- Condiciones de síntesis para la zeolita A

MATERIAS PRIMAS	T crist. (°C)	t crist. (h)	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) / SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	REFERENCIA
aluminosilicato soluble	20 - 175	-	2	1	0	17,5	Breck, 1974
"	-	-	1	1,48	0	60	Bosch et al., 1983
caolín	70	5	1,24	2,8	0	50	Costa et al., 1988
caolín calcinado	100	8	2,1	0,8	0	53	Borthakur et al., 1979
"	-	-	2,0	1,3	0	50	Howell, 1968
"	-	-	2	0,36	0	28,6	Bosch et al., 1983
"	80-85	-	2	1,2	0	40	Breck, 1974
caolín tratado con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70-80	-	1,8-2,0	1,2-1,5	0	34-45	Suh y Chong, 1988
esmectita calcinada	100	24	2,5-5,0	1,0-1,6	0	30-60	Abdmeziem-Hamoudi y Siffert, 1989
cenizas volcánicas	100	-	27-300	0,6	0	4,3-18,5	Yoshida e Inoue, 1988
catalizador FCC	90	1,5	1,78	2	0	30	Sánchez, 1994

Tabla 2.21.- Condiciones de síntesis para la zeolitas X

TIPO ZEOLITA	MATERIAS PRIMAS	T crist. (°C)	t crist. (h)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) / SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	REFERENCIA
X	aluminosilicato soluble	-	-	3-5	1,2-1,5	0	35-60	Milton, 1959
X	aluminosilicato soluble	20-120	-	3	1,2	0	40	Breck, 1974
X	aluminosilicato soluble	-	-	2,9	1,43	0	40	Bosch et al., 1983
X	caolín calcinado	100	-	4	1	0	40	Breck, 1974
X	caolín calcinado	-	-	3-5	1,4	0	35-50	Howell, 1968
X	esmectita calcinada	100	24	2,5-5,0	1,0-1,6	0	30-60	Abdmeziem-Hamoudi y Siffert, 1989
X	caolín calcinado + silicato sódico	80	7,5	2,9	1,0	0,1	32	Covián, 1991

Tabla 2.22.- Condiciones de síntesis para las zeolitas X y LSX

TIPO ZEOLITA	MATERIAS PRIMAS	T crist. (°C)	t crist. (h)	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) / SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	REFERENCIA
X	caolín calcinado + SiO <sub>2</sub> precipitada	80	6	2,9	1,1	0,1	30	Covián, 1991
X	caolín calcinado + bentonita	80	6,5	2,9	1,0	0	34	Covián, 1991
X	caolín tratado con ácido + sílice	-	-	3-8	0,25-1,5	0	15-70	Reid, 1987
LSX	aluminosilicato soluble	-	-	2,7	3,24	0,2-0,3	20	Basaldella y Tara, 1995
LSX	aluminosilicato soluble	100	8	2,0	3,25	0,25	20	Butter y Kuznicki, 1986
LSX	aluminosilicato soluble	-	-	1,9-2,3	3,0-4,0	0,32-0,33	16-17	Kuhl, 1987
LSX	caolín calcinado	-	-	2,0	3,25	0,25	20	Coe et al., 1988
LSX	caolín calcinado	75	4	2,0	3,25	0,25	20	Butter y Kuznicki, 1986

Tabla 2.23.- Condiciones de síntesis para la zeolita Y

MATERIAS PRIMAS	T crist. (°C)	t crist. (h)	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) / SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	REFERENCIA
aluminosilicato soluble	20-175	-	20	0,4	0	40	Breck, 1974
aluminosilicato soluble	-	-	28,2	0,49	0	40	Bosch et al., 1983
caolín calcinado	100	-	7	0,5	0	40	Breck, 1974
caolín calcinado	-	-	2	0,36	0	28,6	Bosch et al., 1983
caolín calcinado tratado con ácido	100	-	10	0,5	0	40	Breck, 1974
caolín calcinado tratado con ácido	-	-	7-10	0,5	0	30-40	Howell, 1968

Algunos trabajos describen la síntesis de zeolita A a partir de caolín lixiviado por ácido, lo cual hace pensar que este procedimiento puede presentar otras ventajas al margen del simple ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Suh y Chong (1988) describen la obtención de zeolita 4A para detergencia a partir del producto de lixiviación de la halloysita con ácido sulfúrico caliente (razón molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$  para la halloysita lixiviada). Con posterioridad a la lixiviación, que en este caso se emplea con el fin de eliminar impurezas solubles en medio ácido, se adiciona una fuente de aluminio soluble, aluminato sódico, y álcali hasta alcanzar nuevamente el intervalo de razones molares del caolín (ver tabla 2.20). Otras ventajas que se deducen para este procedimiento, pero que no se citan explícitamente en ningún trabajo, son (i) la ventaja de emplear una sola fuente de silicio y aluminio y (ii) la mayor reactividad del caolín tratado frente a la mezcla caolín + fuente adicional de sílice.

Por contraposición, y puesto que la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del caolín es baja, algunos autores (por ejemplo Lucas et al., 1992 y 1993b) proponen la adición una fuente secundaria de silicio, v.g. silicato sódico en disolución o sílice precipitada. Covián (1991) ensayó también la síntesis de zeolita 13X a partir de caolín y una fuente adicional de sílice. Como fuentes adicionales de sílice ensayó el silicato sódico, la sílice precipitada y diferentes arcillas de alta razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . De entre estas arcillas halló que la que mejor se comportaba era una determinada bentonita, alcanzando resultados negativos con otras bentonitas y también con el resto de arcillas. Los rendimientos de la reacción fueron, con todo, inferiores en el caso de la mezcla caolín-bentonita. En los resultados obtenidos por este autor se observa que los tiempos y temperaturas de formación del gel son superiores en el caso de emplear mezclas de caolín y bentonita a los tiempos y temperaturas necesarios para la obtención a partir de caolín y silicato sódico o sílice precipitada. Para las condiciones de envejecimiento, sin embargo, no hay variaciones sustanciales en ninguno de los tres casos (tabla 2.24)

De acuerdo con las ideas expuestas en este apartado, los procesos de acondicionamiento pueden por tanto agruparse dentro de dos líneas básicas: (i) Procesos en los que se ajusta la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del caolín a base de eliminar aluminio con el fin de elevar dicha razón hasta igualar la que se precisa para la síntesis de zeolitas del tipo X ó Y (ii) Procesos en los que se aporta una fuente adicional de  $\text{SiO}_2$  con el mismo fin.

**(i) Eliminación de aluminio.** Puede conseguirse por procedimientos muy diversos, bien retirando aluminio del material de partida (e.g. lixiviación de una arcilla

## INTRODUCCION

mediante ácidos o sales inorgánicas) o bien retirando aluminio presente en el gel por lavado del mismo o por adición de un agente complejante (fosfato, arseniato, tartrato, etc.) previamente a la fase de cristalización.

**(ii) Adición de una fuente adicional de  $\text{SiO}_2$ .** Usualmente se lleva a cabo la adición de silicio mediante la inclusión de un tercer reactivo que lo contenga: silicato sódico, vidrio, cuarzo, una arcilla rica en silicio, etc.

Como colofón de este apartado sobre nuevos procesos de síntesis de la zeolita X, es importante mencionar que las condiciones de formación de gel, envejecimiento del mismo y cristalización varían dependiendo de las materias primas empleadas, lo cual hace necesario un estudio detallado de dichas condiciones cada vez que se aborda el empleo de un nuevo material.

## 2.8.- ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

La obtención de una zeolita es un proceso complejo desde el punto de vista químico y está todavía en fase de estudio. Dicho proceso puede dividirse en diferentes etapas con el fin de alcanzar un mejor entendimiento sobre el mismo. Estas etapas son: (i) Formación del gel (ii) Envejecimiento (iii) Nucleación y (iv) Cristalización. Cuando se parte de una materia prima sólida hay que añadir además una o dos etapas previas a la formación del gel: (i) El acondicionamiento de la materia prima (calcinación, ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , eliminación de hierro, titanio, etc.) y (ii) La disolución de la materia prima en el medio en que se formará el gel, generalmente alcalino.

El curso que sigue cada una de las etapas mencionadas se ve fuertemente influenciado por un buen número de variables entre las que cabe mencionar por su relevancia las siguientes: (i) Naturaleza de reactivos y disolvente (ii) Razones molares de los reactivos (iii) Procedimiento de mezcla de los reactivos (iv) Temperatura (v) Tiempo y (vi) Agitación. La temperatura, la naturaleza de los reactivos y el procedimiento de mezcla de los mismos intervienen en el tiempo necesario para completar la etapa de cristalización. Las razones molares determinan el tipo de zeolita que se formará, aunque tienen también influencia sobre el tiempo de cristalización. A continuación se describe la influencia de cada una de las etapas sobre el producto final.

ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

**Tabla 2.24.-** Condiciones óptimas de operación para la síntesis de zeolita X en función de las materias primas de partida (Covián, 1991)

ETAPA	FUENTE DE SILICE ADICIONAL		
	Silicato sódico	Silice precipitada	Bentonita
<b>Calcinación de la fuente de sílice adicional</b>			
Temperatura (°C)	0	0	900
Tiempo (h)	0	0	0,5
<b>Formación del gel</b>			
Temperatura (°C)	70	70	90/70
Tiempo (h)	1	1	2/1
Agitación (r.p.m.)	500	500	500
Composición			
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	2,9	2,9
(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)/SiO <sub>2</sub>	1,0	1,1	1,0
H <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	32	30	34
K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	0,1	0,1	0
<b>Envejecimiento</b>			
Temperatura (°C)	20	20	20
Tiempo (h)	12	18	12
<b>Cristalización</b>			
Temperatura (°C)	80	80	80
Tiempo (h)	7,5	6,0	6,5
Agitación (r.p.m.)	250	250	250
<b>Propiedades de la zeolita obtenida</b>			
X <sub>c</sub> (%)	93	95	85
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	2,16	2,30
d <sub>p</sub> (micras)	10,9	11,1	9,4
C <sub>1</sub> (Ca) (mmol Ca <sup>2+</sup> /g zeolita)	2,4	2,3	2,1
C <sub>1</sub> (Mg) (mmol Mg <sup>2+</sup> /g zeolita)	1,4	1,3	1,0
<b>Tiempo total de síntesis</b>			
Tiempo (h)	20,5	24	21,5
<b>Rendimiento</b>			
kg/batch 50 L	4,8	5,1	4,2

### 2.8.1.- Acondicionamiento de las materias primas

Independientemente del tipo de zeolita que se desee obtener, la elección de las materias primas que se utilizarán en el proceso de síntesis es un factor decisivo, y también afecta al rendimiento de la reacción y a la calidad de los productos finales obtenidos (Coombs et al., 1959). El gran número de trabajos publicados acerca de la síntesis de una zeolita determinada en los que se analizan los resultados obtenidos empleando diferentes materias primas es un indicador de la importancia que tiene la elección correcta de la materia prima que se va a emplear, independientemente de si ésta se halla en forma sólida o líquida (Barrer y Denny, 1961).

Como se ha visto ya, algunos procesos parten de disoluciones de silicato sódico y aluminato sódico, lo cual permite ajustar la composición de las materias primas de un modo simple. Sin embargo, los procesos más convenientes desde un punto de vista económico son aquellos que parten de materias primas sólidas, como por ejemplo las arcillas. El empleo de estos materiales requiere, en ocasiones, un acondicionamiento previo a su empleo en la síntesis de la zeolita.

Cuando la materia prima es el caolín una de las etapas de acondicionamiento es la activación por deshidroxilación. Se ha visto ya que este proceso es necesario a fin de poder obtener un material de reactividad razonable y se ha revisado también la influencia que dicho proceso tiene sobre el ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por reacción con ácidos o sales inorgánicas, hallándose que las regiones óptimas para la activación por deshidroxilación constituyen un buen punto de partida para el posterior ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diversos autores han acometido el estudio de las condiciones óptimas de calcinación de un caolín a fin de lograr su activación. Costa et al. (1988) establecen que las condiciones en las que se logra una zeolita A de máxima cristalinidad a partir de caolín se dan cuando éste último ha sido calcinado a una temperatura de 900 °C y un tiempo de 3 horas. Murat et al. (1990) hacen un estudio extenso acerca de las condiciones idóneas de calcinación llegando a conclusiones similares. Sin embargo, como se verá más adelante en este trabajo, estas condiciones óptimas no son extrapolables para la síntesis de otras zeolitas, ni siquiera cuando se trata de zeolitas X o Y, que pertenecen al mismo grupo que la zeolita A.

Como se ha descrito en el apartado 2.7, es preciso proceder al ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando se emplea caolín como materia prima en la síntesis de zeolitas tipo X o Y. Las diferentes opciones que existen para conseguir este objetivo dan lugar a

circunstancias de síntesis sensiblemente diferenciadas (para un análisis de la influencia de la adición de una fuente de sílice al caolín en la obtención de zeolita X véase por ejemplo el trabajo de Covián, 1991). En este estudio interesarán especialmente las circunstancias que afectan la síntesis de zeolitas X e Y a partir de caolín cuya razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha ajustado por reacción con un ácido o una sal inorgánica. Aunque existen algunos trabajos que describen este tipo de síntesis, no se conoce estudio alguno acerca de la influencia que tiene el ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la actividad del caolín, ni tampoco sobre la influencia que dicho factor tiene en el tipo y calidad de la zeolita final obtenida.

El aporte que el caolín puede hacer de ciertos elementos no deseables en la síntesis de una zeolita, Fe y Ti entre otros, debe evitarse mediante un acondicionamiento al efecto. En aquellas ocasiones en las que es preciso proceder al ajuste de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  el mismo proceso de ajuste ayuda a la eliminación de dichos elementos. Cuando no hay ajuste de dicha razón, es conveniente emplear alguno de los procedimientos de eliminación (Marinov et al., 1988).

### 2.8.2. Disolución de las materias primas en álcalis

Se habla de disolución de una materia prima cuando se parte de una sustancia sólida, por contraposición a la situación en la cual se mezcla un silicato y un aluminato, se les añade a una solución alcalina, etc. Esta etapa, cuando se da, transcurre de una forma muy diferente según el tipo de materia prima de la que se parte. En general se puede tener: (i) Materias primas sólidas que incluyen solamente silicio o aluminio y (ii) Materias primas que incorporan ambos elementos en un mismo sólido.

En el caso de **materias primas sólidas que incluyen solamente silicio o aluminio** el proceso de disolución es más simple y existen trabajos que analizan el efecto que la naturaleza de este tipo de materias primas tiene sobre el producto final obtenido. Para el silicato de sodio se han descrito dos grupos diferentes atendiendo a los productos finales a que dan lugar (Freund, 1976): (i) *Fuentes de carácter activo*. Constituidas fundamentalmente por sílices sólidas y suspensiones coloidales, tienen tendencia a dar lugar a la formación de zeolita P. (ii) *Fuentes de carácter inactivo*. Entre ellas se incluyen los silicatos sódicos hidratados, particularmente el metasilicato, y dan lugar fundamentalmente a zeolita X. Con el fin de explicar la diferente actividad de las dos clases de fuentes de Si, Freund propone que se tengan en cuenta dos hechos: (i) La *naturaleza de los iones o micelas presentes en la solución de silicato* depende

## INTRODUCCION

del procedimiento de preparación de la solución (el método de preparación de la solución de aluminato no tiene ningún efecto sobre el proceso de cristalización). (ii) La *actividad de la fuente de silicio* está directamente relacionada con las impurezas presentes en la misma.

Para fuentes de silicio en solución se ha descrito una escala de actividad, la cual se hallaría en dependencia directa del diámetro medio de las partículas de zeolita cristalizadas (Freund, 1976). Desgraciadamente, esta definición es claramente insuficiente al no buscar razones de carácter más directo acerca del origen de esta actividad. Hay que reconocer, no obstante, que establecer esta función no es simple y que, como consecuencia, la proposición de Freund es digna de ser tomada en cuenta por ser la primera que establece el concepto de actividad de las fuentes de silicio.

Una aproximación diferente al concepto de actividad de una fuente de silicio es la aportada por Hamilton et al. (1993) quienes expresan la actividad de una fuente de silicio como el potencial de nucleación de la mezcla de síntesis, esto es, la tendencia del sistema a formar núcleos de zeolita X durante el proceso de síntesis. Si una determinada cantidad de reactivos es convertida en producto cristalino, el sistema que dé lugar a cristales mayores habrá producido la menor cantidad de núcleos y viceversa. Los sistemas que producen menor número de núcleos precisarán más tiempo para alcanzar una conversión completa, debido a la menor área acumulativa disponible para el crecimiento cristalino (Den Ouden y Thompson, 1992).

Trabajos posteriores sobre el mismo tema muestran que la actividad de una fuente de silicio está relacionada con el nivel de impurezas de Al que presenta (Lowe et al., 1980). Parece ser que la cantidad de impurezas presente en una fuente de silicio se halla en relación directa con su actividad siempre y cuando dichas impurezas se encuentren dentro de la red cristalina que forma la fuente de silicio (Freund, 1976). El elemento que mejor cumple esta regla es el aluminio (Freund, 1976) (Hamilton et al., 1993). Aunque contribuyen en menor proporción a la actividad, otros elementos como Fe, Ca y Mg presentan el mismo tipo de comportamiento que el aluminio (Hamilton et al., 1993).

Se han realizado algunos trabajos acerca de la influencia de las materias primas en la síntesis de zeolitas en medios no acuosos que permiten extraer alguna conclusión acerca de la influencia que tiene el disolvente en el proceso de formación del gel, aunque estos trabajos son muy escasos. Herreros y Klinowski (1995) describen la

síntesis de sodalita a partir de diferentes fuentes de silicio y aluminio en medio no acuoso. Se emplea silicoglicolato de sodio (en el cual el silicio tiene coordinación V) como fuente de silicio, e hidróxido de aluminio, isopropóxido de aluminio y pseudobohemita como fuentes de aluminio. Dai et al. (1988) analizan la influencia de la materia prima en la síntesis de la zeolita ZSM-5 en ausencia de reactivos orgánicos. Aún teniendo lugar la síntesis en un medio no acuoso, se describen diferencias en el resultado, tanto cualitativo como cuantitativo, de la reacción según las materias primas de las que se parte. Parece, pues, que existe una influencia importante que procede de la materia prima en sí, y que el disolvente puede ayudar o no a fomentar estas diferencias pero en ningún caso es el causante único de las mismas.

El caso de **disolución de materias primas que incorporan silicio y aluminio**, como las arcillas, es algo más complejo. Mientras que con un ácido se lograba la disolución selectiva de aluminio, con una base se disuelven simultáneamente Si y Al, dando lugar a una destrucción general de la red aluminosilíceica. La disolución de la arcilla es no congruente y da lugar a la formación de nuevos aluminosilicatos minerales. La disolución de Si se produce a una velocidad muy superior a la del Al aunque la velocidad de ambas reacciones depende fuertemente de la naturaleza y estado de ambos constituyentes. El aluminio presenta un comportamiento más uniforme e independiente del tratamiento que se da a la arcilla, al contrario de lo que sucede con el silicio: generalmente, el SiO<sub>2</sub> libre y el SiO<sub>2</sub> ligado a la alúmina reaccionarán de un modo distinto con el álcali, esto es, las velocidades de disolución serán diferentes (Chakraborty, 1993). El SiO<sub>2</sub> libre se disuelve más fácilmente, pero no puede ser completamente eliminado de la caolinita por extracción con álcali (Langston y Jenne, 1964). Es esta la causa que origina unos resultados notablemente diferentes en la reacción de la caolinita con un álcali según si ésta ha sido calcinada o no: cuando se emplea caolinita calcinada en la región de 900-1100 °C, aquella en la que tiene inicio la aparición de nuevas fases (apartado 2.3), se obtiene una nueva fase de sílice que es más fácilmente atacable por el álcali, lo cual da lugar a una disminución de la razón SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a un producto de elevada superficie específica (se han descrito valores en torno a 270 m<sup>2</sup>/g) (Okada et al., 1995). Estas diferencias dependen mucho de las condiciones de calcinación del caolín, hasta tal punto que la evolución de la razón SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la disolución en función del tiempo constituye una indicación de cómo se afecta la estructura de la caolinita durante la deshidroxilación.

## INTRODUCCION

La naturaleza del caolín calcinado influye en la cinética de la reacción del silicio y aluminio que contiene con NaOH. En un caolín sin calcinar, la velocidad de disolución de silicio depende de la superficie específica inicial del caolín, mientras que este comportamiento no se observa para el Al. La calcinación del caolín afecta la reactividad de Si y de Al, aunque en este caso se observa una dependencia entre la velocidad de reacción inicial de ambos y la superficie específica del caolín calcinado. Existe una relación directa entre la superficie específica del caolín calcinado y la velocidad de disolución de Si y de Al: a mayor superficie específica inicial mayor velocidad de disolución. En el caso del caolín sin calcinar, la relación solamente se cumple para el Si, pero no para el Al (Blasco et al., 1990).

La naturaleza de las curvas cinéticas obtenidas en la reacción del caolín con el hidróxido de sodio es semejante a la observada para la reacción con ácidos inorgánicos. La mayor parte de la curva se puede ajustar a una ecuación del tipo:

$$X_{Al} = kt^n \quad (2.12)$$

donde  $X_{Al}$  es la conversión de aluminio en un tiempo  $t$  y  $n$  y  $k$  son constantes (Mitra et al., 1986). No se ha descrito, no obstante, un mecanismo para la disolución de una arcilla en medio básico, aunque se acepta que la etapa controlante es la reacción en la superficie del sólido (Labrid y Duquerroix, 1991).

### 2.8.3.- Formación del gel

La mezcla de los diferentes reactivos, o alternativamente la disolución de las fuentes de silicio y aluminio en medio alcalino, conduce a la formación de una fase que habitualmente es conocida como *gel*. A pesar de recibir esta denominación dicho gel puede tener un aspecto muy variable según los componentes a partir de los cuales se forma, así como de las condiciones de formación a las que se le someta. Pueden obtenerse geles opacos, translúcidos, transparentes o simplemente suspensiones acuosas de sólidos (Breck, 1974).

La formación del gel es debida al aumento de la fuerza iónica de la disolución: la doble capa eléctrica que rodea cada partícula se ve reducida, permitiendo que las partículas se agreguen formando una microestructura extensa consistente en una red aleatoria de cadenas. La química de estos geles es compleja y existe un gran número de estudios acerca de las especies que aparecen en ellos así

## ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

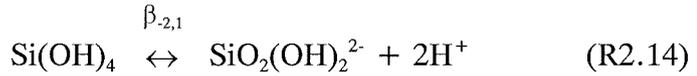
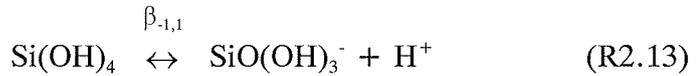
como las reacciones que tienen lugar entre ellas. A fin de entender un poco como se comportan estos geles vamos a considerar una situación ideal en la que existe en la solución alcalina (i) únicamente silicato (ii) únicamente aluminato y (iii) una situación real, verdaderamente compleja, en la que existen aluminosilicatos.

**(i) Disoluciones de silicatos.** En una solución alcalina en la que se halla presente silicato sódico únicamente, el equilibrio que tiene lugar puede dividirse en tres categorías:

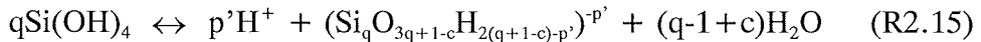
(a) La ionización del agua



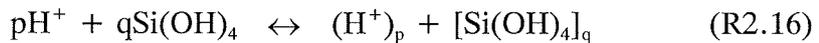
(b) La hidrólisis del ácido silícico



(c) La formación de especies de silicatos polinucleares de acuerdo con la fórmula general:



donde  $q-1$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se liberan como consecuencia de la formación de cadenas en el silicato, y  $c$  denota el número de cierres de anillos en las especies de polisilicato. De todas formas, como la actividad del agua es uno en la constante de equilibrio debido a su gran exceso, no es posible a partir de estos datos deducir el número de moléculas de agua liberadas. Por ello, la fórmula general puede simplificarse de la siguiente manera:



donde  $p = -p'$  en la fórmula anterior. Nótese que  $p$ , definido de esta forma, siempre adopta valores negativos, lo que quiere decir que los protones son liberados en el momento de la formación de las especies de polisilicato. Los complejos son descritos mediante la notación  $(p,q)$ . Valores precisos de las constantes correspondientes a las

## INTRODUCCION

especies (-1,0), (-1,1) y (-2,1) fueron determinados previamente por Sjöberg et al. (1983). Las expresiones obtenidas es ese estudio fueron las siguientes:

$$\log \beta_{-1,0} \equiv \log k_w = -14,013 + 1,022 \frac{\sqrt{[Na^+]}}{1 + \sqrt{[Na^+]}} - 0,22[Na^+] \quad (2.13)$$

$$\log \beta_{-1,1} = -9,842 + 1,022 \frac{\sqrt{[Na^+]}}{1 + \sqrt{[Na^+]}} - 0,11[Na^+] \quad (2.14)$$

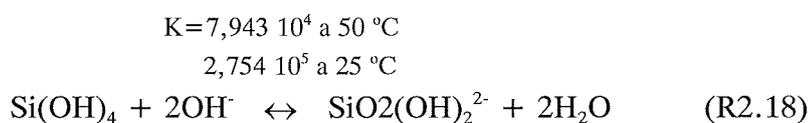
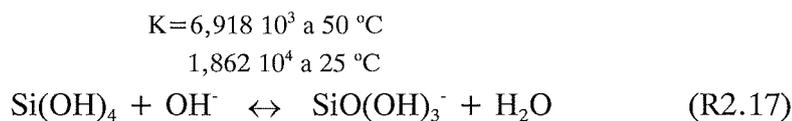
$$\log \beta_{-2,1} = -23,27 + 3,066 \frac{\sqrt{[Na^+]}}{1 + \sqrt{[Na^+]}} - 0,31[Na^+] \quad (2.15)$$

Como puede observarse, la concentración del ión sodio debe tenerse en consideración cuando se evalúan las constantes de equilibrio. En la tabla 2.25 se presentan los valores de las constantes de formación para diferentes concentraciones de  $Na^+$  expresadas mediante la ecuación:

$$\log \beta_{pq} = \log \beta_{pq}^0 + k[Na^+] \quad (2.16)$$

donde  $\beta_{pq}$  se define según el equilibrio (R2.16).

El pH tiene un efecto principal sobre el grado de polimerización de la especie  $Si(OH)_4$ . Si se supone que el equilibrio no se halla modificado por la presencia de pequeñas cantidades de aluminosilicato, se pueden tomar como válidos los resultados obtenidos por Lägerstrom (1959) que describen los equilibrios de disociación de soluciones de silicatos:



ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

**Tabla 2.25.-** Constantes de formación y su dependencia con la concentración de Na<sup>+</sup> (Svensson et al., 1986)

ESPECIE	p	q	log β <sub>pq</sub>	k (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Dímero	-1	2	-5,0	-0,10
	-2	2	-18,0	-0,06
	-4	2	-42,1	-0,58
Trímero	-3	3	-25,2	-0,33
	-6	3	-63,0	-0,90
Tetrámero	-2	4	-8,9	-0,17
	-4	4	-32,5	-0,51
	-8	4	-84,1	-1,17
Hexámero	-4	6	-25,0	-0,53
	-6	6	-47,6	-0,94
Octámero	-6	8	-38,0	-1,00
	-8	8	-64,0	-1,17
<i>Polímero</i>	-16	32	-65,4	-2,55

Las concentraciones bajas en Si, el pH elevado y una temperatura alta favorecen la presencia de monómeros o de oligómeros de pequeña talla (Kinrade y Swaddle, 1988a y 1988b).

La distribución de silicio entre las diferentes estructuras se halla en fuerte dependencia de la razón  $R = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  (Engelhardt et al., 1975). Además, la respuesta de cada una de las 19 especies es diferente cuando se varía la razón R. En el caso de monómeros (1), dímeros (2), trímeros lineales (3), trímeros cíclicos (4), trímeros cíclicos ramificados (7), trímeros cíclicos con puente (9) y heptámeros pentacíclicos (16), el porcentaje de anión presenta un decrecimiento monótono al aumentar la proporción de silicato. El tetrámero lineal (5), tetrámero cíclico (6), tetrámero cíclico ramificado (8), pentámero bicíclico (10) hexámero tricíclico (11) hexámeros tricíclicos cis y trans (12, 13) y octámero hexacíclico (18) presentan cada uno de ellos un máximo distinto con el aumento de porcentaje de silicato. Sólo el octámero cúbico (17) y el doble hexámero (19) muestran un crecimiento monótono al aumentar el porcentaje de silicio (Bell, 1989) (McCormick et al., 1987).

## INTRODUCCION

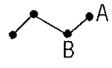
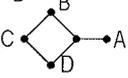
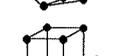
La tabla 2.26 muestra el porcentaje relativo de cada una de las especies en función de la razón R. Como puede observarse, se dan diferentes rangos de porcentaje de silicato en los cuales se produce el máximo de concentración para una especie determinada. El tamaño del anión no es la única característica que motiva esta distribución. Se ha observado (Bell, 1989) que la distribución de conectividades sugiere que los aniones con conectividad superior tienden a alcanzar máximos de concentración a porcentajes de silicato elevados (por ejemplo, el heptámero pentacíclico alcanza un máximo para R inferior que el octámero hexacíclico). También se observa que, para aniones con el mismo número de átomos de Si, una estructura lineal alcanza su máximo a valores de R menores que los correspondientes para una estructura cíclica (véase, por ejemplo, el caso de los trímeros y tetrámeros cíclicos y lineales). Este fenómeno podría explicarse quizás por el hecho de que valores altos de R favorecen el predominio de enlaces Si-O-Si más largos.

La distribución de los iones silicato depende mucho de la naturaleza de los cationes presentes en el medio. No existe duda de que la formación de pares anión-cación tiene una marcada influencia sobre la distribución de especies presentes en el medio. Es de esperar que los cationes más pequeños (iones de metales alcalinos hidratados) formen pares con más fuerza que los cationes mayores. Sobre esta base, las observaciones sugieren que el apareamiento de los iones silicato más pequeños y, por tanto, más lábiles, con cationes produce una desactivación de los mismos que les impide formar estructuras por condensación. Es de esperar que a medida que aumenta la talla del catión, aumente el grado de oligomerización (McCormick et al., 1988).

(ii) **Disoluciones de aluminatos.** La figura 2.24 resume la especiación de las disoluciones de aluminio  $\text{Al}^{3+}$  en función del pH. Es interesante destacar el estrecho rango de pH que existe entre la predominancia de la especie  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y la especie  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (muy diferente de lo que sucede, por ejemplo, con el  $\text{Fe}^{3+}$ ). Este hecho refleja la facilidad con que el aluminio puede cambiar su coordinación de 6 a 5 y a 4 (muy al contrario, las especies del tipo  $\text{SiO}_6$  se forman únicamente a presiones de varios GPa). La única especie relevante a pH básicos entre 7 y 13 es el  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  tetraédrico. A pH superiores el  $\text{Al}^{\text{III}}$  puede pasar a número de coordinación 6 para dar lugar a  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  (Akitt et al., 1972).

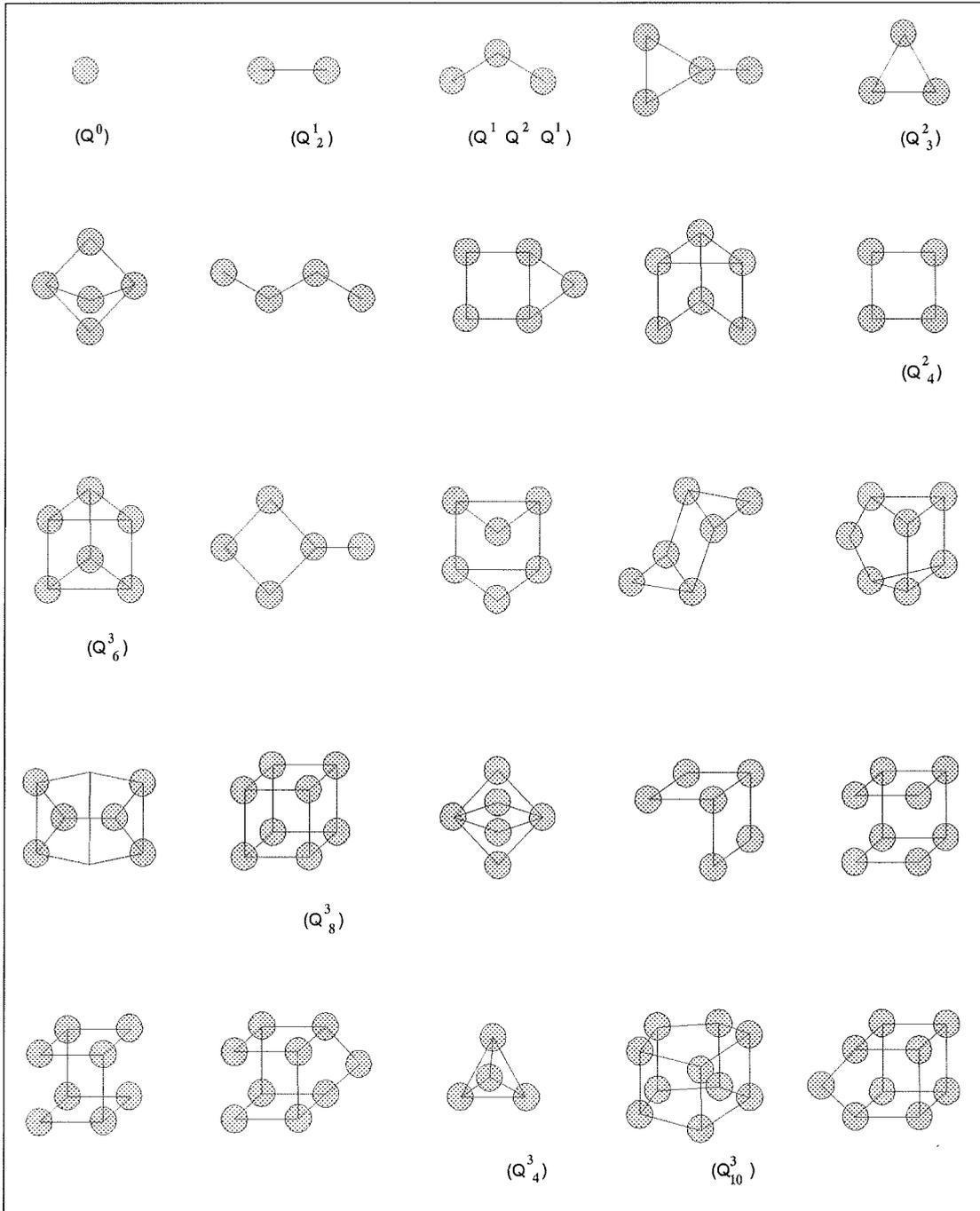
ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

**Tabla 2.26.-** Efecto de la proporción de silicato en el porcentaje de SiO<sub>2</sub> de un ión silicato dado (Bell, 1989)

Nº	Estructura	R=1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
1	 A	18,0	6,0	-5,0	6,0	5,0
2	 A	5,2	1,5	1,2	0,9	1,1
3	 B A	2,4	1,0	1,2	0,7	0,7
4	 A	2,8	1,6	0,6	0,3	0
5	 A B	1,0	1,1	0,5	0	0
6	 A	0	0,3	1,2	0,6	n.o.
7	 C A	2,0	1,0	0,9	0,2	0
8	 B C A D	2,0	2,1	3,3	1,8	1,7
9	 A B	0,5	0,5	0,5	0	0
10	 B C A D	1,0	1,7	0	0	0
11	 B C A D	0	0,8	1,8	0,8	0,6
12	 A B	0	0,4	0,3	0	0
13	 A B	0	0,4	0,3	0	0
14	 A B	0,3	0,5	0,7	0	0
15	 A B	0,4	0,6	1,4	0,3	0,3
16	 A B	0,4	0	0	0	0
17	 C A B	0	0	0,1	n.o.	n.o.
18	 A B C	0,2	0,3	0,2	n.o.	n.o.
19	 A B C	0	0,1	0,2	0,2	0,3

n.o. = no observable

INTRODUCCION



**Figura 2.23.-** Estructuras de silicatos detectadas mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en medio acuoso alcalino (Swaddle et al., 1994)

La facilidad con que el  $\text{Al}^{\text{III}}$  se incorpora en las posiciones tetraédricas de un aluminosilicato contrasta con la dificultad que tienen los iones  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  para formar oligómeros de aluminato en solución (Kinrade y Swaddle, 1989). Estas uniones se llevan a cabo evitando enlaces del tipo Al-O-Al (Lowenstein, 1954); el  $\text{Al}^{\text{III}}$  prefiere la coordinación con dos tetraedros de silicio (el enlace Al-O-Al tiene

una energía que es 120 kJ/mol, mayor que la correspondiente a un enlace del tipo Al-O-Si-O-Al) (Schröder y Sauer, 1993).

(iii) **Disoluciones de aluminosilicatos.** Los aniones aluminosilicato se forman por condensación de aniones  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  con aniones silicato. En soluciones muy básicas en las que la mayoría del silicio se halla presente en forma de aniones  $(\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-x})^{x-}$ , la formación de aniones aluminosilicato puede representarse mediante la ecuación:

**Tabla 2.27.-** Clasificación de las diferentes especies (Fitzgerald et al., 1992)

ESPECIES MONOMERICAS	ESPECIES POLIMERICAS
$(\text{SiO}_4)^4-$	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ Dímero
$(\text{SiO}_3(\text{OH}))^3-$	$(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ Trímero lineal
$(\text{SiO}_2(\text{OH})_2)^2-$	$(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ Trímero cíclico
$(\text{SiO}(\text{OH})_3)^-$	$(\text{Si}_4\text{O}_{13})^{10-}$ Tetrámero lineal
	$(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ Tetrámero cíclico
	$(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ Octámero cúbico



De esta reacción, resulta evidente que, para una concentración fija de silicato, la concentración de aluminosilicato aumentará a medida que aumente la concentración de aluminato y a medida que descienda el pH (McCormick et al., 1989<sup>a</sup> y 1989b).

Por lo general, la solubilidad de los aluminosilicatos alcalinos en medio básico es mucho menor que la de los silicatos. Este hecho se halla relacionado con el comportamiento químico del aluminio: como se ha visto ya, a pH superior a 11 este elemento existe únicamente como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en forma tetraédrica. Los grupos Al-OH no son ionizables y permanecen disponibles para participar en la polimerización sea cual sea el pH. Los datos experimentales publicados relativos a la presencia de oligómeros de aluminosilicatos en soluciones básicas son, por otra parte, escasos.

El aluminio se puede combinar con cualquier especie de silicato, aunque lo hace preferentemente con aquellas estructuras de tamaño mayor. Una vez tiene lugar esta combinación, la polimerización posterior tiene lugar a una velocidad muy inferior (Harvey y Dent Glasser, 1989). La explicación pudiera estar relacionada con la densidad de carga presente en los polímeros de silicato. El monómero puede tener una carga de hasta -4, mientras que dímero, trímero y tetrámero pueden tener respectivamente tres, dos o una carga negativa. De modo que, cuanto mayor es la

## INTRODUCCION

especie de silicato, menor es la densidad de carga que presenta por átomo de silicio, por lo cual es más fácil la aproximación de un grupo  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Una vez efectuada la unión de una de estas especies con un aluminato, pudiera suceder un enrollamiento en torno a uno de los átomos de aluminio. De esta forma, el aluminio reaccionaría sin romper enlaces Si-O-Si, lo cual es consistente con las observaciones efectuadas por Hoebbel et al. (1982). Posteriores reorganizaciones debidas a la dilución o a un aumento de la alcalinidad pueden tener lugar por rotura de enlaces Si-O-Si. Los enlaces Al-O-Si no se bloquean en solución alcalina. Eso implica que las soluciones con un alto contenido en silicato y una baja alcalinidad presenten tiempos de gelificación elevados, debido a que resulta imposible una reorganización para suministrar aluminato libre. Los cálculos realizados por Caullet y Guth (1989) muestran que la formación de especies bicíclicas se halla favorecida por la presencia de anillos (cada uno de los ciclos) que contienen un número par de tetraedros. La concentración de oligómeros formados por dobles anillos de cuatro y seis miembros es respectivamente mayor que la concentración de las especies que contienen anillos de dos, tres o cinco miembros. Este hecho es consistente con la regla de Lowenstein y puede relacionarse con el hecho de que los armazones de zeolitas ricas en alúmina, que son obtenidas en medio alcalino, pueden construirse en muchos casos a partir de anillos con un número par de tetraedros.

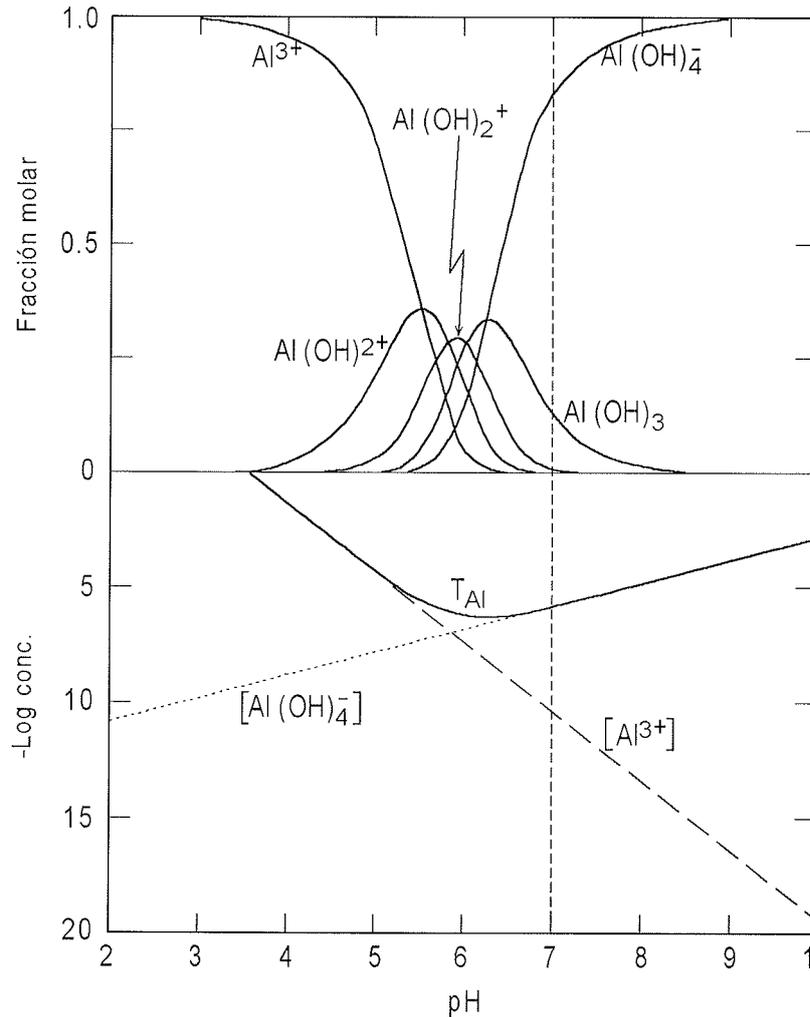
La formación del gel viene acompañada de una condensación y subsecuente liberación de NaOH hacia la solución hasta que se llega a una etapa de equilibrio. La concentración final de NaOH determina la solubilidad del gel y de las especies de silicato y aluminosilicato presentes en la solución:



La etapa de formación del gel es determinante de las características del mismo, pero también tiene una influencia capital sobre las etapas posteriores de formación de la zeolita. Dicho proceso de formación del gel se halla influenciado por un gran número de variables, entre las que cabe destacar las siguientes:

- Temperatura
- Agitación
- Naturaleza de los reactivos
- Procedimiento de mezcla de los reactivos
- Composición

ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA



**Figura 2.24.-** Distribución de especies monoméricas en función del pH en la hidrólisis del  $\text{Al}^{\text{III}}$ . Cuadro superior: fracción molar de especies solubles. Cuadro inferior: concentraciones molares de  $\text{Al}^{3+}$  (línea de trazos),  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (línea de puntos) y Al total disuelto (curva sólida) (Swaddle et al., 1994)

**Temperatura.** Tiene influencia sobre el tiempo de formación del gel: a mayor temperatura, menor tiempo de formación. Una temperatura excesivamente elevada puede producir, sin embargo, la aparición de núcleos de cristalización, lo cual iniciaría el proceso de cristalización en un momento en el que la concentración de especies no es la adecuada para la formación de la zeolita deseada.

**Agitación.** Debe ser la suficiente para asegurar una buena homogeneidad en el medio de reacción.

## INTRODUCCION

**Naturaleza de los reactivos.** Este factor, junto con el orden en que son introducidos en el reactor y la forma de mezclado de los mismos tiene una influencia decisiva sobre el gel resultante y, como consecuencia, sobre la cinética de los procesos de formación del gel y cristalización. La suma de estos factores interviene notablemente sobre las características del producto final obtenido. No sólo es importante considerar las concentraciones de cada uno de los reactivos presentes en el medio de formación del gel, sino también las especies químicas que están disponibles para la reacción (Breck, 1974) (Barrer, 1982). Como se ha visto ya en este capítulo, los resultados obtenidos utilizando diferentes aluminosilicatos sugieren, en efecto, que existe una dependencia entre la naturaleza y tipo de zeolita obtenida y la composición de la mezcla inicial.

**Procedimiento de mezclado de los reactivos.** Covián (1991) y Lucas et al. (1992, 1993a y 1993b) describen la formación de zeolita X a partir de caolín y una fuente adicional de sílice, mostrando cómo el momento en que se mezclan los diferentes reactivos influye sobre la naturaleza de los productos finales.

**Composición.** La influencia de las razones molares sobre el proceso de formación de una zeolita ha sido ampliamente discutida. Rollman (1983) presenta una sinopsis acerca de la influencia de la concentración de los componentes del gel sobre el proceso de cristalización (tabla 2.28).

**Tabla 2.28.-** Influencia de las diferentes razones molares sobre el proceso de formación de una zeolita (Rollman, 1983)

RAZON MOLAR	INFLUENCIA PRINCIPAL
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Composición del armazón
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Velocidad de cristalización
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	Peso molecular, concentración de $\text{OH}^-$
$\text{Na}^+/\text{SiO}_2$	Estructura, distribución

**Razón molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Es deseable la obtención de una zeolita X de baja razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dado que su capacidad de intercambio iónico será superior. Se ha observado que valores inferiores a 2,5 dan como resultado la obtención de mezclas A-X (Covián, 1991). Por otro lado, valores altos dan como resultado zeolitas de menor capacidad de intercambio.

**Razón molar  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ .** Esta variable está relacionada con la producción de zeolita de un modo inversamente proporcional (Barrer y Mainwaring, 1972). Por tanto, conviene manejar valores bajos. Se ha observado, sin embargo, que valores muy bajos pueden conducir a la formación de zeolita P. Por otra parte, valores altos conducen a la formación de zeolita A (Covián, 1991).

**Razón molar  $H_2O/(Na_2O+K_2O)$ .** Esta variable controla la distribución de tamaño de partícula, es decir, afecta a la cinética del proceso de cristalización (Covián, 1991) junto con la temperatura de cristalización. Conviene tener velocidades de cristalización relativamente bajas para obtener una zeolita X.

**Razón molar  $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ .** El potasio favorece la inserción de Al en la red cristalina, disminuyendo así el valor de la razón Si/Al, pero valores muy altos de esta especie conducen a la formación de zeolita P.

Como se deduce de las tablas 2.29 y 2.30, las razones molares idóneas para cada materia prima pueden variar notablemente. Los primeros valores propuestos para la síntesis de zeolita X aparecen en los trabajos de Milton (1959) para la síntesis de la zeolita X a partir de silicato y aluminato sódicos (tabla 2.21) Con este rango de razones molares se puede sintetizar zeolita X con una razón molar  $SiO_2/Al_2O_3$  de aproximadamente 2,3 (Kuhl, 1987) no pudiéndose alcanzar el valor de 2,0, característico de la zeolita X de bajo contenido en sílice (LSX)<sup>1</sup>. Los rangos propuestos por Kuhl para la síntesis de LSX a partir de silicato y aluminato sódicos se hallan en la tabla 2.19. Cuando la composición del gel inicial es modificada con el objetivo de obtener LSX se alcanza rápidamente la región en la que cocrystaliza la zeolita A. Tatic y Drzaj (1985) estudiaron las condiciones óptimas de cristalización de la zeolita LSX. No obstante, variando la razón Na/K, las razones molares iniciales reportadas en la literatura pueden ser modificadas, partiendo tanto de geles de aluminosilicato como de arcillas calcinadas (Coe et al., 1988). Las condiciones de trabajo empleadas por estos autores se hallan descritas en la tabla 2.22. La formación de LSX en este último caso no requirió la adición de sílice. Fue suficiente con la sílice aportada por el caolín. En la tabla 2.24 se muestran los valores obtenidos por Covián (1991) para diferentes materias primas.

#### 2.8.4.- Envejecimiento

Se trata de una etapa facultativa en la cual se favorece el inicio de la nucleación de la especie a cristalizar. Durante el periodo de envejecimiento tiene lugar la creación de los fragmentos que posteriormente se combinarán para formar las celdas elementales de la estructura zeolítica (ver figura 2.27). Durante este proceso el sistema tiende hacia una distribución uniforme de los átomos de Al y Si (Breck y Flanigen, 1968).

---

<sup>1</sup>LSX: Low Silica X

INTRODUCCION

**Tabla 2.29.-** Condiciones típicas de formación de geles para diferentes zeolitas sintetizadas a partir de geles compuestos de Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Breck, 1974)

Zeolita	Composición reactivos			Temp. (°C)	Composición zeolita		
	(razón molar)				(razón molar)		
	Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> O
A	1	2	17,5	20-175	0,5	2	4,5
P <sub>c</sub>	0,5	3,8	47	60-150	0,2-0,5	2-5	5
P <sub>t</sub>	0,8	8	a	60-250	0,2-0,3	3,2-5,3	-
X	1,2	3	40	20-120	0,3-0,5	2,0-3,1	-
Y	0,4	20	40	20-175	0,2-0,3	3,0-6,1	-
HS	0,9	3,0	12,1	100	0,6	2,1	2,4

<sup>a</sup>Sólidos/H<sub>2</sub>O=1:6

**Tabla 2.30.-** Condiciones típicas de formación de geles para diferentes zeolitas sintetizadas a partir de metacaolín y NaOH (Breck, 1974)

Zeolita	Composición reactivos			Temp. (°C)	Composición zeolita		
	(razón molar)				(razón molar)		
	Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> O		Na <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O / Na <sub>2</sub> O
A	1,2	2	40	80-85	0,5	2	4,5
P	0,4	10	30	100	0,2-0,5	2-5	5
X	1	4	40	100	0,4	2,5	-
Y <sup>(1)</sup>	0,5	7	40	100	0,3	3,5	-
Y <sup>(2)</sup>	0,5	10	40	100	0,2	4,1	-

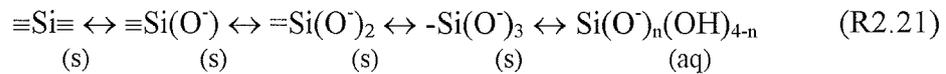
<sup>(1)</sup> Preparada a partir de metacaolín, NaOH y silicato sódico

<sup>(2)</sup> Preparada a partir de metacaolín lixiviado con ácido y NaOH

## ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

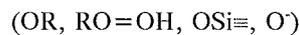
De un modo ideal podrían considerarse dos situaciones extremas para la etapa de envejecimiento: (i) Envejecimiento en ausencia de aluminio y (ii) Envejecimiento en presencia de aluminio. La primera correspondería a una solución de silicato mientras que la segunda correspondería a la situación que ocurre en la síntesis de una zeolita. Esta aproximación puede permitir una mejor comprensión de los mecanismos involucrados en el envejecimiento de un gel destinado a la preparación de una zeolita.

**(i) Envejecimiento en ausencia de aluminio.** El envejecimiento del gel en ausencia de aluminio da como resultado la rápida disolución de las partículas de sílice coloidal dentro de los gránulos de gel y el consumo rápido de los iones hidróxido. La velocidad inicial de disolución, normalizada a la superficie de la partícula de sílice, es de aprox.  $12 \mu\text{mol}/(\text{hm}^2)$  (Ginter et al., 1992b). Los resultados de MAS RMN sugieren que la disolución de la sílice tiene lugar mediante un mecanismo de despolimerización de superficie por etapas tal y como muestra el esquema:



En esta representación los segmentos horizontales representan uniones de tipo siloxano con la sílice de la partícula y (O<sup>-</sup>) representa un grupo hidroxilo ionizado en la superficie.

La velocidad de disolución de la sílice es independiente de la concentración de hidróxido por encima de pH 12 y libera aniones de silicato monómeros,  $\text{Si}(\text{O}^-)_n(\text{OH})_{4-n}$  que se difunden libremente en los huecos de la microestructura formada por los gránulos que componen el gel. A medida que avanza la disolución, la concentración de sílice aumenta y el pH disminuye. Estos cambios dan lugar a la polimerización de los monómeros de silicato para formar aniones silicato oligómeros. La disolución y condensación de la sílice tiene lugar mediante las siguientes reacciones:



El proceso de condensación libera aniones hidróxido, pero el aumento esperado del pH se ve atenuado por la tendencia que tienen las estructuras polimerizadas a ser más ácidas que el monómero de silicato. Como consecuencia, el pH disminuye a medida

## INTRODUCCION

que la disolución avanza. Esta disolución continúa, sin embargo, hasta que se consume toda la sílice o hasta que se alcanza el equilibrio correspondiente a la solubilidad de la sílice al pH final de la solución.

**(ii) Envejecimiento en presencia de aluminio.** La figura 2.25 muestra como, a medida que el contenido en Al del gel aumenta, la velocidad de disolución y de despolimerización de la sílice coloidal disminuyen. Ciertos estudios sugieren que la adsorción de iones aluminato en la superficie de la sílice inhibe la disolución por repulsión electrostática de los iones hidroxilo de la superficie de la partícula. Sin embargo, la lenta desaparición de Al de la solución durante el envejecimiento no puede atribuirse únicamente a la adsorción de aniones aluminato sobre la superficie de las partículas de sílice, ya que este proceso es muy rápido. Por otro lado, la persistentemente baja concentración de Si en la fase líquida sugiere que los aniones silicato producidos por la disolución de la sílice reaccionan rápidamente con los aniones aluminato para dar un precipitado de aluminosilicato.

Ginter et al. (1992a) obtienen que, en el caso de envejecer un gel para síntesis de zeolita NaY a partir de sílice coloidal, la adición del aluminio en la red de aluminosilicato se produciría de la siguiente manera:



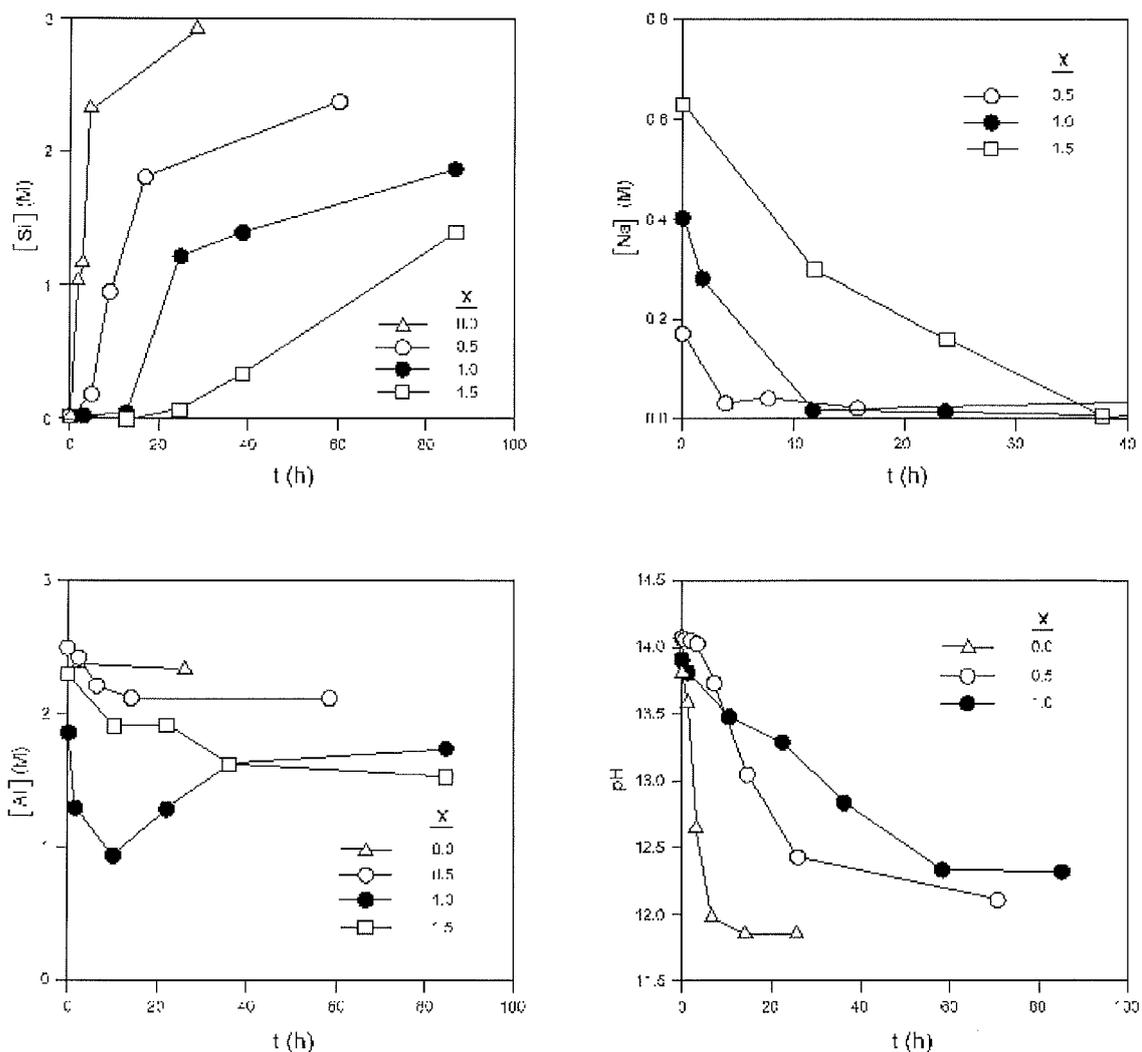
(T= Si, Al)

Las variables que inciden en la etapa de envejecimiento son, fundamentalmente, dos: tiempo y temperatura.

**Tiempo.** El tiempo produce como efecto un aumento de la reactividad del gel, pero conduce a un coste mayor de producción. Tiempos bajos de envejecimiento llevan a la formación de zeolita P. Sin embargo, una prolongación excesiva del envejecimiento puede impedir la formación de una fase cristalina pura.

**Temperatura.** Tiene un efecto primordial sobre el envejecimiento: un valor alto favorecería la formación de especies más estables y un inicio prematuro de la etapa de cristalización, mientras que un valor bajo puede impedir la reorganización de las estructuras.

## ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA



**Figura 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)

### 2.8.5.- Nucleación

En todo proceso de cristalización puede observarse la necesidad de un periodo previo de incubación en el cual se forman pequeños núcleos cristalinos a partir de zonas de supersaturación. El tiempo de incubación necesario depende fuertemente de la composición del medio. En algunos casos esta etapa se obvia mediante siembra de la disolución con pequeños cristales del producto a cristalizar.

La nucleación de la faujasita tiene lugar en un intervalo muy restringido de composiciones. Por RMN de  $^{27}\text{Al}$  se aprecia que, a razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en solución

## INTRODUCCION

bajas, se presenta la especie  $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ . A razones mayores, aumenta la proporción de otras especies como por ejemplo  $(\text{Al}(\text{O-Si})(\text{OH})_3)$ ,  $(\text{Al}(\text{O-Si})_2(\text{OH})_2)$ ,  $(\text{Al}(\text{O-Si})_3\text{OH})$  y  $(\text{Al}(\text{O-Si})_4)$ . Para una concentración de NaOH del orden de 2-3 M, rango en el cual tiene lugar la cristalización de las zeolitas A y X, puede encontrarse la especie  $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$  junto con  $(\text{Al}(\text{O-Si})(\text{OH})_3)$ ,  $(\text{Al}(\text{O-Si})_2(\text{OH})_2)$  y  $(\text{Al}(\text{O-Si})_3\text{OH})$  (Lechert y Kacirek, 1991). La especie  $(\text{Al}(\text{O-Si})_4)$  se observa únicamente en razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  elevadas y concentraciones de álcali inferiores a 1 M, región en la cual tiene lugar la nucleación de la zeolita P (Lechert y Kacirek, 1993).

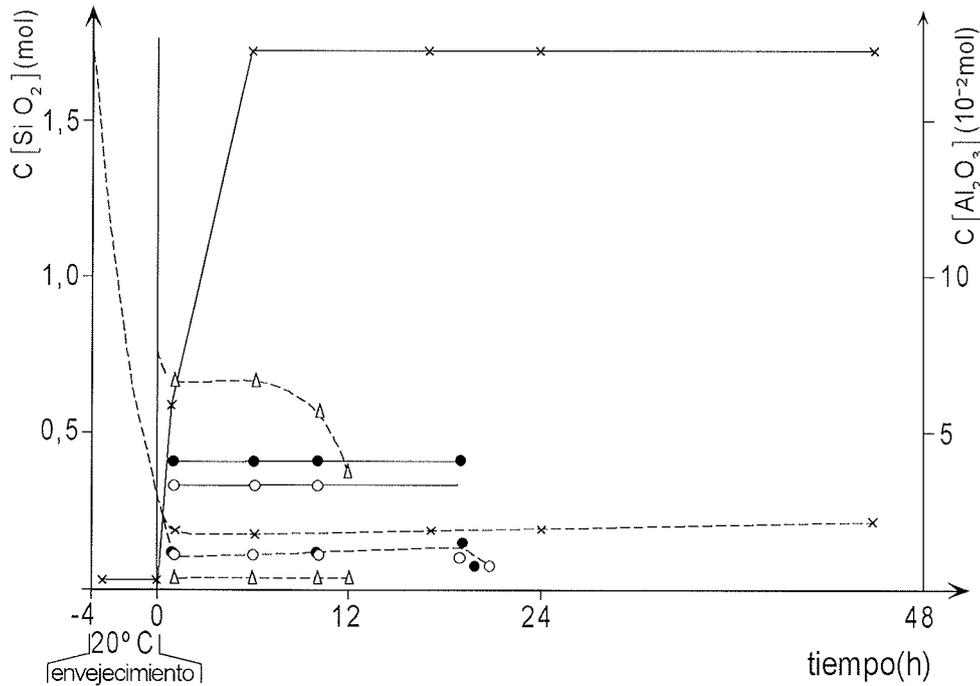
Por debajo de valores  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0$  cristaliza la zeolita A (que tiene una razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima a 2,0). A pH inferiores a 12,6 en NaOH cristaliza la zeolita P. Por encima de valores de 3,0 M en NaOH cristaliza analcima cuando la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  está por debajo de 10,0 en el gel. A razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bajas y alta alcalinidad se forma preferentemente hidroxisodalita. La zeolita X, con una composición bien definida, se obtiene en el rango  $2,04 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,90$ .

En la figura 2.26 se presenta la evolución de la concentración de silicio y aluminio frente al tiempo para mezclas preparadas con el fin de obtener zeolitas A y X respectivamente. Es interesante resaltar que la concentración de Si aumenta con el tiempo hasta estabilizarse, mientras que la concentración de Al disminuye hasta estabilizarse. A partir de ese momento, las concentraciones de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  se mantienen constantes hasta el inicio de la etapa de cristalización.

La cantidad y tamaño de los núcleos es de vital importancia en la síntesis de la zeolita X. En un rango de condiciones muy amplio, puede decirse que el crecimiento de la zeolita X es independiente de la concentración del gel. Sólo al final del proceso de cristalización la velocidad de disolución del gel amorfo de aluminosilicato puede llegar a ser la etapa determinante de la velocidad de cristalización.

La velocidad de difusión de las especies de silicio hacia la superficie de cristalización es baja, del orden de  $2 \cdot 10^3$  moles/m<sup>2</sup>/s, lo cual hace pensar que la concentración de Si en solución será siempre elevada (Lechert y Kacirek, 1991). Esto explicaría el hecho observado de que la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita formada no dependa demasiado de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del gel, sino más bien del pH. Por otro lado, de la medición del pH se observa que la concentración de iones  $\text{OH}^-$  se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el proceso de cristalización.

ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA



**Figura 2.26.-** Concentraciones de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la fase líquida durante la síntesis de zeolitas A, X e Y. Concentración de SiO<sub>2</sub> (línea sólida), concentración de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea de trazos), formación de zeolita A (triángulos), formación de zeolita X (círculos), formación de zeolita Y (cruces) (Fahlke et al., 1988)

Una vez que se alcanza el equilibrio entre el gel y la fase en solución se obtiene una velocidad de crecimiento lineal. La concentración de álcali en el equilibrio determina la solubilidad del gel y el contenido en Al así como las especies de Si presentes en la solución. Este equilibrio puede describirse de la siguiente forma (Lechert y Kacirek, 1993):



Se puede establecer una relación empírica entre la razón Si/Al del producto final, la constante de la velocidad de crecimiento lineal *k* y el contenido en Si de la solución (Lechert y Kacirek, 1993):

$$\log \frac{k}{(\text{SiO}_2)_{\text{sol}}} \cong -2,1 \left( \frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right)_{\text{produc}} + 3,0 \quad (2.17)$$

El inicio de la nucleación tiene lugar gracias a la presencia del gel (Lechert y Kacirek, 1993). Este favorece la formación de agentes estructurales tales como anillos de cuatro y seis miembros que se hallan presentes en la zeolita. Esto implica una cinética heterogénea.

## INTRODUCCION

Subotic et al. (1980) defienden un proceso de nucleación compuesto por tres mecanismos distintos. El primero consistiría en una nucleación heterogénea justificada por el hecho de que el número de núcleos presentes permanece constante al principio del proceso de cristalización. Con posterioridad, un proceso de nucleación homogénea crearía un número constante de núcleos por unidad de tiempo. Por último, un proceso de nucleación independiente del tiempo tendría lugar en las regiones del gel en las que se da la composición exactamente necesaria para obtener la estructura zeolítica correcta que sería liberada durante el proceso de disolución del gel. Estas estructuras son consideradas como núcleos completos y no como precursores. A este mecanismo se le conoce con el nombre de mecanismo autocatalítico. Las curvas de cristalización de las zeolitas A y X muestran que el mecanismo de nucleación autocatalítica juega un papel importante. Su influencia aumenta al aumentar el tiempo de envejecimiento.

**Temperatura.** La velocidad de nucleación aumenta con el grado de sobreenfriamiento que se aplica a los reactivos, pues esto produce como resultado una mayor metaestabilidad. Al mismo tiempo también sucede que la viscosidad aumenta al disminuir la temperatura, por lo que el efecto del sobreenfriamiento se opone al aumento de viscosidad.

**pH.** La velocidad de nucleación aumenta con el pH. Una mayor velocidad de nucleación implica también un tamaño menor de las partículas.

### 2.8.6.- Cristalización

La zeolita X cristaliza en forma de octaedros y es frecuente encontrar también un cierto grado de impurezas, que pueden en ocasiones reconocerse por inspección visual de imágenes de microscopía electrónica (por ejemplo, la zeolita P da lugar a partículas pseudoesféricas que son generalmente visibles al microscopio). Mientras que la etapa de envejecimiento es la que determina la formación de la zeolita X, la etapa de cristalización decide sus características de pureza y distribución de tamaño de partícula. Los factores que influyen directamente en el proceso de cristalización son los siguientes:

- Tiempo
- Temperatura
- Composición, particularmente razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y concentración de álcali

- Cationes presentes
- Agitación
- Disolvente

**Tiempo de cristalización.** Aumenta al aumentar la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de los productos finales. Es posible obtener productos con la misma razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de geles de composiciones iniciales diferentes. En estos casos, de todos modos, las velocidades de cristalización son diferentes.

**Temperatura.** Tiene un efecto múltiple sobre el proceso de cristalización. Por un lado influye sobre la formación de núcleos y cristales. Por otro, influye sobre la viscosidad del medio de cristalización: a menor temperatura, mayor viscosidad lo cual implica una menor velocidad de cristalización. Al calentar el gel, el equilibrio de solubilidad entre la fase sólida y la fase líquida con iones en disolución, se desplaza hacia la derecha (fase líquida) con lo que la formación del armazón de aluminosilicato que da lugar a los núcleos de cristalización aumenta. Debido a la baja solubilidad de los cristales de zeolita que se van formando, en comparación con la del esqueleto de aluminosilicato amorfo, durante la etapa de cristalización va disminuyendo la concentración de iones aluminosilicato, proceso que continúa hasta la desaparición completa de la fase amorfa.

A fin de obtener una elevada velocidad de cristalización y un producto estable, es recomendable trabajar alrededor de 100 °C (Breck, 1974). Temperaturas mayores sólo son necesarias para un reducido número de zeolitas, entre las que se incluye la cancrinita.

**Composición, particularmente razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y concentración de álcali.** El parámetro principal que controla el tipo de zeolita que se formará durante la cristalización es la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dependiendo del valor que tome este parámetro, cristalizará una zeolita u otra. Para la zeolita X se ha observado que la velocidad de deposición sobre núcleos cristalinos es menor cuanto mayor es la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Barrer, 1982).

La razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de los productos no se puede elevar a base de elevar la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del gel hasta valores de 20, 30, 40 ó 60. Este valor varía, sin embargo, con la concentración de álcali presente en el medio. Cuando las zeolitas cristalizan a partir de soluciones acuosas de reactivos con un alto contenido en sílice tienen por lo general una razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior a la del gel a partir del cual se

## INTRODUCCION

forman. Cuando el gel tiene un alto contenido en aluminio ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$ ) la zeolita tendrá una razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2 (valor mínimo permitido por la regla de Lowenstein) o superior y será, por tanto, más silíceo que el gel de partida (Barrer, 1982). Sin embargo, se ha descrito (Kuhl, 1987) que geles de partida con razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  iguales a 3 dan como resultado una zeolita X con una razón de 2,4 - 2,5. El mismo Kuhl halló una relación entre ambos valores para una zeolita X:

$$\frac{R_{zeolita} - 2}{R_{gel} - 2} = k \quad (2.18)$$

donde  $k$  es una constante cuyo valor es 0,45 en el caso de una zeolita X sódica y 0,1 en el caso de una zeolita X potásica.  $R$  es la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

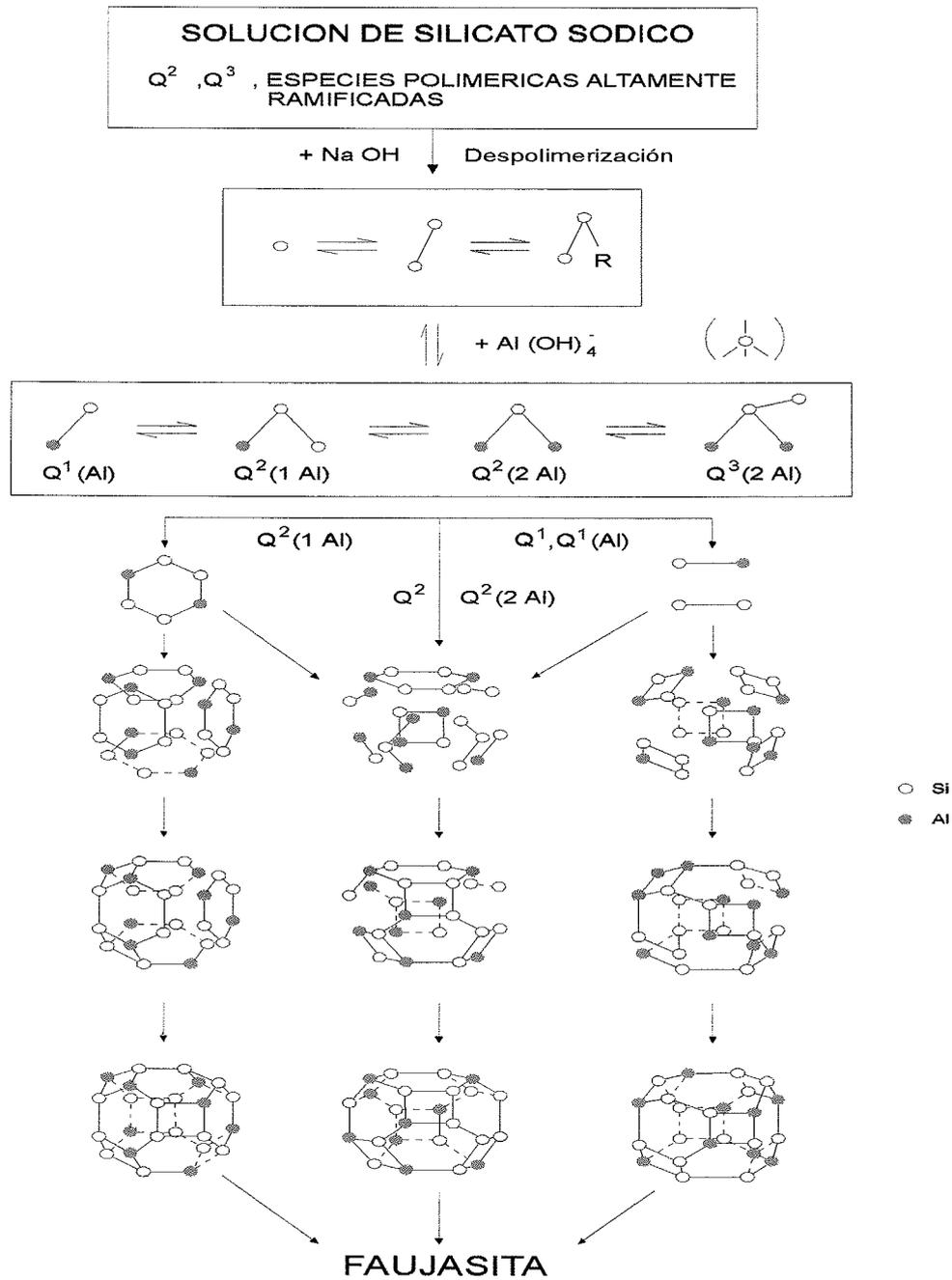
De un modo general puede decirse, no obstante, que la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita aumenta conforme aumenta la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en el gel de partida (Kuhl, 1987), aunque la presencia de determinados iones como el  $\text{K}^+$  pueden influir de una manera decisiva (ver más adelante).

A medida que aumenta la concentración de álcali, la razón molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la zeolita obtenida disminuye (Basaldella y Tara, 1995) (Barrer, 1982). Esto es debido a que las zeolitas normalmente incorporan a su estructura todo el aluminio presente en el medio de reacción, pero dejan cantidades variables de silicato en solución según la concentración de hidroxilos presente y otras condiciones de reacción (Rollman, 1983). Un exceso de  $\text{OH}^-$  en el proceso de cristalización puede producir como efecto, sin embargo, la formación de zeolita P, producto más estable que la zeolita X.

El aumento del pH, a temperatura constante, tiene la misma influencia sobre la cinética de cristalización que tiene el aumento de la temperatura a pH constante ya que ambos producen como efecto el aumento de la disolución de las especies presentes en el gel. A temperatura constante, un aumento del pH tiene como efecto un aumento de la velocidad de deposición sobre los núcleos cristalinos y, por tanto, produce un aumento de la velocidad de crecimiento de los cristales. El aumento de pH produce también una disminución del tiempo necesario para la formación de núcleos. Ambos efectos pueden atribuirse al aumento de la concentración de las especies responsables del proceso de cristalización que conlleva el aumento de pH (Barrer, 1982).

**Cationes presentes.** Tienen una influencia decisiva sobre el producto de cristalización a obtener. Veamos como ejemplo la influencia de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , ampliamente

ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA



**Figura 2.27.-** Esquema probable de la nucleación y cristalización de una zeolita Y (Thangaraj y Kumar, 1990)

utilizados en la síntesis de la zeolita X. La presencia de  $K^+$  hace disminuir la proporción en que Si y Al se incorporan a la red cristalina de la zeolita X; el  $K^+$  hace que se incorpore más aluminio a la estructura, disminuyendo el valor de R en la zeolita con respecto al que hubiera alcanzado de haber cristalizado en presencia de iones  $Na^+$  únicamente.

## INTRODUCCION

Barrer sintetizó zeolitas empleando diferentes bases (LiOH, KOH, RbOH, CsOH). En estas investigaciones, halló que la presencia de ciertas sales sódicas en la mezcla reactante y en la estructura de la zeolita producida aumentaban la estabilidad térmica de la estructura. Estos resultados llevaron a la conclusión de que era necesaria la presencia de ciertos iones en la mezcla inicial a fin de obtener la zeolita deseada. La presencia de iones OH<sup>-</sup> produce como efecto la despolimerización del gel (acción mineralizante de los iones OH<sup>-</sup>).

**Agitación.** Ayuda a mantener la homogeneidad del medio. La velocidad de agitación es responsable del control de la velocidad del proceso de cristalización cuando la etapa limitante es la transferencia de las especies desde el medio de cristalización al cristal. En cambio, cuando la etapa controlante es la reacción en la superficie, la velocidad depende fuertemente de la temperatura. Una velocidad de agitación elevada disminuye la cristalinidad de los productos obtenidos y favorece la formación de zeolita P.

Para explicar el efecto de la agitación hay que considerar la capa laminar de solución sin agitar que se forma sobre cada núcleo de zeolita X, el grueso de la cual puede expresarse en función de la velocidad de agitación como:

$$e = \frac{A}{\omega p} \quad (2.19)$$

donde  $e$  es el grueso de la capa laminar,  $A$  es una constante (que depende de la temperatura, viscosidad y geometría del sistema),  $\omega$  es la velocidad de agitación y  $p$  es una constante empírica (entre 0,6 y 1) (King, 1935). La difusión de especies disueltas tiene lugar a través de la capa laminar desde el seno de la disolución hacia la superficie del núcleo, cerca del cual las concentraciones son menores, como consecuencia del gradiente de concentración. El perfil exacto de concentraciones en la capa laminar que rodea el núcleo depende la velocidad de difusión y de la velocidad de crecimiento radial del cristal.

**Disolvente.** Ejerce una influencia importante sobre el producto de cristalización obtenido. Los iones aluminosilicato en disolución se van uniendo empleando como patrón moléculas individuales de disolvente (figura 2.29).

## ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

Según Kacirek y Lechert (1975 y 1976) la velocidad de crecimiento del cristal de zeolita X puede describirse por la ecuación siguiente, la cual es idéntica a la de una reacción homogénea:

$$v_c = \frac{dx}{dt} = 3Kx^{2/3} \left(\frac{x}{r_0^3}\right)^{1/3} \quad (2.20)$$

donde  $x$  es la fracción molar de la zeolita cristalizada,  $K$  es la cte. de velocidad y  $r_0$  el radio medio de los cristales. En la forma integrada:

$$x = x_0 + 3k\frac{x_0}{r_0}t + 3k^2\frac{x_0}{r_0^2}t^2 + k^3\frac{x_0}{r_0^3}t^3 \quad (2.21)$$

Esta última ecuación permite obtener  $k$ :

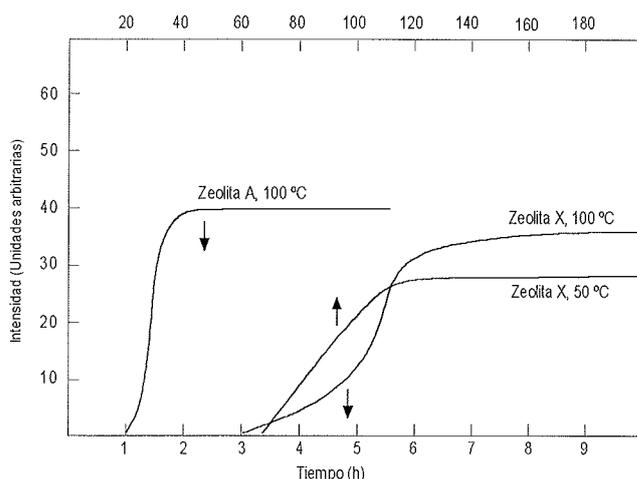
$$k = \left(\sqrt[3]{\frac{x}{x_0}} - 1\right)\frac{r_0}{t} \quad (2.22)$$

La constante de velocidad  $k$  disminuye al aumentar la razón Si/Al de los productos de cristalización. Dentro del rango 1,4 a 3,4 (mol Si/mol Al) se observa una variación del valor de  $k$  equivalente a tres órdenes de magnitud.

La curva de cristalización de la zeolita X, tal y como indica la literatura, es una sigmoide. Esto implica que existe un tiempo de inducción para el proceso de cristalización durante el cual los núcleos de cristalización adquieren una talla crítica que permite iniciar el proceso de cristalización. Este periodo de inducción está fuertemente relacionado con la temperatura de cristalización: a mayor temperatura el tiempo de inducción necesario es menor.

El mecanismo por el cual tiene lugar el proceso de cristalización de una zeolita es un tema controvertido. Desde las primeras investigaciones sobre el proceso de cristalización de las zeolitas, se produjo una polarización en dos tendencias opuestas en lo que respecta al modelo que dicho proceso seguía: Zhdanov (1971) propuso un mecanismo en el que el factor principal era el mecanismo de transporte de las especies en solución, mientras que Barrer et al. (1959), y posteriormente otros investigadores, defendieron un proceso en el que los núcleos se formaban a partir de iones aluminato en disolución que eran proporcionados por la disolución continua del gel.

## INTRODUCCION



**Figura 2.28.-** Efecto de la temperatura sobre el proceso de cristalización (Breck, 1974)

Como resultado de esta condensación, la concentración de iones en solución disminuye, produciéndose una nueva disolución de iones de la fase gel. Zhdanov encontró que un aumento en la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de las zeolitas sintetizadas implicaba un aumento de la concentración de  $\text{SiO}_2$  en solución y de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la fase gel.

Polak halló, por el contrario, que la cristalización tiene lugar en el seno de la fase gel. Los defensores de esta opción creen que la fase sólida amorfa inicial se va disolviendo gradualmente mientras se va produciendo la fase cristalina. Los cristales incipientes que se forman en la fase líquida se depositan en la interfase, donde crecen alimentándose de especies de la fase líquida. Los cristales ya formados no se disuelven en la fase líquida del hidrogel ya que su solubilidad es más baja en éste que en la fase sólida amorfa. Una vez que ha tenido lugar la disolución completa y la transferencia del gel sólido amorfo en el líquido, el proceso de disolución de la fase cristalina puede empezar, dando lugar a procesos de recristalización.

Breck y Flanigen (1968) y Mirskii y Pirozkov (1971) presentan diferentes puntos de vista acerca del lugar en el que tiene lugar la cristalización de la zeolita. Según estos autores, la formación de la red cristalina tiene lugar en la fase sólida del gel y conduce a la formación de cristales de zeolita. Durante la precipitación del gel, el grado de saturación es tan alto que permite la formación del número necesario de cristales incipientes. Posteriormente, el crecimiento de los cristales de zeolita tiene lugar sobre estos cristales incipientes. Flanigen y Khatami (1971) observaron la cristalización de una zeolita a partir del gel sólido sin la presencia de una fase líquida.

ETAPAS EN EL PROCESO DE SINTESIS DE UNA ZEOLITA

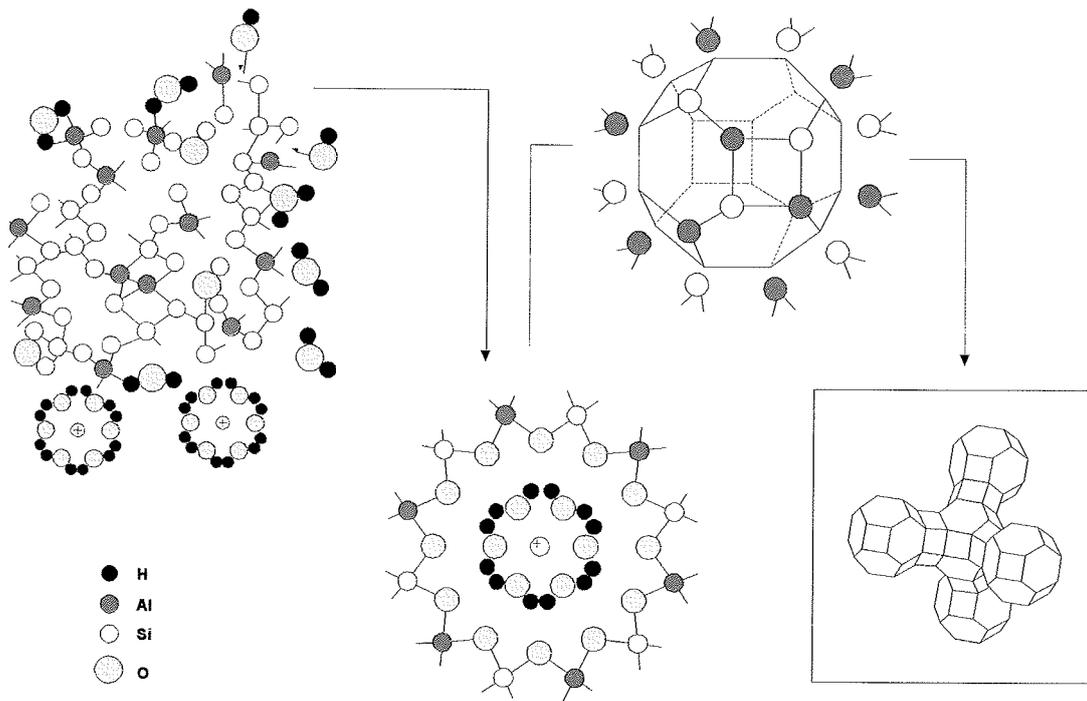


Figura 2.29.- Etapas en el proceso de cristalización (Breck, 1974)

