



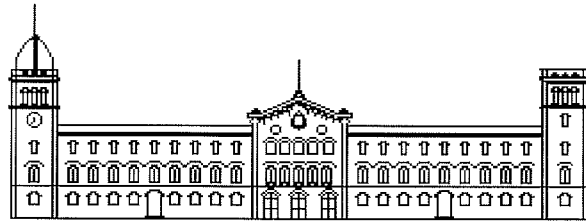
Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

Fernando García Colina

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

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

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



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
Y METALURGIA**

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

Fernando Garcia Colina

4. MATERIAL Y METODOS

4.1.- MATERIAS PRIMAS NATURALES Y REACTIVOS

Para el presente trabajo se empleó caolín denominado *Remblend* procedente de St. Austell, Cornwall (UK) suministrado por la empresa English China Clay International Europe Ltd. Una discusión acerca de los motivos de la elección de cada una de las materias primas naturales, así como el análisis completo del material, puede hallarse en el apartado 5.1. (Selección de las materias primas).

Los reactivos empleados en el trabajo experimental se muestran en las tablas 4.1 y 4.2. El NaHSO_4 se molturó previo uso en un molino de anillos. Con posterioridad a esta operación, se analizó su composición mediante ICP-OES (Induced Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy). La concentración de hierro resultante de la molienda no es superior a la original de la sal tal y como se expende. El espectro XRD obtenido (figura 4.1) muestra la presencia de una cierta cantidad de hidrógenosulfato de sodio monohidratado junto a una mayoría de hidrógenosulfato de sodio anhidro.

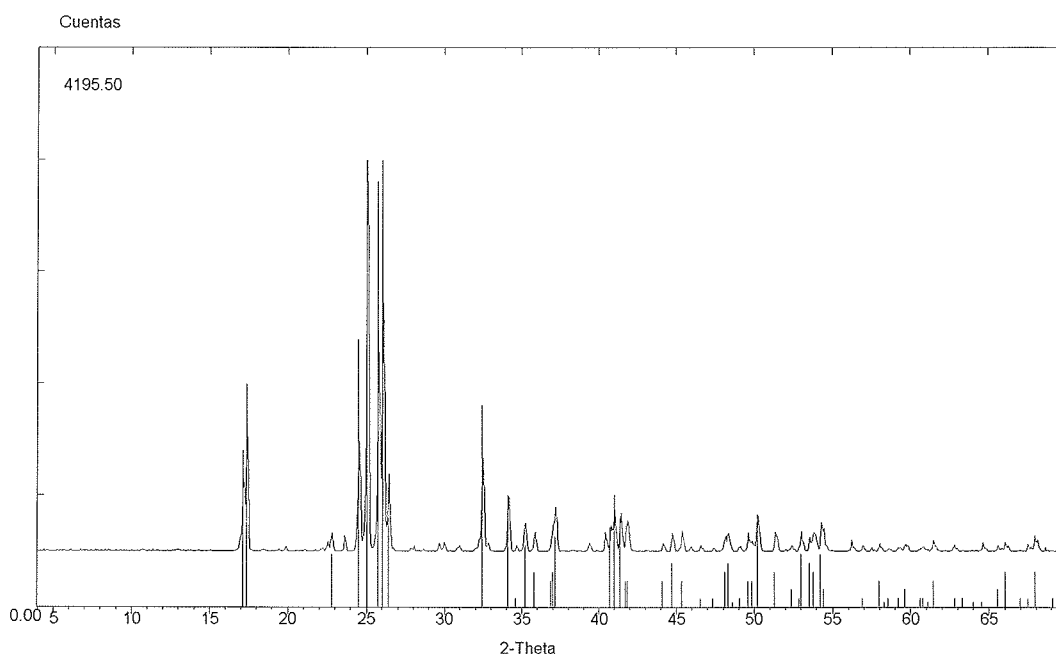


Figura 4.1.- Espectro XRD correspondiente al NaHSO_4

MATERIAL Y METODOS

Tabla 4.1.- Reactivos empleados en la ejecución de la parte analítica

	HCl	HNO ₃	HF	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Suministrador	Baker	Baker	Baker	Baker	Baker
Calidad	r.a.	r.a.	r.a.	r.a.	r.a.
Concentración	36 - 38	65	38	96	70 - 72

Tabla 4.2a.- Reactivos empleados en la ejecución de la parte experimental

	HCl	NaHSO ₄	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaCl
Suministrador	Merck	Probus	Panreac	Baker	Baker
Calidad	r.a.	r.a.	r.a.	r.a.	r.a.
Concentración	36,46 M	-	-	-	-
Fe (%)	0,0002	0,002	0,0005	0,0002	0,0001
Metales pesados (expresado como Pb) (%)	n.d.	0,001	0,0005	0,0002	0,0002
Al (%)	0,0005	-	-	-	-
SiO ₂	0,005	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	0,0005	-	-	-	-

Tabla 4.2b.- Reactivos empleados en la ejecución de la parte experimental

	H ₂ SO ₄	NaOH	KOH	Cuarzo	Sílice (Cab-O-Sil)	Silicato de sodio
Suministrador	Probus	Probus	Probus	Merck	Cabot	Merck
Calidad	q.p.	r.a.	r.a.?	r.a.	r.i.	r.a.
Concentración	66° Be d = 1,84 g/cm ³	-	-	99,99 % SiO ₂	99,99 % SiO ₂	25,5 - 28,5 % SiO ₂
Fe (%)	0,0002	0,001	0,001	-	-	<0,005%
Metales pesados (expresado como Pb)	0,0005	0,001	0,001	-	-	-
Al (%)	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	-	-	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	-	-	-	-	-	-
Tamaño partícula	-	-	-	> 60%	-	-

r.a.reactivo analítico q.p.producto químicamente puro r.i.reactivo de uso industrial n.d.no disponible

PATRONES

Tabla 4.3.- Análisis químico del agua

	Si	Al	Ti	Fe	Na	K	Conductividad
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	MOhms.cm
MilliQ	< 0,5	< 0,09	< 0,1	< 0,02	< 0,07	< 0,1	> 18
Millipore	< 10	< 1	< 1	< 5	< 100	< 50	> 10

4.2.- PATRONES

En XRD se empleó cuarzo de Merck como patrón externo para la corrección de intensidad de la fuente de rayos X. Para el análisis mineralógico cuantitativo se emplearon caolinita, mica, cuarzo y feldespato del mismo entorno geológico que el caolín *Remblend* y que fueron suministrados por ECC. En análisis elemental el patrón empleado fue sulfanilamida de Carlo Erba. Para determinación de superficies específicas BET el patrón empleado fue la sílica-alúmina 8572 de ASTM. Los patrones empleados en el análisis de caolín por ICP-OES fueron preparados por los procedimientos que se describen a continuación: (i) *Si*. Se preparó una solución a partir de 0,5 g de SiO₂ (Standard Baker Analyticals) que se disolvieron en un exceso de NaOH. La solución se enrasó con agua MilliQ a 500 mL. (ii) *Al*. Se pesó 1,0000 g de Al (UCB r.a.) en un vaso de precipitados tapado con vidrio de reloj y se atacó con 30 mL de HCl (1 de HCl concentrado + 2 de H₂O MilliQ). Se añadieron 10 mL de HNO₃ y se enrasó con agua MilliQ a 1000 mL. (iii) *Ti*. Se pesó 1,0000 g de Ti metal (Alfa r.a.) en un vaso de precipitados de teflón tapado con vidrio de reloj de plástico. Se añadieron 10 mL de agua MilliQ y 10 mL de HF. Muy lentamente, se adicionó HNO₃ en pequeñas dosis dejando que cesara la reacción después de cada adición hasta que se logró la disolución total en frío. Se añadieron 10 mL de HNO₃ y se enrasó con agua MilliQ a 1000 mL en un aforado de plástico. (iv) *Fe*. Se pesó 1,0000 g de Fe metal (Baker, r.a.) en un vaso de precipitados tapado con un vidrio de reloj. Se añadieron 50 mL de HCl (1 de HCl concentrado + 2 de H₂O MilliQ) y se calentó en baño de arena hasta disolución casi completa. Se añadieron 2 mL de HNO₃ y se continuó calentando hasta ataque total. Se añadieron 10 mL de HNO₃ y se enrasó con agua MilliQ a 1000 mL. (v) *Na*. Se pesaron 2,5422 g de NaCl (Baker, r.a.) en un vaso de precipitados tapado con vidrio de reloj. Se añadieron 100 mL de agua MilliQ y se calentó suavemente hasta disolución completa. Se añadieron 10 mL de HNO₃ y se enrasó con agua MilliQ a 1000 mL. (vi) *K*. Se pesaron 1,9068 g de KCl (Baker, r.a.) en un vaso de precipitados tapado con vidrio de reloj. Se añadieron 100 mL de agua MilliQ y se

calentó suavemente hasta disolución completa. Se añadieron 10 mL de HNO₃ y se enrasó con agua MilliQ a 1000 mL. Los patrones de ICP-OES, una vez preparados, fueron contrastados con patrones de 1000 ppm suministrados por Johnson Mathew Co. Para el análisis mineralógico de los productos obtenidos en el apartado de síntesis de zeolita X (5.9) se emplearon zeolitas 4A y 13X suministradas por Union Carbide. Para el análisis termogravimétrico se empleó Zn metálico de Merck como patrón.

4.3.- METODOS

4.3.1.- Análisis del caolín

Toma de muestras. Se preparó una muestra representativa del total del material de partida por el método de palada alterna y cuarteo, hasta conseguir una muestra homogénea de aproximadamente 500 g. Sobre esta muestra se realizaron todos los análisis conducentes a la caracterización del material de partida.

Análisis mineralógico. La determinación mineralógica cualitativa y cuantitativa se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD) sobre una muestra en polvo. El análisis cualitativo se realizó empleando los patrones de la base PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Centre for Diffraction Data) (un resumen de las fichas de los patrones empleados se adjunta en el apéndice 9.8). El análisis cuantitativo se realizó según un procedimiento facilitado por ECC (ver apéndice 9.4). Los espectros de difracción de rayos X fueron realizados en un equipo D-500 de Siemens, con geometría convencional Bragg-Brentano, goniómetro vertical $\theta/2\theta$ de 20 cm. de diámetro, tubo de Cu a 40 kV y 30 mA, monocromador secundario de grafito que permite aislar la línea espectral K $_{\alpha}$ del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), ventana de divergencia de 1° y ventana de recepción de 0,05°. Se empleó un detector de centelleo. Los difractogramas fueron tomados para valores de 2θ en el intervalo 4 - 70° con un paso de $2\theta = 0,05^\circ$ y 3 s por paso.

Análisis químico. El análisis químico de la muestra se realizó mediante dos técnicas diferentes: fluorescencia de rayos X (FRX) e ICP-OES. (i) **Análisis por ICP-OES.** Para proceder al análisis de todos los elementos, excepto Si, se realizó un ataque ácido de la muestra. Para ello se pesaron 0,25 g de caolín finamente pulverizado y se le añadieron 8 mL de agua regia (6 mL HCl + 2 mL HNO₃), dejándolo a reflujo durante media hora. Después se añadieron 2 mL de HClO₄ y 10 mL de HF y se dejaron en

MÉTODOS

reposito doce horas a temperatura ambiente (con el fin de permitir que el HF se combine con el Si presente en la muestra para dar lugar a SiF_4). Se evaporó hasta sequedad incipiente (emisión de humos de HClO_4). Este paso se repitió tantas veces como fue necesario hasta eliminación completa del Si. Se añadieron 10 mL de HCl concentrado para redissolver el residuo sólido. La disolución resultante se llevó a un aforado de 50 mL.

El análisis de Si se llevó a cabo a partir de una muestra obtenida por fusión. Se pesaron en un crisol de platino 0,200 g de caolín finamente pulverizado al cual se le añadieron 0,4 g de Li_3BO_3 y 1,6 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y se colocaron en una mufla a 1000 °C durante 15 minutos o fusión completa ayudando el proceso mediante agitación manual suave. Una vez conseguida la fusión, se extrajo el crisol de la mufla y se enfrió rápidamente sumergiéndolo en un recipiente con agua MilliQ. Se retiró la muestra del crisol y se limpió la superficie interior del mismo con agua MilliQ. Tanto la muestra como las aguas de lavado se colocaron en un vaso de precipitados de 100 mL, al cual se le añadieron 5 mL de HNO_3 concentrado, agua MilliQ y se agitó magnéticamente hasta que el vidrio formado durante el enfriamiento rápido se disolvió completamente. La solución obtenida se transfirió a un aforado de 200 mL.

El espectrómetro utilizado fue un Thermo Jarrell Ash, Polyscan 61E con una potencia de trabajo de 1150 W, radiofrecuencia de 27,12 MHz y rango de trabajo 160 a 850 nm equipado con un policromador de 2400 surcos/mm multicanal (montaje Paschen-Runge) y un monocromador de 1200 surcos/mm secuencial (montaje Czerny-Turner).

Tabla 4.4.- Rangos de detección para los elementos más frecuentemente determinados por ICP-OES

Elemento	Línea (nm)	Límites de detección	
		Inferior (ppb)	Superior (ppm)
Si	288,158	20	500
Al	308,215	25	1500
Ti	337,280	10	200
Fe	259,940	10	150
Na	589,592	20	1000
K	766,491	400	1000

(ii) **Análisis por FRX.** Preparación de la muestra para la determinación de elementos mayoritarios (perlas). Se pesaron 0,300 g de caolín finamente pulverizado y secado previamente en una estufa a 105 °C y se mezclaron íntimamente con 5,70 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (dilución 1:20). Se añadieron 5 mg de LiI. La mezcla homogeneizada se fundió a 1150 °C durante el tiempo necesario en un horno de inducción por radiofrecuencia PERL'X-2 de Philips, obteniendo una perla transparente que se llevó a analizar.

Preparación de la muestra para la determinación de elementos minoritarios (pastillas). Se pesaron aproximadamente 5,00 g de caolín finamente pulverizado y secado previamente en una estufa a 105 °C y se mezclaron, en un mortero de ágata, con 2 mL de una solución al 20% de Elvacite 2044 suministrada por Du Pont disuelta en acetona (resina aglutinante) hasta que la muestra presentó el mismo aspecto que antes de adicionar la resina. Las pastillas, de 40 mm de diámetro, se prepararon depositando en una cápsula de aluminio un fondo de H_3BO_3 y, sobre el mismo, la muestra. Se compactaron posteriormente con una prensa Herzog a una presión de 200 kN durante 60 s.

Para el análisis de perlas y pastillas se midió la intensidad de fluorescencia con un espectrofotómetro Philips PW 1400, usando como fuente de excitación un tubo de ánodo de Rh. La cuantificación de los elementos se realizó por medio de una recta de calibrado confeccionada con 62 patrones geológicos internacionales en perla ó pastilla respectivamente. En ambos casos, las interferencias fueron consideradas y corregidos los posibles efectos matriz por medio de la radiación no coherente de la muestra (radiación Compton).

Materia orgánica. Se determinó por combustión / análisis elemental orgánico. En una microbalanza se pesaron 10 mg de muestra sin secar, a fin de evitar pérdidas de materia orgánica, y se adicionó un peso igual de V_2O_5 . La mezcla se homogeneizó con una varilla fina y se introdujo en un pequeño crisol de aluminio. Se utilizó un equipo Carlo Erba Instruments modelo EA 1108 CHNS-O. La temperatura del horno de oxidación fue 1020 °C. Se utilizó un detector de conductividad térmica como elemento analizador.

Pérdida por calcinación (LOI). La muestra se secó previamente a 105 °C. Se colocaron 2 g de caolín seco en un crisol de platino caliente y previamente tarado. Se calentó el crisol en 2 horas hasta la temperatura de 1000 °C manteniendo dicha

MÉTODOS

temperatura durante 1 hora. Después se dejó enfriar en un desecador, se volvió a pesar el crisol y se calculó el porcentaje de peso perdido en la calcinación (LOI).

Humedad libre. Se determinó por diferencia de peso entre una muestra en las condiciones en que se suministra el caolín, y el peso de la misma cantidad de muestra secada 2 horas a 105 °C

Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Las muestras se prepararon en forma de pastillas de KBr tomando 50 mg de caolín seco al que se le añadieron 450 mg de KBr, previamente seco y finamente molturado. La mezcla se homogeneizó y se extrajo una alícuota de 300,0 mg, a partir de la cual se preparó la pastilla aplicando una presión de 1 kN durante 1 minuto. Dado que las bandas en la región de 3600 cm⁻¹, zona en la que aparecen los grupos -OH, son muy sensibles a la molturación las pastillas fueron preparadas sin molturar el caolín, ó con la mínima molturación posible. Para la obtención del espectro FTIR se empleó un equipo BOMEM modelo DA3 (Hartmann & Braun) con una resolución de 4 cm⁻¹. Se realizaron 200 barridos por muestra. Las mediciones se efectuaron en una cámara de vacío a una presión de vapor de agua equivalente inferior a 5 Torr.

Superficie específica BET. El procedimiento de trabajo desarrollado se obtuvo a partir de la norma C/1069-86 (Standard Test Method for Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen Adsorption) de ASTM (American Society for Testing Materials). Se tomó 1 g de caolín seco y se desgasificó durante un tiempo mínimo de 1 hora a 150 °C y a una presión inferior a 1 µm Hg. Para la obtención de la superficie específica BET se tomaron cinco puntos de presión relativa: 0,0501, 0,0878, 0,1253, 0,1630 y 0,2004 P/P₀. Se utilizó un equipo ASAP 2010 de Micromeritics.

Densidad. Se pesaron aproximadamente 2 g de caolín seco y se colocaron en el portamuestras. Las mediciones fueron realizadas mediante un ACCUPYC 1330 de Micromeritics. El gas empleado fue He y el número mínimo de mediciones para cada muestra fue de tres.

Distribución de tamaño de partícula. Las muestras a analizar se prepararon por suspensión de 3 g de muestra en 25 mL de una solución acuosa preparada a partir de 1 L de agua MilliQ en la que se habían disuelto previamente 1,8 g de (NaPO₃)₆ y 0,4 g de Na₂CO₃ suministrados por Panreac (r.a.). Se sometió cada muestra en suspensión a la acción de ultrasonidos durante 5 min. y se dejó en reposo durante 24 horas para

conseguir una buena dispersión de las partículas. Posteriormente, la suspensión se sometió de nuevo a ultrasonidos durante 5 min. más y se mantuvo en agitación continua durante la realización de las determinaciones. Las mediciones se realizaron empleando la técnica de *light scattering*. Se utilizó un equipo Leeds & Northrup, modelo MICROTRAC SRA150 con un rango de medición de 0,7 a 700 μm .

Análisis termogravimétrico. Se tomó una pequeña cantidad de muestra que se introdujo en el crisol de alúmina. La velocidad de calentamiento fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, el caudal de gas inerte, N_2 , fue de 50 mL/min. y el rango de temperaturas fue 300 – 1000 $^{\circ}\text{C}$. Se empleó Zn metálico como patrón. Para la ejecución del análisis térmico diferencial (DTA) se empleó un equipo SHIMADZU modelo DTA-50.

Microscopía electrónica SEM y TEM. Para la obtención de imágenes SEM se utilizaron los microscopios electrónicos de barrido modelos H-2300 de Hitachi y STEREOSCAN 360 de Cambridge Instruments. La muestra se montó sobre una cinta biadhensiva soportada por una base metálica que posteriormente fue recubierta con una capa de oro de aproximadamente 150 nm. La tensión aplicada fue de 10-15 kV. Las imágenes se generaron a partir de electrones secundarios. Para la obtención de imágenes TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Philips CM 30, que permite la realización de difracción de electrones en partículas de hasta 0,25 μm , y cuya resolución de líneas es de 1,4 Å . Se trabajó a una tensión de 300 kV. Las muestras se prepararon depositando sobre una rejilla microscópica varias gotas de una suspensión de caolín en etanol.

Microanálisis de rayos X (EDS). El análisis elemental de las partículas observadas mediante microscopía SEM se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido STEREOSCAN 120 de Cambridge Instruments equipado con un sistema de microanálisis de rayos X por separación de energías modelo PCXA de Link Systems.

4.3.2.- Calcinación del caolín

El caolín fue calcinado en una mufla HERON modelo 10-PR/300 con control de temperatura cuya precisión es de ± 5 $^{\circ}\text{C}$, introduciendo 5 g de muestra con la mufla a régimen (procedimiento de calcinación súbita) en crisoles Haldenwanger 79C-3 de alúmina. No se ejerció control sobre la velocidad de calentamiento al no disponer de dispositivos al efecto. La velocidad de calentamiento conseguida mediante el sistema descrito fue de 1-5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, dependiendo de la temperatura. Una vez transcurrido el

METODOS

tiempo de calcinación, los crisoles fueron retirados de la mufla, enfriados en un desecador, y pesados a fin de obtener la pérdida de peso por calcinación.

Análisis mineralógico. Se realizaron espectros de difracción de rayos X sobre las muestras una vez calcinadas, utilizando el mismo equipo y condiciones de trabajo descritas en el apartado 4.3.1. En el caso de tiempos muy cortos, inferiores a 5 min., se realizó la calcinación en el propio equipo de difracción de rayos X al que se le incorporó una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK-10. La resistencia calefactora consiste en una lámina de Pt de 14 cm x 1 cm x 0,1 cm en la base inferior de la cual se halla un termopar de Pt-Rh. La muestra se preparó adhiriendo una pasta preparada con caolín seco y finamente pulverizado con laca *Zapon* de Anton Paar y se depositó sobre la lámina de Pt a temperatura ambiente. La cámara se calentó a 8,33 °C/s hasta alcanzar la temperatura de régimen. Los espectros se realizaron en atmósfera de aire. Cada espectro fue tomado con una cadencia de 2 min. Los difractogramas fueron tomados para valores de 2θ en los intervalos 8,3 - 9,3° y 11,3 - 13,1° con un paso de $2\theta = 0,05^\circ$ y 0,5 s por paso.

Los espectros FTIR, medidas de superficie específica BET, distribución de poros, distribución de tamaño de partícula, densidad, microscopía SEM y TEM y microanálisis EDS se efectuaron siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 4.3.1.

4.3.3.- Reacción con HCl

Las cinéticas de reacción de caolín mediante HCl se llevaron a cabo en un reactor de vidrio esférico de 1 L de volumen provisto de agitador de teflón, reflujo y control de temperatura con una precisión de $\pm 0,1$ °C (figura 4.2). El modo de operación consistió en preparar una solución acuosa de HCl de la concentración requerida por dilución de la solución comercial y posterior valoración contra NaOH. La solución valorada de HCl se introdujo en el reactor y se fijaron temperatura y agitación. Una vez a régimen se introdujo la cantidad de caolín, calcinado o nó, empezándose a contar el tiempo en este instante. En el momento requerido, se retiró una alícuota de 20 mL mediante un sistema de aspiración externo. La alícuota se filtró y se enrasó en un aforado de 25 mL. Según el caso, dicha alícuota fue posteriormente sometida a una dilución 1:20 previo análisis químico. La precisión en los resultados se obtuvo por repetición de una de las series y los resultados se muestran en el apéndice 9.3.

Análisis químico. De cada alicuota se analizaron las concentraciones de Al, Ti y Fe mediante ICP-OES, empleando el procedimiento descrito en el apartado 4.3.1. Cuando las circunstancias lo requirieron, las muestras sin diluir se congelaron a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en espera de ser analizadas por ICP-OES. Se verificó que este procedimiento no altera los resultados del análisis siempre que el tiempo de espera sea inferior a 5 días.

Los residuos sólidos de filtración se dividieron en dos partes: una se secó y se destinó al análisis de difracción de rayos X e infrarrojo; la segunda se lavó con abundante agua Millipore hasta conseguir que las aguas de lavado tuvieran una conductividad igual a la de ésta. Estas segundas muestras se destinaron a la determinación de superficie específica BET, distribución de poros, distribución de tamaño de partícula, densidad, microscopía SEM y TEM y microanálisis EDS. Los procedimientos fueron los descritos en el apartado 4.3.1.

4.3.4.- Reacción con NaHSO_4

Las cinéticas de reacción de caolín con NaHSO_4 se llevaron a cabo en una mufla HERON modelo 10-PR/300, empleando crisoles Haldenwanger 79C-3 de alúmina. Se preparó una mezcla de NaHSO_4 recién molturado con caolín, calcinado o nó, según la proporción en peso requerida para el experimento y se separaron las alicuotas necesarias que fueron colocadas cada una en un crisol. Según el experimento, a los crisoles se les añadió una tapa del mismo material. Se introdujeron los crisoles en la mufla una vez esta se halló a régimen y se empezó a contar el tiempo a partir de este momento. No se ejerció control sobre la velocidad de calentamiento al no disponer de dispositivos al efecto. La velocidad de calentamiento conseguida mediante el sistema descrito fue de $1\text{-}5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, dependiendo de la temperatura. Una vez transcurrido el tiempo necesario se retiró la alicuota de la mufla, se llevó a un desecador y, una vez fría, se apuntó el peso. Se separó la mezcla del crisol y se molturó hasta obtener un polvo fino. Del sólido resultante se tomaron dos partes: una sin lavar se destinó al análisis químico, difracción de rayos X e infrarrojo. La segunda parte se lavó con abundante agua Millipore hasta conseguir que las aguas de lavado tuvieran una conductividad igual a la de ésta. Estas segundas muestras se destinaron a la determinación de superficie específica BET, distribución de poros, distribución de tamaño de partícula y densidad. La precisión en los resultados se obtuvo por repetición de una de las series y los resultados se muestran en el apéndice 9.3. Los procedimientos fueron los descritos en el apartado 4.3.1.

METODOS

Análisis mineralógico. Se realizaron espectros de difracción de rayos X sobre las muestras después de la reacción con NaHSO_4 , utilizando el mismo equipo y condiciones de trabajo descritas en el apartado 4.3.1. A fin de comparar los resultados obtenidos sobre muestras frías con los que se obtienen durante la reacción misma se llevó a cabo la reacción entre caolín y NaHSO_4 en la cámara de altas temperaturas descrita con anterioridad (v.s.). En esta ocasión se prefirió prescindir de la laca *Zapon*, depositando el NaHSO_4 directamente sobre la lámina de Pt. La velocidad de calentamiento, aplicada hasta conseguir la temperatura de régimen, fue de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. Una vez alcanzada la temperatura de régimen se efectuaron espectros XRD para valores $0 \leq 2\theta \leq 40$ a intervalos de 15 minutos. Las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de aire. Se llevó a cabo la misma experiencia empleando únicamente el NaHSO_4 a fin de poder conocer su comportamiento individual durante el calentamiento.

Análisis químico. En cada muestra se analizó la concentración de Al, Ti y Fe. Para llevar a cabo este análisis fue necesario proceder a la extracción de la parte soluble en agua de dichas especies mediante un procedimiento desarrollado expresamente para esta investigación. Para determinar la cantidad de Al, Ti y Fe solubilizados en el proceso de calcinación del caolín con NaHSO_4 (válido también para otras sales) se tomó como partida el método ISO / CD 11466 para la extracción de trazas de elementos metálicos solubles en suelos, el cual utiliza agua regia (1 HNO_3 : 3 HCl) para la disolución de elementos metálicos en tubos digestores de 250 mL de capacidad dotados de refrigerante tubular (ver figura 4.3).

Para proceder a un estudio comparativo, se realizaron las extracciones también en un vaso de precipitados dotado de agitación magnética y en un extractor Soxlet, con las cantidades de disolvente y soluto que se indican en la tabla 4.5. En todos los casos, el disolvente fue una disolución acuosa de H_2SO_4 de $\text{pH} = 3$ para impedir la precipitación del aluminio en forma de hidróxido. Se calcinaron 5 g de caolín junto con

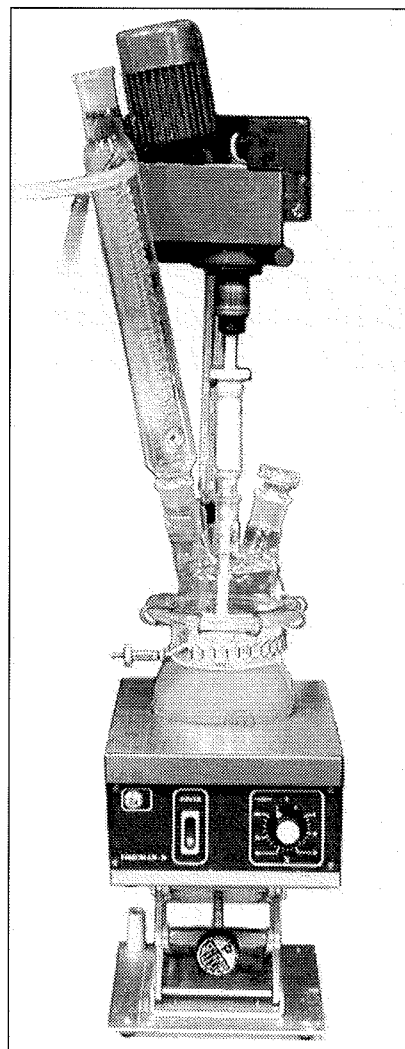


Figura 4.2.- Reactor utilizado para la reacción de caolín con HCl , NaOH y síntesis de zeolita X

MATERIAL Y METODOS

6,5 g de NaHSO_4 ($r_H=3$) a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. El producto de calcinación fue molturado hasta obtener un polvo fino y sendas alicuotas de dicha muestra fueron posteriormente sometidas a los diferentes procesos de extracción. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

Se procedió también a la extracción de una muestra de caolín calcinado en las mismas condiciones anteriores, pero al que no se le añadió NaHSO_4 , a fin de determinar el grado de extracción del disolvente sobre el caolín. El resultado se sustrajo de los valores obtenidos, con lo cual se tuvo el grado de extracción debido únicamente a la acción de la sal.

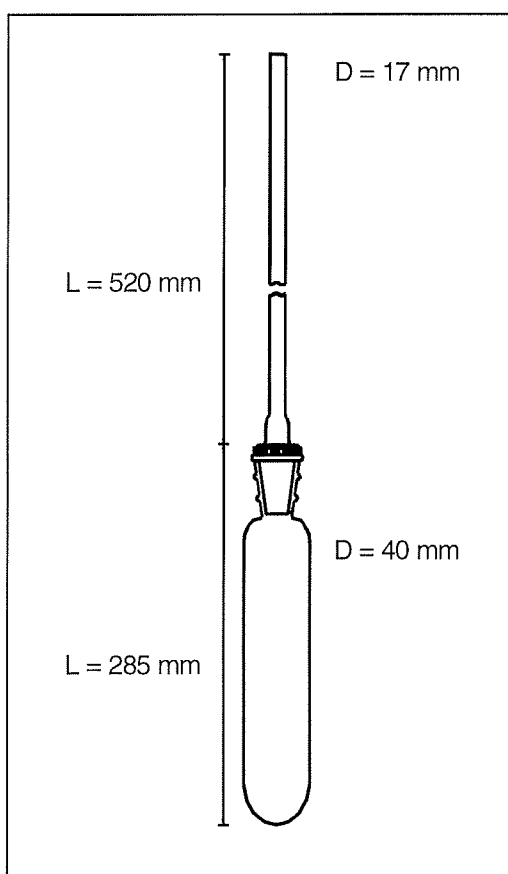


Figura 4.3.- Esquema correspondiente a un tubo digestor

De la tabla 4.5 se puede concluir que el proceso de extracción óptimo es el correspondiente a la serie 6, puesto que los valores de extracción obtenidos son los máximos. Se prefiere emplear el tubo digestor en lugar del vaso de precipitados por la menor pérdida de disolvente que presenta el primero al estar dotado de refrigerante. La cantidad de muestra empleada es muy baja lo cual permite que la ebullición misma confiera la suficiente agitación que provee homogeneidad al medio de extracción.

Influencia del pH y de la naturaleza del ácido sobre el porcentaje extraído. Para los experimentos que se describen a continuación se empleó la misma muestra que en casos anteriores, 5 g de caolín junto con 6,5 g de NaHSO_4 ($r_H=3$) calcinados a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora. Se varió el pH empleando H_2SO_4 para medios ácidos y NaOH para medios alcalinos. Se realizó una

extracción con HCl a $\text{pH} = 2$ para comparar el efecto de la naturaleza del ácido sobre el porcentaje extraído.

En las figuras 4.4 a 4.6 se muestra el efecto de la extracción de Al, Ti y Fe según el pH para tres tiempos de calcinación diferentes: 1,2 y 3 horas. Como puede

METODOS

Tabla 4.5.- Resultados obtenidos en el estudio comparativo de métodos de extracción

N°	TECNICA	MUESTRA (g)	Tiempo (h)	Disol. (mL)	Al ₂ O ₃ (% extr.)	TiO ₂ (% extr.)	Fe ₂ O ₃ (% extr.)
1	Tubo digestor	0,1	1	25	19,83	1,67	12,86
2	Tubo digestor	0,1	1	50	20,86	2,28	14,20
3	Tubo digestor	0,1	2	25	21,20	2,88	13,45
4	Tubo digestor	0,1	2	50	21,00	2,71	14,51
5	Tubo digestor	0,05	1	25	21,16	2,11	13,85
6	Tubo digestor	0,05	1	50	22,12	2,96	18,69
7	Tubo digestor	0,05	2	25	21,81	3,09	14,33
8	Tubo digestor	0,05	2	50	20,29	3,47	13,27
9	Vaso precipitados	0,1	1	25	20,12	2,92	13,75
10	Vaso precipitados	0,1	1	50	20,48	3,81	15,78
11	Vaso precipitados	0,1	2	25	18,12	1,54	22,96
12	Vaso precipitados	0,1	2	50	21,29	3,81	14,28
13	Vaso precipitados	0,05	2	50	20,60	4,23	13,69
14	Soxhlet	5	4,5	200	16,80	2,85	6,44

observarse en el caso del Al, puede observarse como el grado de extracción diverge poco para los diferentes valores de pH, incluso para pH neutro en donde sería de esperar una leve formación de precipitado del hidróxido correspondiente. Para el Ti, la mayor extracción se da claramente en pH bajos. Aunque en menor proporción, este es también el comportamiento del Fe, el cual disminuye su grado de extracción al aumentar el pH. La conclusión es, pues, que el pH más adecuado para la extracción está en el intervalo 1-3, ya que es donde se obtiene un grado de extracción mayor para todas las especies.

Se realizó la extracción de la misma muestra con HCl a pH = 2 y se compararon los resultados con los obtenidos para H₂SO₄ a igual pH. Los resultados se muestran en la tabla 4.6. Como se puede observar, los resultados son bastante coincidentes para Ti y Fe, los cuales dan valores muy semejantes para ambos ácidos. En el caso del Al, se obtienen valores algo superiores en el caso del HCl debido, probablemente, a su capacidad para formar complejos con Al. De todos modos, la diferencia es pequeña por lo que se considera adecuada la elección del H₂SO₄ como acidulante por su mayor estabilidad y menor volatilidad. Por otro lado, el efecto de ión común que se presenta al hacer las calcinaciones con sales en las que se halla presente el anión SO₄²⁻, no tiene efectos sustanciales en la extracción cuando se emplea H₂SO₄.

MATERIAL Y METODOS

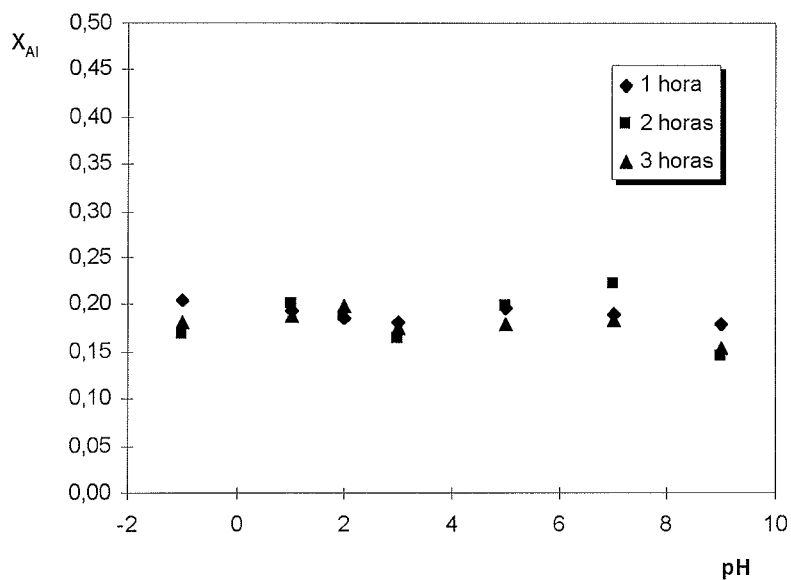


Figura 4.4.- Evolución del Al extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos de reacción.

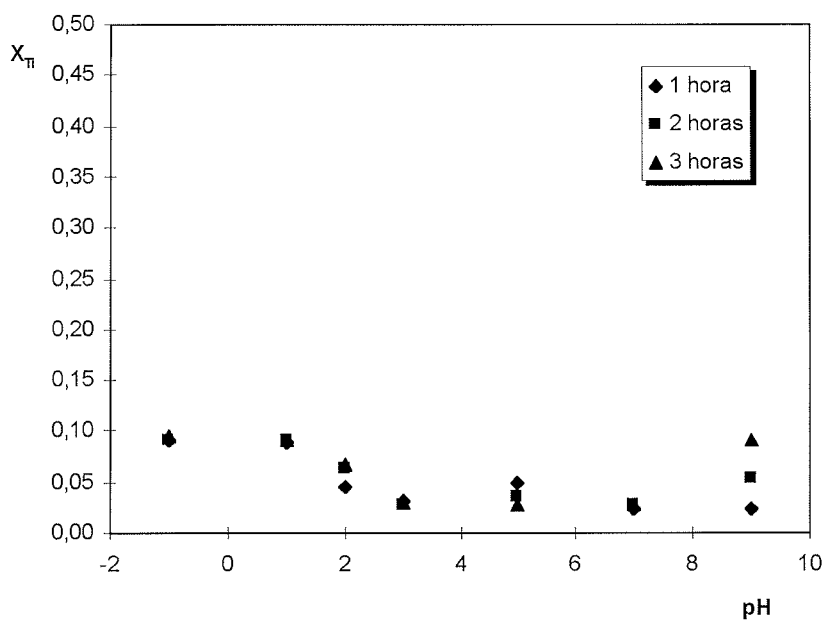


Figura 4.5.- Evolución del Ti extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos de reacción.

METODOS

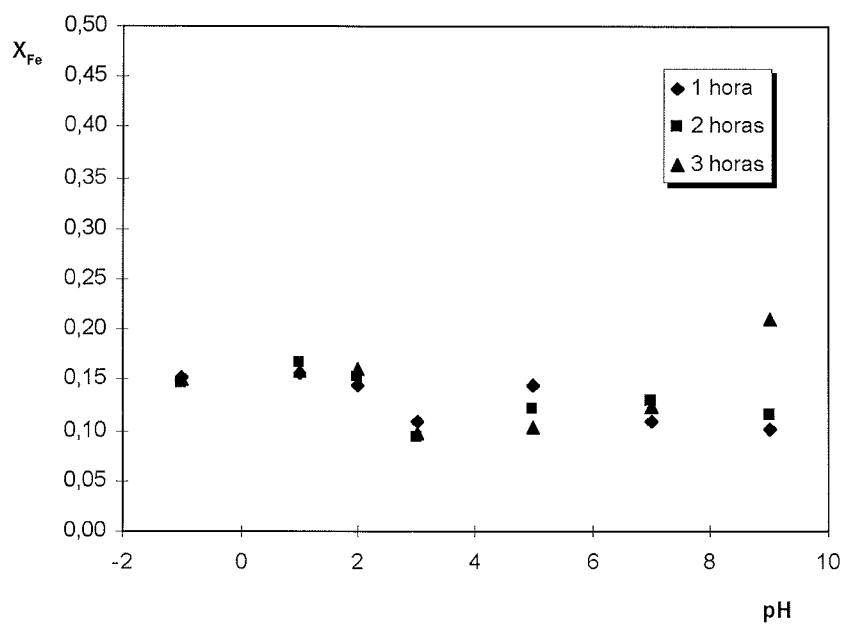


Figura 4.6.- Evolución del Fe extraído frente al pH de extracción (expresado como % de óxido) para diferentes tiempos de reacción.

Tabla 4.6.- Extracción del Al, Ti y Fe a pH=2 en diferentes ácidos (expresado como % del óxido correspondiente)

	Tiempo (h)	HCl (% extr.)	H ₂ SO ₄ (% extr.)
Al	1	21,47	18,68
	2	20,48	18,78
	3	20,64	19,87
Ti	1	6,10	4,64
	2	6,15	6,37
	3	6,87	6,81
Fe	1	15,1	14,4
	2	15,4	15,3
	3	15,7	16,0

Análisis termogravimétrico. Se preparó una mezcla de caolín y NaHSO_4 de razón r_H deseada y se separó una alícuota que se introdujo en el crisol de alúmina. La velocidad de calentamiento fue de 5-10 °C/min., el caudal de gas inerte, N_2 , fue de 50 mL/min. y el rango de temperaturas fue 300 - 1000 °C. Se empleó Zn metálico como patrón. Para la ejecución del análisis termogravimétrico se empleó un equipo SHIMADZU modelo TGA-51. Para la ejecución del análisis térmico diferencial (DTA) se empleó un equipo SHIMADZU modelo DTA-50. Para la ejecución del análisis de calorimetría diferencial (DSC) se empleó un equipo SHIMADZU modelo DSC-50.

4.3.5.- Reacción con H_2SO_4

Las cinéticas de reacción de caolín con H_2SO_4 se llevaron a cabo en una mufla HERON modelo 10-PR/300, empleando crisoles de cuarzo con geometría idéntica a la de los crisoles Haldenwanger 79C-3 de alúmina. Se preparó una mezcla de H_2SO_4 de la concentración pertinente con caolín, calcinado o nó, según la proporción en peso requerida para el experimento y se separaron las alícuotas necesarias que fueron colocadas cada una en un crisol. Según el experimento, a los crisoles se les añadió una tapa del mismo material. Se introdujeron los crisoles en la mufla una vez ésta se halló a régimen y se empezó a contar el tiempo a partir de este momento. No se ejerció control sobre la velocidad de calentamiento al no disponer de dispositivos al efecto. La velocidad de calentamiento conseguida mediante el sistema descrito fue de 1-5 °C/s, dependiendo de la temperatura. Una vez transcurrido el tiempo necesario se retiró la alícuota de la mufla, se llevó a un desecador y, una vez fría, se apuntó el peso. Se separó la mezcla del crisol y se molturó hasta obtener un polvo fino. Del sólido resultante se tomaron dos partes: una sin lavar se destinó al análisis químico, difracción de rayos X e infrarrojo. La segunda parte se lavó con abundante agua Millipore hasta conseguir que las aguas de lavado tuvieran una conductividad igual a la de ésta. Estas segundas muestras se destinaron a la determinación de superficie específica BET, distribución de poros, distribución de tamaño de partícula, densidad, microscopía SEM y TEM y microanálisis EDS. La precisión en los resultados se obtuvo por repetición de una de las series y los resultados se muestran en el apéndice 9.3. Los procedimientos fueron los descritos en el apartado 4.3.1, excepto el análisis químico que se efectuó por el procedimiento descrito en el apartado 4.3.4.

Análisis mineralógico. Se realizaron espectros de difracción de rayos X sobre las muestras después de la reacción con H_2SO_4 , utilizando el mismo equipo y condiciones de trabajo descritas en el apartado 4.3.1. A fin de comparar los resultados obtenidos

METODOS

sobre muestras frías con los que se obtienen durante la reacción misma se llevó a cabo la reacción entre caolín y H_2SO_4 en la cámara de altas temperaturas descrita con anterioridad (v.s.). Las condiciones de trabajo fueron las descritas para este mismo tipo de experiencia en el apartado 4.3.4.

Análisis químico. En cada muestra se analizó la concentración de Al, Ti y Fe. Para llevar a cabo este análisis fue necesario proceder a la extracción de la parte soluble en agua de dichas especies mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.3.4.

Análisis termogravimétrico. Se preparó una mezcla de caolín y H_2SO_4 de razón r deseada y se separó una alícuota que se introdujo en el crisol de alúmina. Los análisis TG, DTA y DSC se efectuaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.3.4.

4.3.6.- Reacción con NaOH

Las cinéticas de reacción de caolín con NaOH se llevaron a cabo en un reactor de vidrio esférico de 1 L de volumen provisto de agitador de teflón, reflujo y control de temperatura con una precisión de $\pm 0,1$ °C (figura 4.2). El modo de operación consistió en preparar una solución acuosa de NaOH de la concentración requerida por disolución de lentejas de NaOH en agua Millipore a la que se añadió un pequeño porcentaje de KOH (Covián, 1991). La solución fue valorada mediante una solución titulada de H_2SO_4 . La solución valorada de NaOH se introdujo en el reactor y se especificó la temperatura y la agitación. Una vez a régimen se introdujo la cantidad de caolín, sin calcinar, calcinado, calcinado y con una fuente de sílice adicional, o tratado para ajustar su razón SiO_2/Al_2O_3 mediante HCl, $NaHSO_4$ ó H_2SO_4 , empezándose a contar el tiempo en este instante. En el momento requerido, se retiró una alícuota de 20 mL mediante un sistema de aspiración externo. La alícuota se filtró y se enrasó en un aforado de 25 mL. Dicha alícuota fue posteriormente sometida a una dilución 1:500 previo análisis químico. La precisión en los resultados se obtuvo por repetición de una de las series y los resultados se muestran en el apéndice 9.3.

De cada alícuota se analizaron inmediatamente las concentraciones de Si, Al, y Fe mediante ICP-OES, empleando el procedimiento descrito en el apartado 4.3.1. Los residuos sólidos de filtración se dividieron en dos partes: una se secó y se destinó al análisis de difracción de rayos X e infrarrojo; la segunda se lavó con abundante agua Millipore hasta conseguir que las aguas de lavado tuvieran una conductividad igual a la

de ésta. Estas segundas muestras se destinaron a la determinación de superficie específica BET, distribución de poros, distribución de tamaño de partícula y densidad. Los procedimientos fueron los descritos en el apartado 4.3.1.

Para ajustar la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el caolín se procedió de la misma manera que en el estudio cinético, deteniendo la reacción en el tiempo necesario para obtener la razón deseada. Cuando la razón se ajustó mediante HCl, la reacción se detuvo vertiendo el contenido del reactor en un vaso de precipitados de 2 L de capacidad y que contenía una mezcla de hielo y agua Millipore. En el caso de ajuste mediante la acción de NaHSO_4 ó H_2SO_4 la reacción se detuvo retirando los crisoles de la mufla en el momento determinado. En todos los casos se verificó la razón resultante analizando las aguas de lixiviado mediante ICP-OES según el procedimiento descrito en el apartado 4.3.3 ó 4.3.4, según procediera. Una vez verificada la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el caolín fue lavado con abundante agua Millipore hasta que las aguas de lavado alcanzaron una conductividad igual a la de ésta.

4.3.7.- Síntesis de zeolita X

La síntesis de zeolita X a partir de caolín de razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ajustada se llevó a cabo en un reactor de vidrio esférico de 1 L de volumen provisto de agitador de teflón, reflujo y control de temperatura con una precisión de 0,1 °C (figura 4.2). El procedimiento empleado fue el mismo que se empleó en el trabajo de Covián (1991). Para el ajuste de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se procedió tal como se ha descrito en el apartado 4.3.6. Se analizó la composición mineralógica de los productos de reacción mediante difracción de rayos X siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.3.1.