

# ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE ZEOLITAS CON BAJA RELACIÓN Si/Al PREPARADAS A PARTIR DE ARCILLAS VENEZOLANAS

C. M. Lopez<sup>a,b,\*</sup>, A. Garcia<sup>c</sup>, L. Garcia<sup>b,c</sup>, J. Casanova<sup>c</sup>, L. Errico<sup>d</sup>, N. Ortega<sup>d</sup>, C. Urbina de Navarro<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, A. P. 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidad Técnica Particular de Loja, AP 1101608 Ecuador.

<sup>c</sup> Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

<sup>d</sup> Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura", Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

\*Autor de correspondencia, Email: carmen.lopez@ciens.ucv.ve, cmgarcia77@utpl.edu.ec

Recibido: Mayo 2017. Aprobado: Enero 2018.

Publicado: Julio 2018.

## RESUMEN

A partir de dos arcillas de Venezuela, se sintetizaron zeolitas de baja relación Si/Al con propiedades adecuadas para la adsorción de vapor de agua, y posible aplicación en la deshidratación de gas natural. La arcilla original fue calcinada a 850 °C por 4 h, para ser usada como fuente de silicio y aluminio con agregado, en algunos casos, de una fuente de aluminio o silicio adicional, realizando las síntesis mediante tratamiento hidrotérmico a 100 °C por 24 h. Los sólidos resultantes fueron identificados por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y se determinó la capacidad de adsorción de vapor de agua. La naturaleza del material de partida fue diferente en las dos arcillas utilizadas, el tipo de arcilla A de la zona occidental del país fue principalmente pirofilita, mientras que el tipo de arcilla B del Estado Bolívar contiene una alta proporción de caolinita. Con el primer material fue posible obtener la estructura Sodalita (SOD) como única fase cristalina pura, además de mezclas de zeolita A con SOD, o de Faujasita (FAU), zeolita NaP y SOD. Con la arcilla B se logró obtener zeolitas tipo A, FAU y NaP1, contaminadas con cuarzo presente en la arcilla original. En los intentos de síntesis de FAU el periodo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24 h, favorece la formación de la fase zeolítica, mejorando la capacidad de adsorción de agua del sólido final.

**Palabras claves:** Arcillas, caolín, síntesis hidrotérmica, zeolitas.

## MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF ZEOLITES WITH LOW SI/AL RATIO PREPARED FROM VENEZUELAN CLAYS

### ABSTRACT

From two Venezuelan clays, low Si/Al zeolites were synthesized with suitable properties for steam adsorption and possible application in the dehydration of natural gas. The starting clay was calcined at 850 °C for 4 h, to be used as a silicon and aluminum source, with added in some cases of aluminum or silicon source additional, and performing the synthesis by hydrothermal treatment at 100 °C for 24 h. The solids obtained were identified by X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and adsorption capacity of water vapor was determined. The nature of the starting material was different in the two clays used; clay type A from the west of the country was mainly pyrophyllite, while clay type B from Bolivar State contained a high kaolinite proportion. With the first material was possible to obtain Sodalite structure (SOD) as single crystalline phase, as well as mixtures of zeolite A-SOD, or faujasite (FAU) and NaP zeolites (FAU) with SOD. With the B type clay, it was possible to obtain zeolites type A, FAU and NaP1 contaminated with quartz present in the starting clay. In attempts FAU synthesis aging period at room temperature for 24 h, favors the formation of the zeolitic phase, improving the water adsorption capacity of the final solid.

**Keywords:** Clays, kaolin, hydrothermal synthesis, zeolites.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso de zeolitas para la deshidratación del gas natural es uno de los requerimientos exigidos en los procesos claves para el aseguramiento de flujo de este insumo. Dado que la industria del gas es un vector estratégico para Venezuela debido a las grandes reservas de gas natural existentes, la síntesis de zeolitas en particular las de baja relación Si/Al, se convierte en un tema de investigación de interés, principalmente si implica el uso de materiales de partida de bajo costo y disponibles en el país, como el caolín [1]. Existe un número considerable de trabajos relacionados con las síntesis de zeolitas usando arcillas [2-4]. Las arcillas representan una fuente potencial de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas, sin embargo, las condiciones y el resultado de la síntesis depende grandemente de la naturaleza del material de partida y de su pretratamiento.

*Arcilla* es un término petrográfico, como la mayoría de las rocas está constituida por un cierto número de diferentes minerales en proporciones variables; algunos de ellos con partículas muy pequeñas. La técnica de DRX ha demostrado que las arcillas están constituidas predominantemente por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de arcilla, y que son, en esencia silicoaluminatos hidratados. Aunque una arcilla puede estar formada por un mineral de arcilla, por lo general hay varios de ellos mezclados con otros minerales tales como, feldespatos, cuarzo, carbonatos y micas. El caolín es una arcilla que consiste esencialmente en caolinita o minerales de arcilla relacionados, 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, 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,

leocoxeno, goethita y trazas de zirconio, turmalina y grafito [5].

El caolín se somete con frecuencia a procesos de diversa índole que tienen como finalidad lograr un material más reactivo, conocido como metacaolín ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), éste es un silicoaluminato de carácter amorfo que reacciona más fácilmente tanto con ácidos como con bases. La activación térmica entre 500 y 900 °C, donde ocurre deshidroxilación y pérdida de cristalinidad, es uno de los métodos más usados para obtener el metacaolín [6]. Generalmente, las muestras con mayor contenido de caolinita (> 50%) y mayor amorficidad, presentan los mayores índices de actividad para la obtención de metacaolín [7].

Para la síntesis de zeolitas, el material tratado térmicamente es sometido a tratamiento hidrotérmico en medio básico, bajo ciertas condiciones de composición de mezcla de síntesis, temperatura y tiempo de cristalización, favorables para un tipo de zeolita determinado. En la bibliografía se reporta un número considerable de trabajos sobre la síntesis de zeolitas, principalmente a partir de arcillas caoliníticas [8-10]. Las zeolitas de baja relación Si/Al (entre 1 y 3) poseen propiedades hidrofílicas, las más conocidas son las zeolitas A, NaP1, Faujasita y la Hidroxisodalita. Estos materiales poseen estructuras tipo LTA, GIS, FAU y SOD respectivamente, según clasificación de la IZA [11]. En el presente trabajo, se realizaron experiencias de síntesis de zeolitas de baja relación Si/Al, utilizando dos tipos de arcillas venezolanas. Las condiciones de síntesis ensayadas fueron derivadas de trabajos previos en nuestro laboratorio, mediante tratamiento hidrotérmico de geles silicoaluminatos obtenidos a partir de soluciones de silicato y aluminato de sodio [12-13]. La identificación de las fases cristalinas finales se realizó por DRX y el análisis por MEB permitió observar la morfología de los agregados cristalinos. Para el análisis químico elemental se utilizó un detector del tipo dispersivo de energía

(EDS) acoplado al microscopio electrónico. Este tipo de análisis permitió establecer una posible correlación entre las diferencias en composición y morfologías observadas. Por otra parte, la determinación de la capacidad de adsorción de vapor de agua en condiciones estáticas, se tomó como indicativo de la utilidad del material sintetizado para su aplicación en la deshidratación de gas natural.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

### Tratamiento de las arcillas

La composición de los materiales de partida usados para las síntesis, así como su procedencia se indican en la Tabla 1. La composición de la mezcla de síntesis está limitada a la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la arcilla de partida, si se utiliza únicamente este material como fuente de silicio y aluminio. El agregado de solución de silicato de sodio, o de solución de aluminato de sodio, como fuentes de silicio y aluminio adicionales, permite variar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la mezcla. La arcilla A es procedente del Estado Lara (Venezuela) y es comercializada como Caolín, y la denominada como B es un caolín del Estado Bolívar (Venezuela). La solución de silicato de sodio empleado es un producto producido por la empresa Glassven, y la solución de aluminato de sodio fue preparada disolviendo alúmina hidratada producida por Bauxilum, en soda cáustica (50% p NaOH) producida por la empresa Pequiven.

Para las síntesis, la arcilla es calcinada a 850 °C por 4 h con la finalidad de activarla. El material calcinado fue mezclado con soda cáustica, agua, solución de silicato de sodio, o solución de aluminato de sodio, en proporciones adecuadas para lograr la composición de mezcla de síntesis requerida. Los reactivos fueron colocados en recipientes plásticos y la mezcla fue previamente agitada a temperatura ambiente, para lograr homogeneidad en la misma. El tratamiento hidrotérmico fue realizado tapando el recipiente y colocándolo en una estufa entre 80 y 110 °C por 24 h. En las síntesis de las muestras M-4A y M-

7A, se dejó la mezcla en reposo por 24 h, previo al tratamiento hidrotérmico a 100 °C, procedimiento conocido como envejecimiento. Las composiciones de mezcla de síntesis empleadas se resumen en la Tabla 2, indicando los materiales de partida y la nomenclatura de la muestra para cada experiencia. Luego del tratamiento hidrotérmico, la fase sólida es separada por filtración y lavada con agua hasta pH entre 7 y 8, para eliminar el exceso de álcali. Las condiciones de síntesis ensayadas fueron tomadas de trabajos anteriores con geles aluminosilicatos obtenidos a partir de soluciones de silicato y aluminato de sodio [12,13].

**Tabla 1.** Materiales de partida usados en las síntesis.

Reactivo	Procedencia	Composición (%p)
Arcilla A	Estado Lara (Venezuela)	$\text{SiO}_2=62.5$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3=25.02$
Arcilla B	Estado Bolívar (Venezuela)	$\text{SiO}_2=49$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3=34.4$
Silicato de sodio (S)	Glassven*	8,43 %p $\text{Na}_2\text{O}$ ; 27,18%p $\text{SiO}_2$ y 64,40%p $\text{H}_2\text{O}$ .
Alúmina hidratada	Bauxilum*	28.9 %p Al
Soda caustica	Pequiven*	50% p NaOH
Agua potable	Laboratorio	

\*Empresas venezolanas

### Caracterización de los sólidos.

Los sólidos finales fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Bruker modelo D-8 con  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15404$  nm. Los patrones DRX fueron comparados con los reportados en la bibliografía [14]. El análisis de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido se realizó en un equipo FEI modelo Quanta FEG 250, con detector EDS, como se definió al principio. El análisis fue realizado en condiciones de alto vacío, con voltaje de aceleración 20 kV.

La capacidad de adsorción de vapor de agua ( $C_{\text{ah}}$ ) expresada como gramos de agua adsorbidos por 100 gramos de zeolita seca, se determinó aplicando el método

estático reportado por San Cristóbal *et al.* [15]. Este método consiste en lo siguiente: 1 gramo de muestra se calienta a 300 °C por 2 horas, luego se deja enfriar en un desecador y se pesa nuevamente (peso “b”). Las muestras secas fueron sometidas a hidratación en una atmósfera a 35 % de humedad relativa (obtenida en un recipiente que contiene una solución saturada de NaCl) por 24 horas. Después de este tiempo, las muestras son pesadas (peso “c”) y se determina la capacidad de adsorción de la muestra hidratada calculada mediante la siguiente ecuación:

$$C_{ah} = \frac{(b - c)}{b} \times 100 \quad (1)$$

**Tabla 2.** Composiciones de las mezclas en las experiencias de síntesis.

Muestra	Relaciones Molares mezcla de síntesis			Materiales de síntesis
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$	
M-1A	4	16.8	5	Arcilla A, soda, agua
M-2A	2	2	47	Arcilla A, aluminato de sodio, soda, agua
M-3A	8	1	58	Arcilla A, silicato de sodio, soda, agua
M-4A*				
M-5B	1.34	2.82	47	Arcilla B, aluminato de sodio, soda, agua
M-6B	8	1	58	Arcilla B, silicato de sodio, soda, agua
M-7B*				

\* Síntesis con proceso de envejecimiento

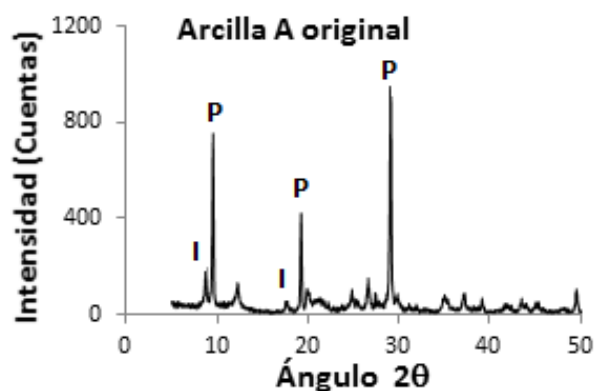
## RESULTADOS Y DISCUSION

### Caracterización de las arcillas

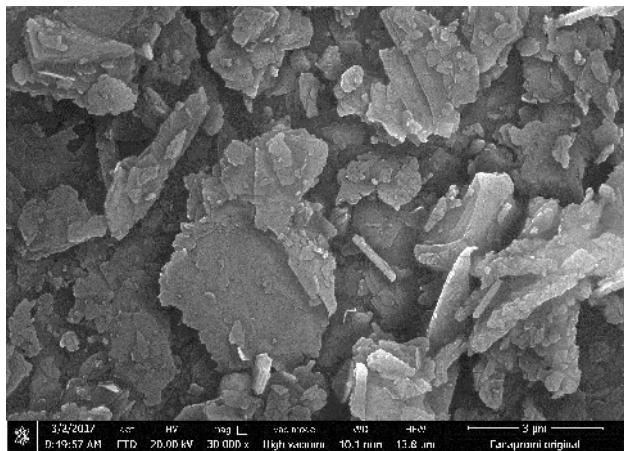
El análisis de las arcillas de partida A y B mediante DRX, mostró la naturaleza distinta de estos dos materiales. En el patrón DRX de la arcilla A (Figura 1), las tres líneas de difracción más intensas fueron identificadas como pertenecientes a *Pirofilita* (P),

localizadas a ángulos 2θ de 9.5°, 19.3° y 29.2°. Se pueden observar además líneas de difracción menos intensas, correspondientes a *Caolinita* (K) (ángulos 2θ de 12.4° y 24.9°) y la *Illita* (ángulos 2θ de 8.83° y 17.8°). Dado que la intensidad de las líneas de DRX se considera proporcional a la cantidad de mineral presente [16], se puede decir que este material es una arcilla pirofilítica, procedente de la región de Bobare, Estado Lara [1]. Es de hacer notar, que este material es comercializado en el país con el nombre de *caolín*, sin embargo, el contenido de *Caolinita* es muy bajo.

La micrografía de la arcilla A en la Figura 2, muestra una morfología en forma de lascas similar a la reportada en la bibliografía [17]. Vale notar que no fue posible observar estructuras correspondientes a *Caolinita*, debido al bajo contenido de este mineral. El análisis químico realizado por EDS permitió obtener la relación Si/Al promedio igual a 1.56. El valor de la relación Si/Al de acuerdo con el análisis químico reportado para el material es de 2.1, y la fórmula química de la pirofilita es  $AlSi_2O_5OH$ , por lo que se puede decir que los valores anteriores de la relación Si/Al (por EDS y reportado), concuerdan con el valor teórico de  $Si/Al = 2$ , dentro del error experimental de la técnica de análisis utilizada.



**Fig. 1.** Patrón de Difracción de Rayos X de la arcilla A original. P=pirofilita; I = Illita



**Fig. 2.** Imagen obtenida por MEB de la arcilla A original.

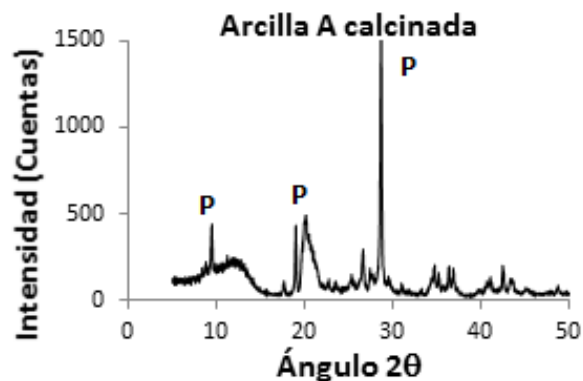
Después de calcinación a 850 °C por 4 h, en el patrón de DRX de la arcilla A (Figura 3), se observa que desaparecen las líneas DRX correspondientes a la *Caolinita*. Las líneas DRX de la pirofilita siguen presentes en el patrón DRX con ensanchamiento en la línea a  $2\theta$  de 19.5°. Li y colaboradores [18], reportan un comportamiento térmico de la pirofilita similar al encontrado en esta investigación, quienes llegan a la conclusión que la fase deshidroxilada y la original presentan ligeras diferencias en sus DRX, lo que conduce a la existencia de modificaciones en los enlaces y disposición de los átomos.

La pirofilita es un filosilicato del tipo 2:1, su estructura está constituida por 2 láminas tetraédricas de silicio unidas a una lámina octaédrica de aluminio. Debido a que la pirofilita carece de carga estructural, los planos basales de siloxano son relativamente inertes y la capa intermedia no se hincha. Sólo las superficies de borde de la pirofilita son reactivas debido a grupos funcionales OH que se pueden protonar y desprotonar dependiendo del pH [19]. Estas consideraciones podrían explicar la estabilidad térmica de este material.

Las imágenes obtenidas por MEB de la Arcilla A calcinada se muestran en las Figuras 4a y 4b. Comparando estas imágenes con las de la arcilla original (Figura 2), puede verse que después de la calcinación, se mantiene la morfología de las, sin embargo, se puede

notar que la estructura en las láminas está mejor definida en la muestra original. Este comportamiento indica que efectivamente el tratamiento térmico afecta la estructura de la pirofilita original. La relación Si/Al promedio determinada por EDS fue 1.54, muy similar a la de la Arcilla original.

El análisis de la Arcilla B por DRX mostró líneas de difracción típicas de la *Caolinita* bien definidas e intensas, como se puede observar en la Figura 5. También están presentes señales características del cuarzo (Q) en las posiciones de 20,8° y 26,6° para el ángulo  $2\theta$ . Es conocido que este material presenta contaminaciones de cuarzo, debido a una veta de este mineral presente en los yacimientos de caolín de esta región [1].



**Fig. 3.** Patrón de Difracción de Rayos X de la arcilla A calcinada. P = Pirofilita.

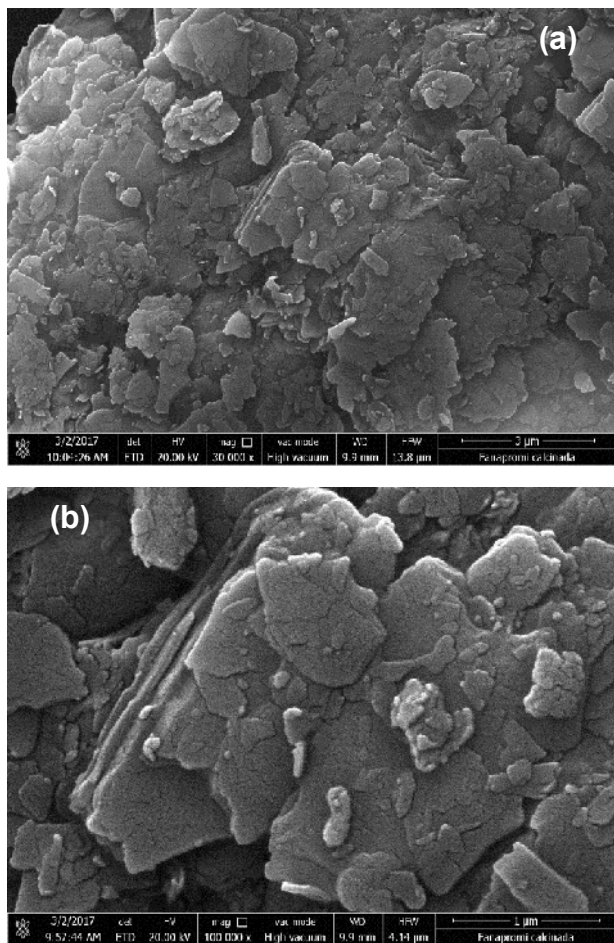


Fig. 4. Imágenes obtenidas por MEB, de la arcilla A calcinada.

El análisis por MEB permitió observar dos morfologías: una predominante en láminas típica de la *Caolinita* [10], [20], presentada en la Figura 6a, y otra en forma de agregados compactos (Figura 6b) en baja proporción, la correspondiente a cuarzo. La relación Si/Al promedio en las láminas fue igual a 1.1, en concordancia con la relación Si/Al según su fórmula química  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . La proporción de cuarzo presente en la muestra debe ser baja, ya que las morfologías como la de la Figura 6b fueron escasas.

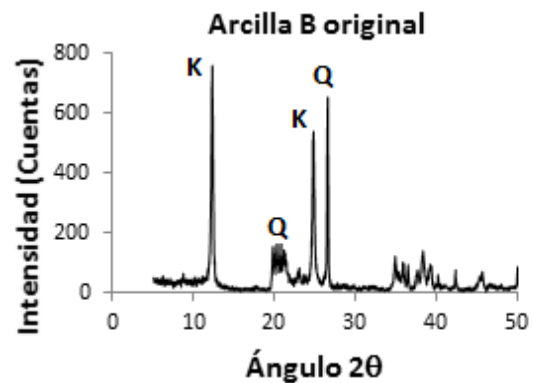


Fig. 5. Patrón de Difracción de Rayos X de la arcilla B original. K= Caolinita; Q = Cuarzo

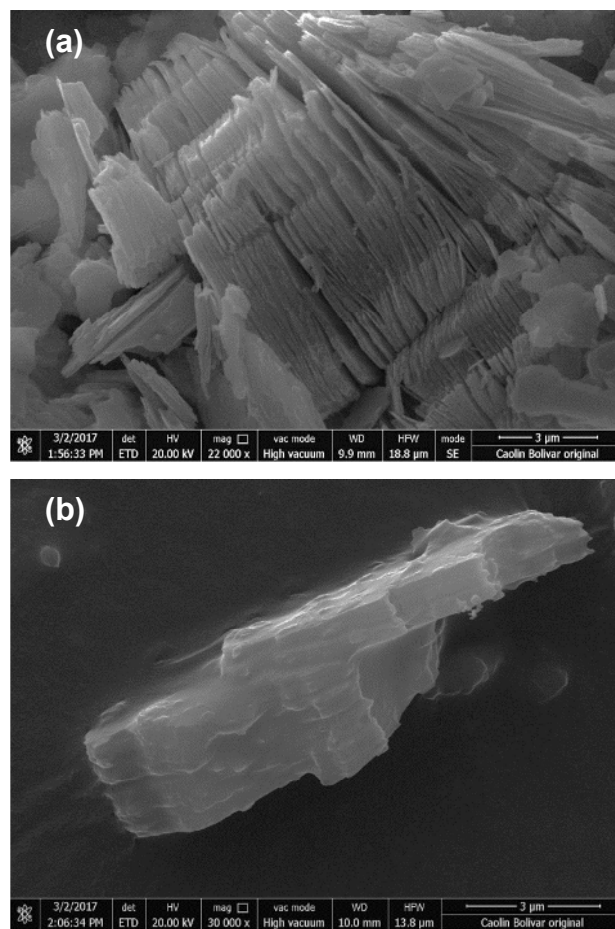


Fig. 6. Imágenes obtenidas por MEB, de la arcilla B original: a) láminas y b) agregados compactos.

La calcinación a 850 °C por 4h, de la arcilla B produce el colapso de la estructura de la *Caolinita*, ya que en el patrón DRX no se observaron las líneas de difracción de este mineral, quedando las líneas de DRX del cuarzo (Figura 7). La calcinación de la arcilla B conduce a la obtención del material amorfo metacaolín (relación Si/Al = 1.1) con la morfología observada en la Figura 8(a), similar a la reportada en la bibliografía [10]. La imagen de la Figura 8(b) corresponde a cuarzo, según el análisis químico realizado (silicio y oxígeno presentes).

La estructura de la caolinita con la composición ideal  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , consiste en una capa tetraédrica de silicio y una capa octaédrica de aluminio (estructura 1:1). Posee una carga superficial heterogénea, la superficie de los planos basales están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en las capas tetraédricas de silicio, y de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$ , en las capas octaédricas de aluminio, mientras que la superficie de los bordes puede tener carga positiva o negativa dependiendo del pH del sistema [21]. Esta diferencia de estructura en relación con la pirofilita podría explicar los diferentes comportamientos encontrados.

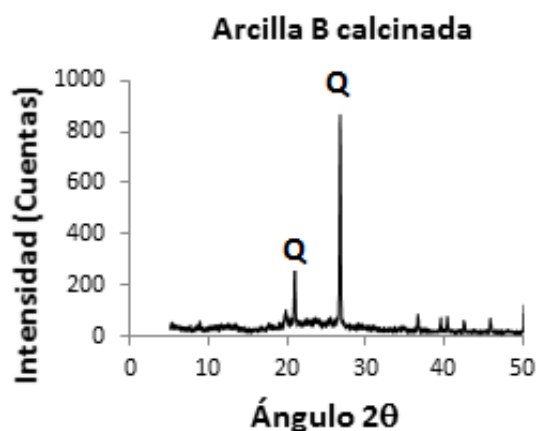


Fig. 7. Patrón de Difracción de Rayos X de la arcilla B calcinada. (Q = cuarzo).

### Caracterización de los sólidos sintetizados a partir de las arcillas A y B

En la Tabla 3 se indican las fases identificadas por DRX y la capacidad de adsorción de vapor de agua en los sólidos preparados. Las muestras M-1A, M-2A, M-3A y M-4A fueron sintetizadas a partir de la arcilla A, y las muestras M-5B, M-6B y M-7B a partir de la arcilla B.

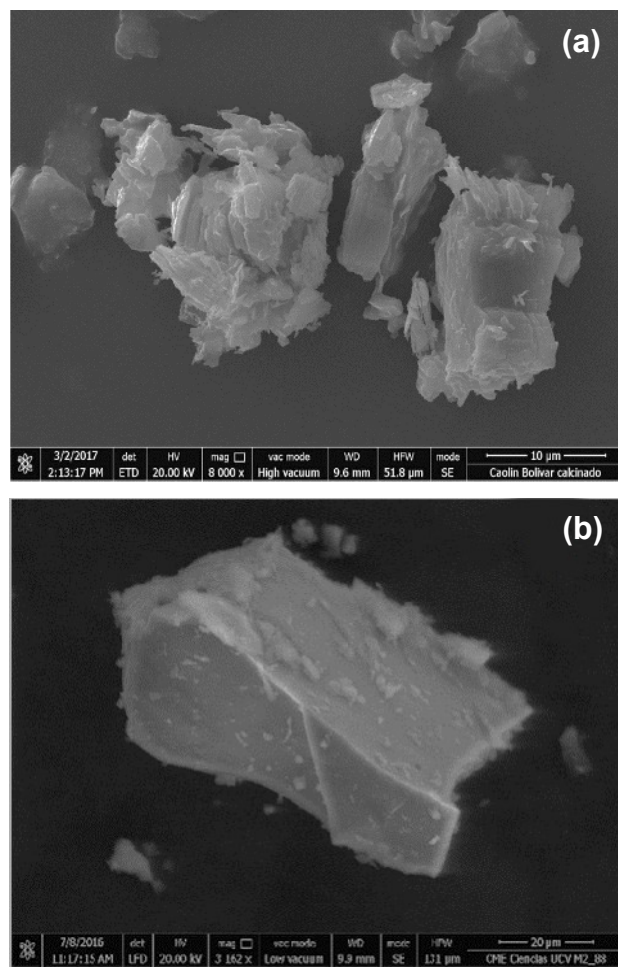


Fig. 8. Imágenes obtenidas por MEB, de la arcilla B calcinada: a) metacaolín y b) agregados cuarzo.

Las relaciones molares de las mezclas de síntesis indicadas en la Tabla 2 fueron tomadas de trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio [12, 13]. Para la muestra M-1A, la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es la de la arcilla A de partida, se utilizó una alta relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y una baja relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (baja dilución), lo que conduce a obtener Hidroxisodalita. Las

condiciones de síntesis de las muestras M-2A y M-5B son similares y han sido usadas por nuestro grupo para obtener zeolita A. En ambos casos se ajustó la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , agregando solución de aluminato de sodio. Estas condiciones requieren menor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , comparada con la usada para obtener Hidroxisodalita y mayor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  (mayor dilución). Por otra parte, las condiciones de síntesis empleadas para M-3A, M-3B, M-4A y M-4B. requieren la adición de una fuente extra de silicio (solución de silicato de sodio), ya que la síntesis de zeolita Faujasita requiere mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con la menor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  y mayor relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

**Tabla 3.** Principales características de los sólidos sintetizados.

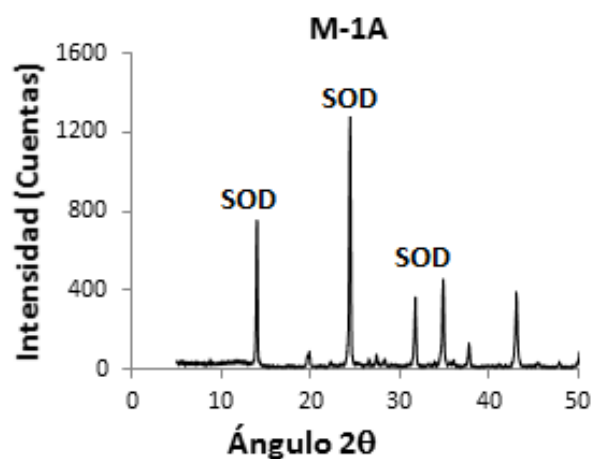
Muestra	Fases identificadas por DRX	$C_{ah}$ (%)
M-1A	HSOD	4
M-2A	LTA + HSOD	3
M-3A	FAU+ NaP1+arcilla A calcinada	7
M-4A	FAU+ NaP1+arcilla A calcinada	15
M-5B	LTA + cuarzo	10
M-6B	NaP1 + cuarzo	9
M-7B	FAU + cuarzo	15

#### Sólidos obtenidos a partir de la arcilla A

La muestra M-1A tiene un patrón de DRX típico de la estructura sodalita SOD, con líneas bien definidas e intensas en las posiciones  $2\theta$  de  $13.96^\circ$ ,  $24.42^\circ$ ,  $31.66^\circ$  y  $34.9^\circ$ , como se puede apreciar en la Figura 9. En las imágenes obtenidas por MEB expuestas en la Figura 10 se puede observar la morfología típica de la estructura SOD de agregados cristalinos esféricos, con mayor detalle en la Figura 10(b), similar a la reportada por Nabavi y col. [22]. El análisis químico realizado por EDS en varios agregados cristalinos de SOD da una relación atómica promedio  $\text{Si}/\text{Al}= 0.96$ , lo que concuerda bien con la fórmula química de la sodalita  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El valor de la capacidad de adsorción de agua de esta muestra es de 4%, menor al valor teórico de acuerdo con la fórmula química de 7 %, aunque comparado con la

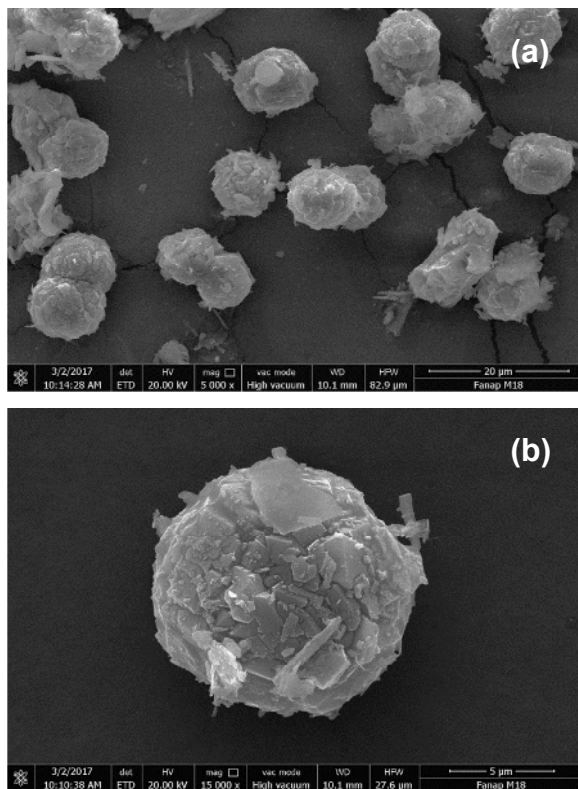
arcilla calcinada que tiene una capacidad de adsorción menor de 1%, se puede decir que se logró mejorar esta propiedad con el tratamiento realizado.

Tanto el patrón de DRX como el análisis por MEB, indican una conversión a la estructura SOD prácticamente completa de la pirofilita en las condiciones de síntesis de M-1A. Por lo tanto, se debería esperar un valor de capacidad de adsorción de vapor de agua similar a la de la zeolita pura. Sin embargo, es posible que en M-1A la estructura porosa de la sodalita este modificada con relación a una fase obtenida a partir de geles silicoaluminatos, donde hemos obtenido capacidades de adsorción similares a la calculada según la fórmula química [12]. Vale notar que la arcilla de partida contiene otros elementos además de Si y Al, tales como Fe y Ti (presentes en baja proporción, menores de 6 %, según el análisis de EDS, de hecho, la arcilla calcinada tiene un color naranja claro, típico del óxido de hierro. Estos elementos pudieran quedar ocluidos en la estructura porosa del sólido modificando así la capacidad de adsorción hacia el vapor de agua.



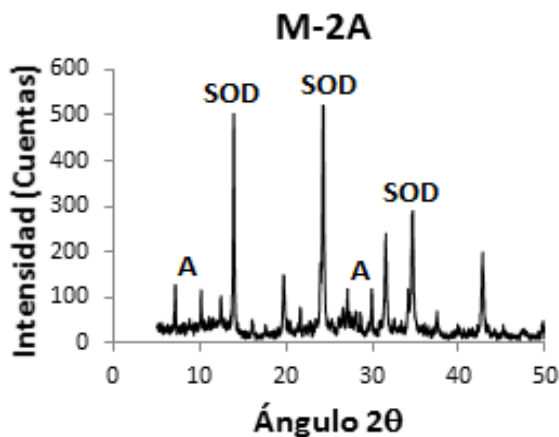
**Fig. 9.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-1A. SOD= Sodalita.





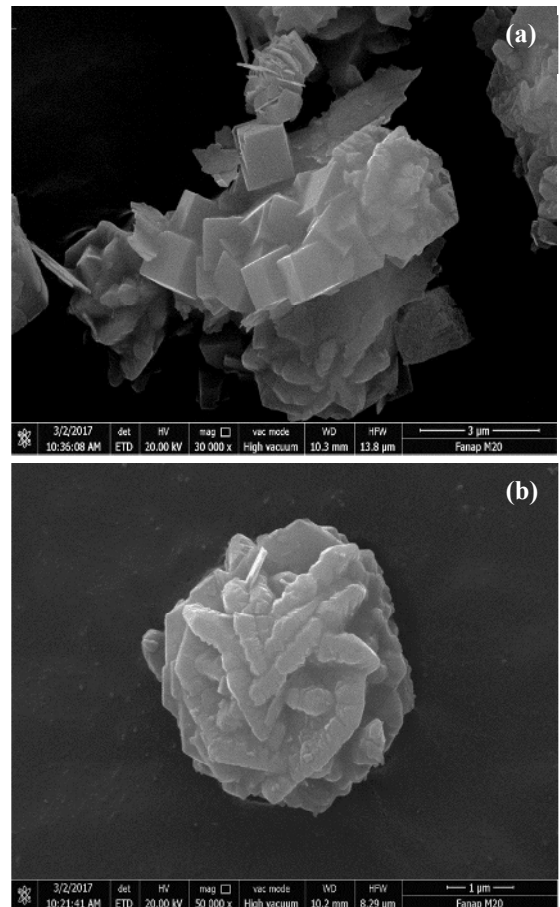
**Fig. 10.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-1A: a) aspecto general y b) mayor detalle.

Para la muestra M-2A se obtuvo el patrón de DRX presentado en la Figura 11 con líneas de difracción de la estructura LTA ( $2\theta$  de  $7.16^\circ$ ,  $10.1^\circ$ ,  $12.4^\circ$ ) y de la estructura SOD.



**Fig.11.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-2A. A = zeolita A; SOD= Sodalita

El análisis por MEB permitió observar la morfología de agregados cristalinos cúbicos típicos de la zeolita A, mostrados en la Figura 12(a). Además, se observaron agregados esféricos típicos de la estructura SOD mostrados en la Figura 12(b).

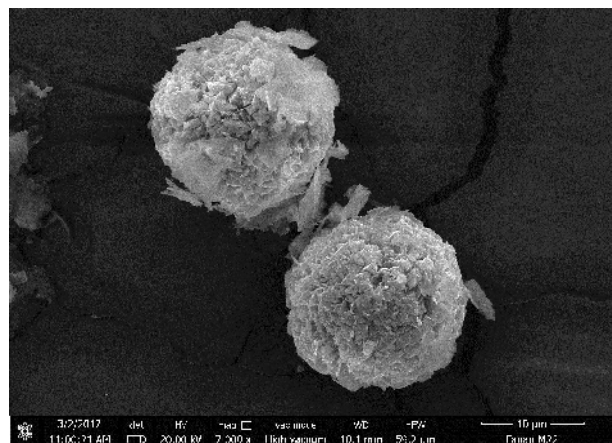


**Fig. 12.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-2A: a) agregados cúbicos de zeolita A y b) agregados esféricos de SOD.

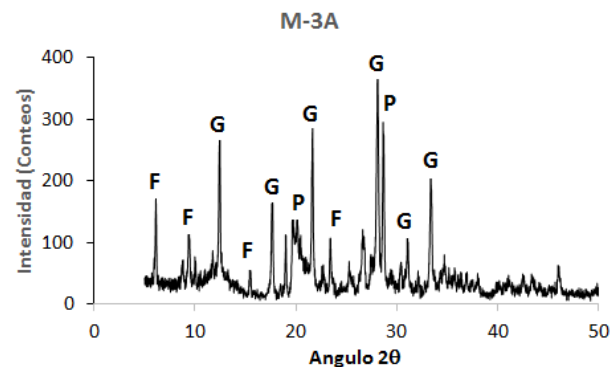
El análisis químico realizado por EDS en las dos morfologías observadas, indica una relación atómica promedio  $\text{Si}/\text{Al} = 0.95$ , lo que concuerda bien con la fórmula química de la sodalita  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y de la zeolita LTA  $\text{Na}_{96}[\text{AlSiO}_4]_{96} \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ . El valor de la capacidad de adsorción de agua de esta muestra es de 3%, lo que indica de nuevo alguna modificación de la estructura porosa en los sólidos sintetizados, debido posiblemente a la presencia de otros componentes de la arcilla además de Si y Al. También es posible que la

conversión de la arcilla a las fases zeolíticas no haya sido completa, de este modo puede haber material amorfo de baja capacidad de adsorción.

La muestra M-3A obtenida agregando silicato de sodio, presentó el patrón de DRX mostrado en la Figura 13. Se observan líneas de DRX típicas de la estructura FAU para ángulos  $2\theta$  de  $6.14^\circ$ ,  $10.08^\circ$  y  $15.43^\circ$ , además de líneas típicas de la zeolita NaP1 con estructura GIS, ubicadas en  $2\theta$  de  $12.46^\circ$ ,  $21.67^\circ$  y  $28.10^\circ$ , y el ensanchamiento en la línea a  $2\theta$  de  $19.5^\circ$ , típico de pirofilita calcinada.



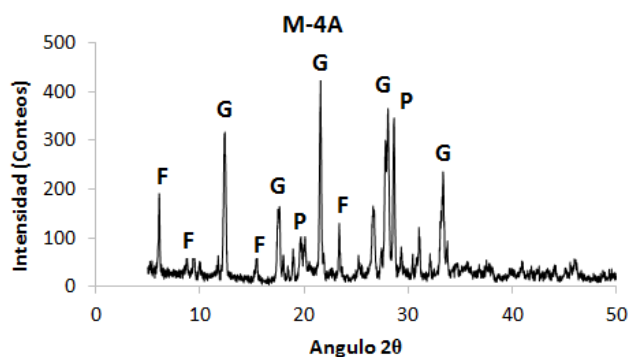
**Fig. 14.** Imagen obtenida por MEB de la muestra M-3A.



**Fig.13.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-3A. F = Faujasita; G= Gismondine; P= Pirofilita.

Por MEB se observaron diferentes morfologías. En la imagen de la Figura 14 se pueden observar algunas láminas que pueden ser atribuidas a la arcilla calcinada sin convertir. Los agregados de microcristales en arreglo esférico es típico de la zeolita NaP1[21]. De igual manera, se encontraron aristas de cubos orientados en diferentes direcciones, típicos de la fase FAU [13]. El análisis elemental por EDS da una relación Si/Al de 1.56 en los agregados cristalinos, compatible para las zeolitas FAU y NaP1. El valor de  $C_{ah}=7\%$  es bajo comparado al valor según la fórmula de celda unitaria para zeolitas FAU y NaP1, de 30 y 20% respectivamente, debido probablemente a la presencia de la arcilla calcinada de partida, además de las posibles modificaciones de la estructura porosa ya mencionadas.

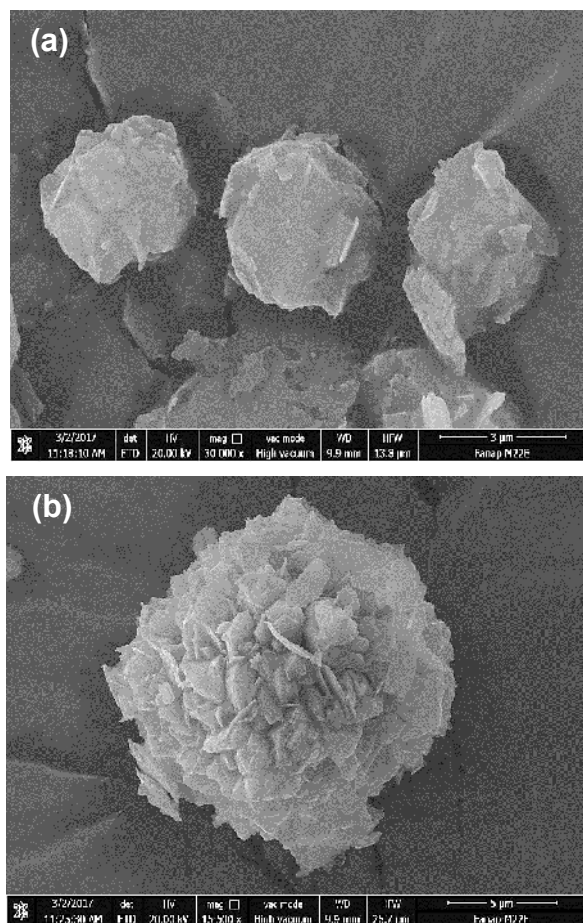
El patrón de DRX de la muestra M-4A, mostrado en la Figura 15, resultó muy similar al de la muestra M-3A, observándose líneas de DRX típicas de zeolitas FAU y NaP1 con mayor intensidad y un ensanchamiento en la línea a  $2\theta$  de  $19.5^\circ$ , típico de pirofilita calcinada, de menor intensidad comparado con el observado en el DRX de la muestra M-3A (Figura 13). Según el patrón de DRX, en este caso tenemos una mayor proporción de zeolitas cristalinas y menor proporción de pirofilita de partida calcinada.



**Fig.15.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-4A. F = Faujasita; G= Gismondine; P= Pirofilita

El análisis por MEB concuerda con el DRX en el sentido de que la morfología de láminas atribuida a la arcilla de partida fue escasa, y los agregados típicos de las estructuras FAU y NaP1 se observaron con mejor

definición, tal como se presenta en la Figura 16 (a) y 16 (b).



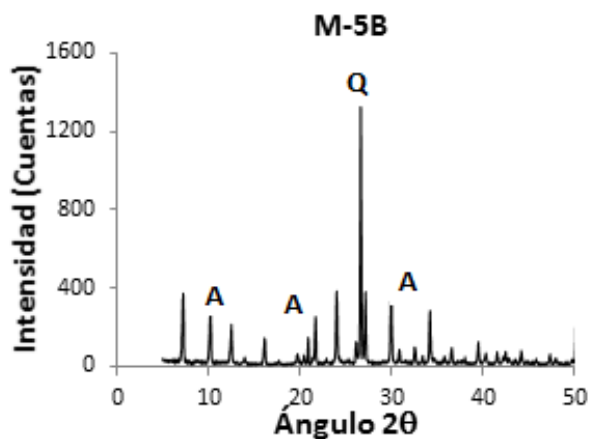
**Fig. 16.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-4A: (a) agregados atribuidos a la fase FAU y (b) agregados atribuidos a zeolita P.

La mayor capacidad de adsorción de vapor de agua de M-4A (15%) es la diferencia más notable con M-3A (capacidad de adsorción de 7%), la cual se puede atribuir a un mayor contenido de zeolitas originada por el proceso de envejecimiento a temperatura ambiente, al cual fue sometida la muestra M-4A.

#### Sólidos obtenidos a partir de la arcilla B

El patrón de DRX de la muestra M-5B obtenida a partir de la arcilla B, es típico de la zeolita LTA, con líneas DRX de cuarzo a valores de  $2\theta$  de  $21.62^\circ$  y  $26.66^\circ$ , presente en la arcilla B calcinada (Figura 17). La micrografía de la Figura 18 (a) es una vista a bajo

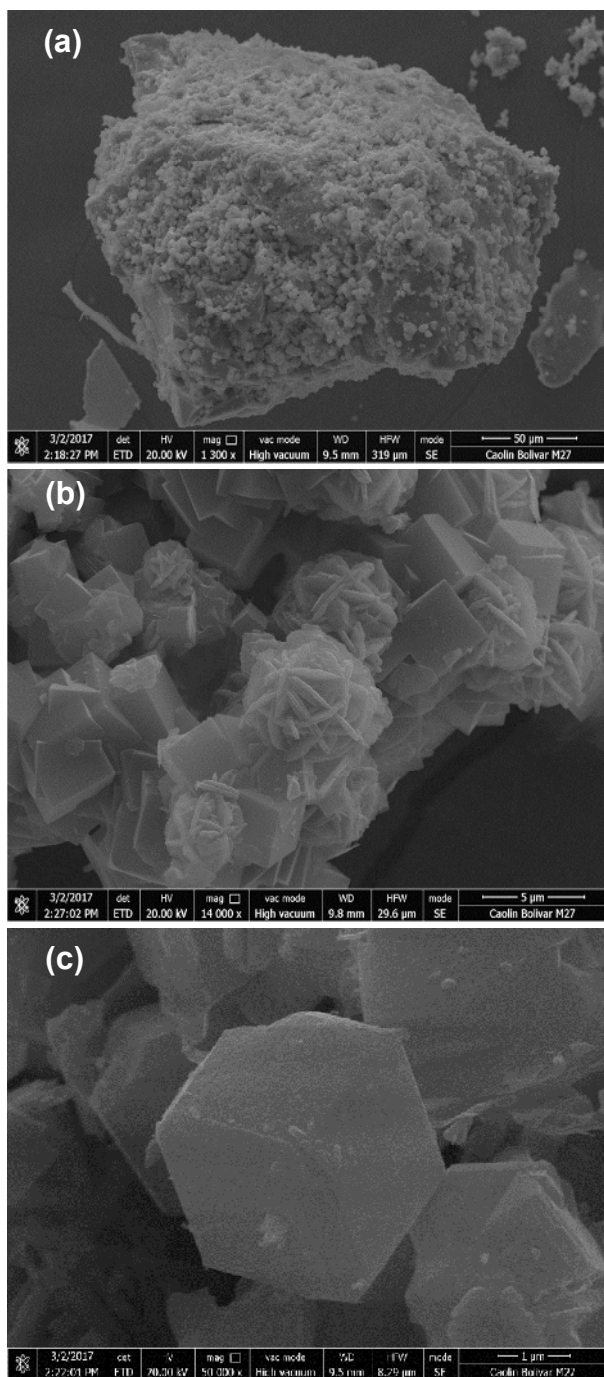
aumento de la muestra M-5B, en ella se puede apreciar la formación de pequeños cristales sobre un agregado compacto (posiblemente de cuarzo). En la imagen de la Figura 18(b) se muestra un acercamiento a los cristales sobre el agregado compacto, donde se puede apreciar los cristales cúbicos de la zeolita A, además de otras formas esféricas similares a ovillos de hilo, similares a las reportadas para HSOD [22].



**Fig. 17.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-5B. A = zeolita A, Q= cuarzo.

En el DRX se observa una línea de baja intensidad, en un ángulo  $2\theta$  de  $13,98^\circ$ , típico de la estructura SOD, lo que pudiera indicar un bajo contenido de esta fase. El análisis elemental por EDS en los cubos proporcionó una relación Si/Al= 0.97 en acuerdo a lo esperado para la zeolita LTA, con relación Si/Al = 1. El análisis elemental sobre las morfologías esféricas resultó en una relación Si/Al= 1.4 algo mayor que en los cubos, este material pudiera ser una mezcla del material de partida calcinado con algo de cuarzo, de donde posiblemente se forme la zeolita A.

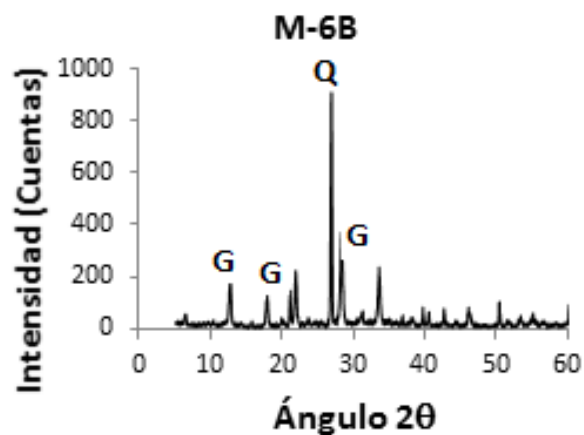
Un detalle de los cristales cúbicos de la zeolita A se presenta en la imagen de la figura 18 (c), donde se puede apreciar la forma biselada de las aristas del cubo.



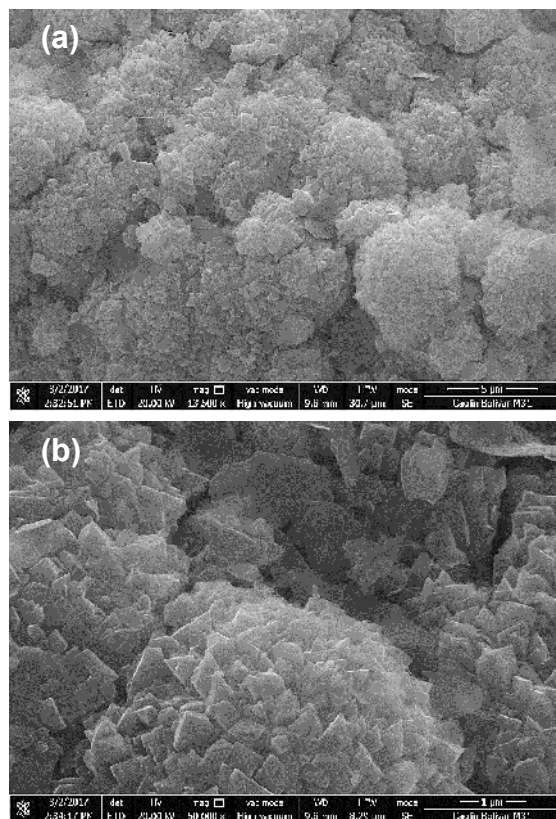
**Fig. 18.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-5B: (a) aspecto general del sólido y (b) detalle de las morfologías observadas; (c) detalle de los cristales cúbicos de zeolita A.

La capacidad de adsorción de vapor de agua, de la muestra M5-B fue de 10%, menor al valor reportado para zeolita A de 20% [12,13], debido probablemente a las fases presentes diferentes a zeolita LTA.

En el patrón de DRX de la muestra M-6B (Figura 19), se observaron líneas de DRX de zeolita NaP1(GIS), del cuarzo contenido en la arcilla B calcinada y una línea de baja intensidad a  $2\theta$  de  $6.5^\circ$  probablemente de zeolita FAU. La micrografía de la Figura 20 (a) muestra un aspecto general de la morfología de M-6B, donde se puede observar agregados esféricos típicos de zeolita NaP1, aglomerados formando racimos. Un acercamiento a los agregados esféricos permite observar diferentes formas cristalinas, que indican que los agregados están constituidos por una aglomeración de micro cristales. La relación Si/Al promedio determinada por EDS fue igual a 1.32, compatible con la esperada para la zeolita NaP1. En la muestra M-6B se observó mejor definición los microcristales que forman el aglomerado esférico típico de la zeolita NaP1.

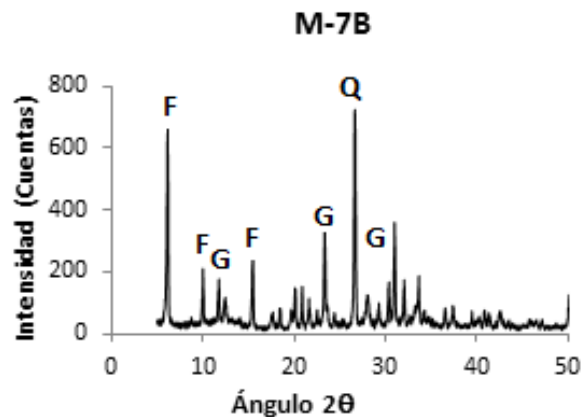


**Fig.19.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-6B. G= Gismondine; Q = cuarzo.



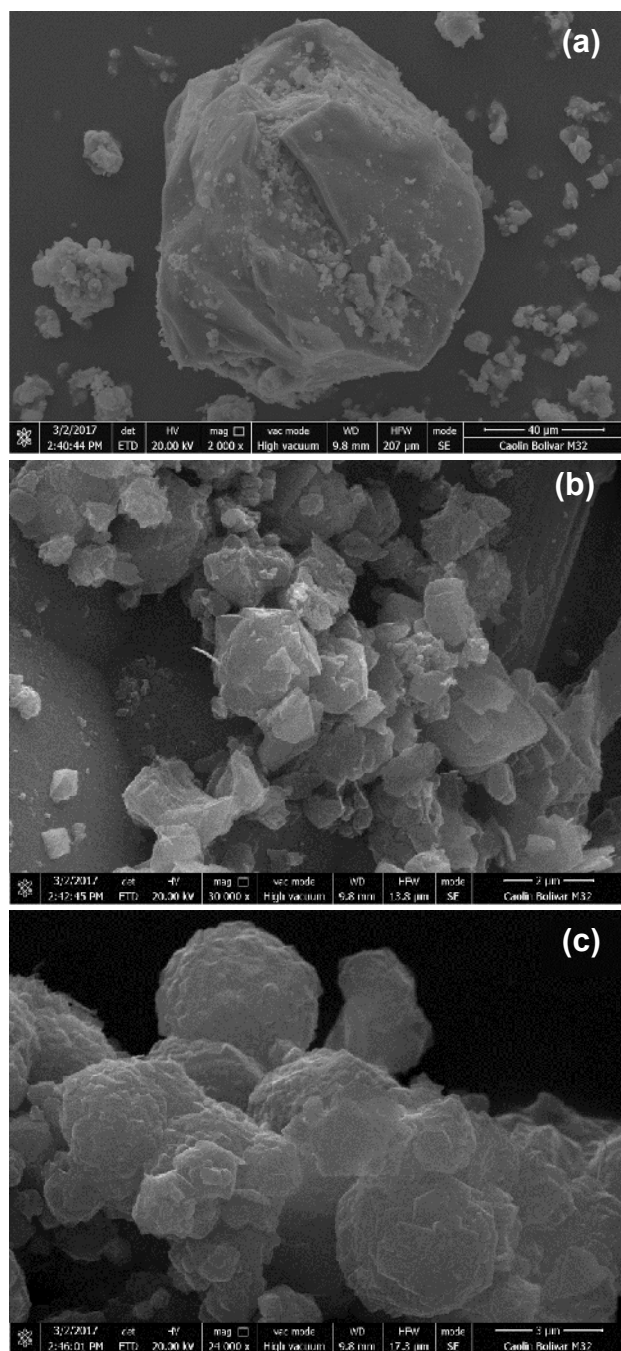
**Fig. 20.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-6B: (a) aspecto general del sólido y (b) detalle de los agregados esféricos de zeolita NaP1.

Con la muestra M-7B, ocurre un comportamiento similar al de la muestra M-4A sintetizada a partir de la arcilla A. El proceso de envejecimiento favorece la formación de la zeolita FAU, pero se siguen observando las líneas de DRX de la zeolita NaP1 a 12.54, 21.66 y 28.18 °2θ, con menor intensidad (Figura 21).



**Fig.21.** Patrón de Difracción de Rayos X del sólido sintetizado M-7B. F = Faujasita; G= Gismondine, Q= cuarzo.

En la micrografía de M-7B presentada en la Figura 22 (a), se puede observar pequeños cristales sobre un agregado compacto de mayor tamaño, probablemente de cuarzo, similar al observado en la muestra M-5B. Un acercamiento a estos cristales (Figura 22 (b)), permite observar la morfología de cubo-octaedro típica de zeolita con estructura FAU, de cubos creciendo en diferentes direcciones. Los agregados esféricos de zeolita NaP1 (Figura 22 (c)) fueron menos frecuentes, debido al menor contenido de esta fase en el sólido. El análisis químico de los agregados atribuidos a la estructura FAU, da una relación Si/Al =1.32, clasificándola como tipo X. La capacidad de adsorción de vapor de agua de M-7B de 15% es mayor que para la muestra M-6B (9%), e igual al de la muestra M-4A (15%), debido a la mayor proporción del componente zeolítico FAU.



**Fig. 22.** Imágenes obtenidas por MEB, de la muestra M-7B: (a) morfología general del sólido; (b) detalle de los agregados de la zeolita FAU; (c) detalle de los agregados esféricos de zeolita NaP1.

## CONCLUSIONES

Fue posible obtener zeolitas tipo A, FAU, NaP1 y SOD, a partir de arcillas de naturaleza pirofilitica y caolinítica, empleando condiciones de pretratamiento de la arcilla y

condiciones de síntesis similares. El agregado de una fuente de aluminio adicional conduce a la formación de zeolita A, mientras que el uso una fuente de silicio adicional, lleva a la formación de zeolita NaP1 y FAU.

El uso de un período de envejecimiento favorece la fase FAU. Las mezclas de alta alcalinidad (mayor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ), favorece la formación de la estructura SOD. El análisis por MEB permitió observar la morfología de las diferentes fases determinadas mediante DRX. Agregados cristalinos cúbicos para la zeolita A, en forma de cubo-octaedro para FAU y esféricos para SOD y NaP1, con micro-cristales mejor definidos para NaP1. Esta morfología fue similar a la reportada para zeolitas sintetizadas a partir de geles aluminosilicatos preparados a partir de componentes puros. Sin embargo, las propiedades de adsorción de vapor de agua resultaron menores para las zeolitas sintetizadas usando las arcillas, indicando la conversión incompleta de la arcilla inicial y posibles diferencias en cuanto a la estructura porosa de las fases zeolíticas finales.

## AGRADECIMIENTOS

Al Centro Nacional de Tecnología Química como coordinador del proyecto “Desarrollo de tamices moleculares para deshidratación de Gas Natural utilizando materia prima nacional” N° 2015000109, financiado por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT).

Al Proyecto Lab-2001001442 de FONACIT.

## REFERENCIAS

- [1] López V., Ascanio G., Guerrero V., Bertorelli J. (2003) *Rocas Industriales de Venezuela*, Fundacite, Aragua, Venezuela.
- [2] Liu H., Shen T., Li T., Yuan P., Shi G., Bao X. (2014) “Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature”. *App Clay Sci.* 90:53-60.

- [3] Su S., Ma H., Chuan X., (2016) "Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism". *Adv Powder Technol* 27(1): 139-144.
- [4] Johnson E., Arshad S. (2014) "Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review" *App Clay Sci.* 97-98:215-221.
- [5] Klein C., Hurlbut C., Cao G., (2004). *Manual de Mineralogía Vol II.* (2003) Editorial Reverté, Barcelona, España. pp. 489-613.
- [6] Sperinck S., Raitieri P., Marks N., Wright K., (2011) "Dehydroxilation of kaolinite to metakaolin- a molecular dynamics study". *J. Mater Chem* 21(7): 2118-2125.
- [7] Torres J., Gutiérrez R., Castello, R., Vizcayno C., (2011) "Análisis Comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Rev. LatinAm Metal Mat.* 31(1): 35-43.
- [8] Wang J., Huang Y., Pan Y, Mi J. (2016) "New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz" *Micropor Mesopor Mat.* 232:77-85.
- [9] Maia A., Neves R., Angelica R., Pollmann H., (2015) "Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA". *App Clay Sci.* 108:55-80.
- [10] Ayele L., Perez-Pariente J., Chebude Y, Diaz I., (2015) "Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin" *Micropor Mesopor Mat.* 215:29-36.
- [11] Baerlocher Ch., McCusker L., Olson D., (2007) "Atlas of Zeolite Framework Types". Elsevier. Amsterdam.
- [12] López C. M., Garcia A. Ríos M., Rondón N., Garcia L., Casanova J., Contreras K., (2016) "Determinación de parámetros físicos aplicables en el escalamiento de la síntesis de zeolita NaA, a partir de geles aluminosilicatos". *Ingeniería y Desarrollo.* 36(2): 421-441.
- [13] Garcia A., Lopez C.M., Garcia L., Casanova J., Goldwasser M., (2016) "Improvements in the synthesis of zeolites with low Si/Al ratio from Venezuelan sodium silicate for an environmentally friendly process". *Rev Ing Invest.* 36(1):62-69.
- [14] Treacy M., Higgins J. (2001) "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" Elsevier. Amsterdam.
- [15] San Cristóbal A., Castello R., Martín M., Vizcayno C. (2010) "Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study". *App Clay Sci.* 49(3):239-246. San Cristobal A., Castello R., Martín M., Vizcayno C. (2010) "Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study". *App Clay Sci.* 49(3):239-246.
- [16] Chauhan A., Chauhan P., (2014) "Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology". *J. Anal Bioanal Tech* 5(5):1-5.
- [17] Sanchez P., Garzon E., Martinez S., Carrasco B., Perez L., (2014) "Electron Microscopy for the evaluation of particle size evolution of the layer silicate pyrophyllite subjected to mechanical treatment by drygrinding" en *Microscopy: advances in scientific research and education.* A. Mendez Vilas (Ed) 2: 803-812.
- [18] Li G., Zeng J., Luo J., Liu M., Jiang T, Qiu G., (2014) "Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon" *App Clay Sci.* 99:282-288.
- [19] Kwon K., Newton A., (2016) "Structure and stability of pyrophyllite edge surfaces: Effect of temperature and water chemical potential". *Geochim. Cosmochim. Acta* 190: 100-114.
- [20] Zbik M., Smart R., (1998) "Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies" *Clay Clay Miner* 46(2):153-160.

- [21] Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan Ch., (2016). “Defects in structure as the sources of the charges of kaolinite”. *Appl. Clay Sci.* 124-125:127-136.
- [22] Nabavi M., Mohammadin T., Kazemimoghadam M., (2014) “Hydrothermal synthesis of hydroxysodalite zeolite membrane: Separation of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>”, *Ceram Int* 40(4):5889-5896.
- [23] Cardoso A., Paprocki A., Ferret L., Azevedo C., Pires M., (2015) “Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment”, *Fuel* 40: 5889-5896.
- [24] Reyes C., Williams C., Castellanos O., (2013) “Nucleation and Growth Process of sodalite and Cancrinite from Kaolinite-rich Clay under Low-temperature hydrothermal condition”, *Mat. Res.* 16 (2): 424-438.