

Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas

Ríos C.A.^{1,2}, Williams, C.D.³ Castellanos O.M.⁴

¹ *Escuela de Geología, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia*

^{2,3} *School of Applied Sciences, University of Wolverhampton, Wolverhampton, Inglaterra*

⁴ *Facultad de Ciencias Básicas Programa de Geología, Universidad de Pamplona.*

E-mail: C.A.RiosReyes@wlv.ac.uk

Recibido 07 Septiembre 2006

Aceptado 14 Noviembre 2006

ABSTRACT

The synthesis of zeolites by hydrothermal transformation of kaolinite and industrial by-products in alkaline solutions was investigated at 100°C with autogeneous pressure over different reaction times. Co-crystallization of cancrinite (CAN) and soalite (SOD) possibly vias for the unstable LTA intermediate Zeolite was observed after dissolution of kaolinite; whereas LTA intermediate Zeolite was synthesized after a metakaolinite reaction. Zeolites Na-P1 (GIS) and phillipsite (PHI) were obtained after alkali reaction of the flying ash and natural clinker, respectively. A fusion process followed by hydrothermal treatment of fused samples and was applied to obtain faujasite (FAU) and hydroxysodalite. The characterizational techniques used were X-ray diffraction, Fourier transformation infrared spectroscopy, scanning with electron microscope and thermogravimeter.

KEY WORDS

Synthesis, Kaolinite, Metakaolinite, Industrial By-products, Zeolites.

RESUMEN

La síntesis de zeolitas a partir de la transformación hidrotermal de caolinita y y subproductos industriales en soluciones alcalinas se investigó a 100°C y presión autógena, durante diferentes tiempos de reacción. Se observó la co-cristalización de cancrinita (**CAN**) y sodalita (**SOD**), posiblemente vía zeolita **LTA**, una fase metastable intermedia, a partir de la disolución de la caolinita, mientras la zeolita **LTA** fue sintetizada a partir de la reacción de la metacaolinita. Las zeolitas Na-P1 (**GIS**) y filipsita (**PHI**) fueron obtenidas después de la reacción alcalina de cenizas volantes y clinker natural, respectivamente. Un proceso de fusión seguido por tratamiento hidrotermal de muestras fundidas se aplicó para obtener faujasita (**FAU**) e hidroxisodalita. Las técnicas de

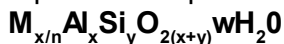
caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja transformada de Fourier, microscopio electrónica de barrido, y termogravimetría.

PALABRAS CLAVES

Síntesis, caolinita, metacaolinita, subproductos industriales, zeolitas

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son medios porosos altamente cristalinos constituidos de poros de dimensiones moleculares y constituyen un grupo de aluminosilicatos hidratados compuesto por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, los cuales comparten uno de sus vértices para formar estructuras abiertas altamente estables. El nombre de zeolita proviene de las palabras griegas: “zeos” = hervir y “lithos” = piedra; que significa “piedra hirviente”. Este nombre fue dado por el investigador sueco, Cronstedt, quien descubrió la estilbita en las cavidades de rocas basálticas. La fórmula estructural de una zeolita esta basada en la celda unitaria cristalográfica, la cual puede ser representada por:



donde M representa un catión intercambiable de valencia n y es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura; x es el número de Al; y es el número de Si; w, son moléculas de H_2O (van Bekkum et al., 2001).

Generalmente es aceptado que dos AlO_4 no pueden estar ligados directamente compartiendo sus vértices en la estructura de la zeolita.

La topología de la estructura de la zeolita es dada por un código que consiste en tres letras mayúsculas asignadas por la IZA Structure Comisión, la cual proporciona la clasificación actualizada por tipo estructural disponible en el sitio de Internet del IZA (<http://www.iza-online.org>).

Existen dos grandes grupos de zeolitas: las sintéticas y las naturales. La primera zeolita

sintética fue producida en 1950 por Linde de Unión Carbide Corporation en los Estados Unidos para ser utilizadas como intercambiadores iónicos, para luego incrementar sus usos como catalizadores, adsorbentes o detergentes. Desde entonces las zeolitas sintéticas tomaron un auge inusitado, hasta el punto de que hoy en día se conocen diferentes patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales. Actualmente, las zeolitas sintéticas se utilizan comercialmente más a menudo que las zeolitas naturales debido a la pureza de los productos cristalinos y a la uniformidad de los tamaños de partícula (Breck, 1974). Sin embargo, la preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas ricas en sílice y alúmina es costosa, lo cual podría remediarse con el uso de minerales arcillos, tales como la caolinita, y subproductos industriales (cenizas volantes o clinker natural).

Trabajos previos han demostrado que la caolinita no es estable en condiciones altamente alcalinas, favoreciendo la cristalización de materiales zeolíticos, aunque este mineral se utiliza generalmente después de su calcinación para obtener una fase más reactiva (metacaolinita). La caolinita y su producto calcinado se han utilizado como fuentes de sílice y alúmina para la síntesis de diversos tipos de zeolitas (e.g., Dudzik y Kowalak, 1974; Buhla, 1991; Rees y Chandrasekhar, 1993; Alberti et al., 1994; Buhl & Loens, 1996; Gualtieri et al., 1997; Akolekar et al., 1997; Bauer & Berger, 1998; Bauer et al., 1998; Barnes et al. 1999; Park et al., 2000; Chorover et al., 2003; Zhao et al., 2004; Mon, et al., 2005; Covarrubias et al., 2006).

Las cenizas volantes son materiales

inorgánicos producidos durante los procesos de combustión y gasificación de carbón, constituidas por partículas esféricas (compuestas principalmente de SiO_2 y Al_2O_3), junto con cuazo y mullita. El mejor resultado de síntesis de zeolita **GIS** a partir de cenizas volantes ha sido obtenido a escala de laboratorio, extrapolándose a escala de planta piloto para producir 2.7 toneladas de un material zeolítico del tipo Na-P1 en 8 h (en la fábrica de Clariant S.A., Castellbisbal, Barcelona) (e.g., Querol et al., 2001). Anderson & Jackson (1983); Stoch et al. (1986) y Queralt et al. (1997), entre otros, han demostrado la capacidad de las cenizas volantes para mezclarse con las arcillas, para que luego de su extensión y secado se obtengan materiales cerámicos que puedan competir en el mercado en calidad y precio. La adición de cenizas volantes a las arcillas no altera de forma especial su composición química, pero si su composición mineral y granulometría, lo cual se traduce en el incremento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que favorece la síntesis de materiales zeolíticos.

Por otra parte, no existen estudios con relación al uso del clinker natural (producido por la autocombustión de mantos de carbón) en la síntesis de zeolitas, teniendo en cuenta su gran similitud composicional con el material volcánico rico en sílice a partir del cual se originan las zeolitas naturales por actividad hidrotermal post-magmática. Por lo tanto, el uso de estos subproductos industriales podría justificar el desarrollo de futuras investigaciones en el campo de la síntesis de nuevos materiales de interés como intercambiadores iónicos como alternativa potencial de remediación para la purificación de las aguas residuales.

En este artículo describimos la transformación hidrotermal de caolinita y subproductos industriales en soluciones alcalinas en la síntesis de sólidos microporosos, los cuales incluyen los feldespatoideos **CAN** y **SOD**, y las zeolitas **LTA**, **GIS** y **PHI**. De igual manera se investigó el efecto de modificar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, adicionando cenizas volantes a la caolinita a través de un proceso de fusión seguido por tratamiento hidrotermal de muestras fundidas, lo cual

promovió la síntesis de zeolita **FAU** e hidroxisodalita.

METODOLOGÍA

Materias primas

Las materias primas utilizadas como fuentes de sílice y alúmina en la síntesis de materiales zeolíticos fueron caolinita (suministrada por, ECC International, Inglaterra); metacaolinita preparada calcinando caolinita a 600°C durante 2 horas en un horno; cenizas volantes (suministrada por la central eléctrica Rugeley, West Midlands, Inglaterra), la cual es generada por la combustión de carbón pulverizado y clasificada como Clase C; clinker natural (procedente del depósito carbonífero del Cerrejón, La Guajira, Colombia), el cual es el producto de la autocombustión natural de mantos de carbón; hidróxido de sodio, NaOH, como pellets (99%, Aldrich Chemical Company, Inc) o polvo (96%, BDH GPR); agua destilada usando el método estándar de purificación.

Síntesis

Previo a la síntesis hidrotermal de zeolitas, se llevó a cabo la calcinación de la caolinita a 600°C en aire durante 2 horas, con el fin de obtener metacaolinita, la cual es una fase más reactiva. Por otra parte, para los ensayos de fusión alcalina, se mezclaron caolinita, caolinita + cenizas volantes o cenizas volantes con hidróxido de sodio (en polvo), con relaciones materia prima / NaOH = 1/1.2 en peso; las mezclas resultantes se calcinaron a 600°C durante 1 hora. Las materias primas y sus fundidos alcalinos fueron macerados con el fin de obtener partículas de menos de $75\ \mu\text{m}$, las cuales fueron seleccionadas por tamizaje para preparar la gel de reacción a partir de la disolución de caolinita, metacaolinita, cenizas volantes y clinker natural en soluciones alcalinas de NaOH (1.33M) o de los fundidos alcalinos en agua destilada. Las mezclas resultantes fueron introducidas en reactores de teflón de $65\ \text{cm}^3$. El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo en condiciones estáticas a 100°C durante diferentes tiempos de reacción (síntesis hidrotermal convencional) o a 60°C durante 92 horas (fusión alcalina seguida por tratamiento hidrotermal). Al



Figura 1. Diagrama de flujo ilustrando el método hidrotérmico para la síntesis de zeolitas.

terminar cada proceso de síntesis, se retiraron los reactores del horno, lavándolos con agua fría y el producto fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 80°C durante la noche.

Con el fin de examinar el efecto de modificar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se llevaron a cabo ensayos

en los cuales esta relación se ajustó adicionando cenizas volantes.

Las condiciones generales para la conversión de las materias primas por los métodos de tratamiento hidrotérmico (Figura 1) y combinado fusión seguida por tratamiento hidrotérmico son resumidas en la Tabla 1.

CARACTERIZACIÓN

Las materias primas y los productos zeolíticos fueron identificados por difracción de rayos X, usando un difractómetro Philips PW1710 con radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Los datos fueron colectados en 45 min en el rango de 2θ 3-50°, con muestreo de 0.02° y la identificación de fases se realizó utilizando la base de datos cristalográfica Powder Diffraction File (PDF-2) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier fueron registrados en el rango 400-4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Mattson Genesis II. La morfología cristalina fue examinada a través de un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO 50 sobre muestras recubiertas con oro. Análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza Mettler Toledo TG50 en el rango de temperatura de 25-700°C, con una tasa de calentamiento de 10°C min^{-1} bajo flujo de aire.

RESULTADOS

A partir de las metodologías se obtuvieron materiales zeolíticos, tales como **CAN**, **SOD**, **LTA**, **GIS**, **PHI**, **FAU** e hidroxisodalita. La aplicación industrial de estas zeolitas depende

Tabla 1. Condiciones generales de síntesis para la conversión de materias primas en materiales zeolíticos por los métodos hidrotérmico y de fusión seguido de tratamiento hidrotérmico

Método hidrotérmico															
Gel de reacción						[NaOH]	Temperatura	Tiempo de	Productos	Picos DTG (°C)				Pérdida por ignición	
H ₂ O (g)	NaOH (g)	K (g)	M (g)	CV (g)	CN (g)	(M)	(°C)	reacción (h)	zeolíticos	T1	T2	T3	T4	(%)	
17.97	0.97	3.09				1.33	100	6, 72, 120	1	C, S, LTA	46	100	216	483	14.57
18.00	0.97		2.49			1.33	100	22, 28, 52	2	LTA	39	134			19.48
18.01	0.96			3.10		1.33	100	24, 119, 287	3	P	46	100	298	606	23.85
17.99	0.95				3.10	1.33	100	70, 118, 166	4	PHI	39	107	298		9.052
Método hidrotérmico previa fusión															
Reagentes fundidos			Temperatura	Tiempo de	Muestra	H ₂ O	Productos	Picos DTG (°C)				Pérdida por ignición			
K (g)	CV (g)	NaOH (g)*	(°C)	reacción (h)	fundida (g)	(ml)	zeolíticos	T1	T2	T3	T4	(%)			
6.2		7.44	600 ^c	60 ⁿ	1 ^c	92 ⁿ	4.40	21.50	6	HS	39	155			15.05
3.1	3.1	7.44	600 ^c	60 ⁿ	1 ^c	92 ⁿ	4.40	21.50	5	HS	134	606			15.76
	6.2	7.44	600 ^c	60 ⁿ	1 ^c	92 ⁿ	4.40	21.50	4	F	73	141	572		27.90

K, caolinita; M, metacaolinita; CV, cenizas volantes; CN, clinker natural; C, cancrinita; S, sodalita; LTA, zeolita LTA; P, zeolita GIS; PHI, filipsita; F, faujasite; HS, hidroxisodalita

* NaOH (polvo); c (calcinación); n (hidrotérmico)

principalmente de su CEC y su tamaño de poro. Un producto con elevada CEC por ejemplo de la zeolita Na-P1 (**GIS**) puede tener gran aplicabilidad en tratamiento de aguas residuales, especialmente para la extracción de metales pesados y amonio. Sin embargo, el menor tamaño de poro y la baja CEC de la hidroxisodalita no le brinda grandes oportunidades para su aplicación ni como tamiz molecular ni como intercambiador iónico.

Difracción de rayos X

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de las materias primas (caolinita, metacaolinita, cenizas volantes y clinker natural), así como sus productos obtenidos luego de su tratamiento hidrotérmal en soluciones alcalinas. Luego de la reacción de estos materiales en soluciones alcalinas, los cambios más importantes en los perfiles de

difracción de rayos X son la reducción en la intensidad de los picos característicos del material original y la aparición de los picos correspondientes a materiales zeolíticos con el tiempo, los cuales aumentan en intensidad con el tiempo de monitoreo. La transformación hidrotérmal de la caolinita se refleja en la ocurrencia de productos zeolíticos que mostraron las reflexiones correspondientes a las fases **CAN** y **SOD**, junto con zeolita **LTA** metastable (Figura 2a). La caolinita es identificada por sus reflexiones en 12.34° y 24.64° 2θ como ha sido reportado en estudios anteriores (e.g., Zhao et al., 2004), aunque muestra pequeñas impurezas tales como illita, moscovita y halloysita. El perfil de difracción de rayos X de la metacaolinita muestra que ese material es amorfo, aunque se observan algunas reflexiones de baja intensidad correspondientes a la caolinita original e illita, esta última al parecer es una fase muy estable (Figura

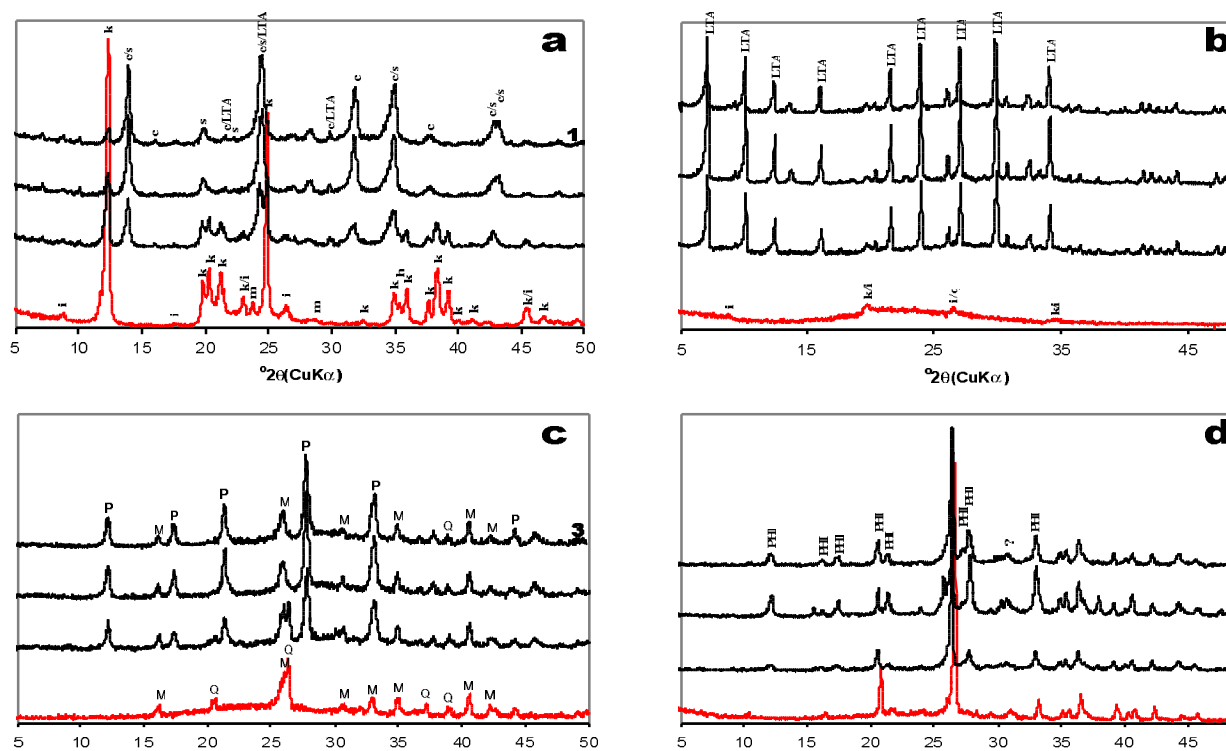


Figura 2. Perfiles de difracción de rayos X de los productos zeolíticos obtenidos a partir del tratamiento hidrotérmal de (a) caolinita, (b) metacaolinita, (c) cenizas volantes y (d) clinker natural en soluciones alcalinas. Los perfiles de las materias primas se presentan como referencia en la parte inferior. Los números indicando los perfiles corresponden a la columna de los productos sintetizados de la Tabla 1. k, caolinita; i, illita; m, moscovita; h, halloysita; q, cuarzo; M, mullita; c, **CAN**; s, **SOD**; LTA, zeolita **LTA**; G, zeolita **GIS**; PHI, zeolita **PHI**.

2b). Por lo tanto, después de la calcinación, la caolinita ha desaparecido, lo cual se refleja en la aparición de un amplio pico de muy baja intensidad en $2\theta = 15-30^\circ$. La metacaolinita produjo la única zeolita (**LTA**) casi pura y luego de su activación hidrotérmica, lo cual demuestra que este material es una fase más reactiva que la caolinita. Las fases cristalinas que pueden identificarse en las cenizas volantes son cuarzo y mullita, esta última aún presente en las muestras de cenizas volantes modificadas (Figura 2c). La zeolita **GIS** fue formada luego de la activación de las cenizas volantes, similar a lo reportado por Singer & Berkgaut (1995), Lin & Hsi (1995), y Querol et al. (1997), entre otros, quienes observaron que la mullita era relativamente estable en estas condiciones de activación, bajo las cuales al parecer el tiempo de reacción no es un factor importante como quiera que las reflexiones características a la

zeolita obtenida muestran un comportamiento aproximadamente constante. Datos de difracción de rayos X del clínker natural han sido reportados por Henao et al. (en revisión), indicando que los componentes principales de este material son cuarzo bajo, hematita, anatasa, illita, montmorillonita con subordinadas cantidades de caolinita y minerales del grupo de la espinela. Zeolita **PHI**, junto con una mezcla muy compleja de otras fases cristalinas y amorfas, fue exitosamente sintetizada a partir de tratamiento hidrotérmico del clínker natural (Figura 2d).

La conversión de materias primas en materiales zeolíticos llevando a cabo un proceso de fusión previo al tratamiento hidrotérmico se ilustra en los perfiles de difracción de rayos X de la Figura 3. Los perfiles de DRX de las mezclas fundidas indicados por f5, f6 y f7 muestran una cantidad

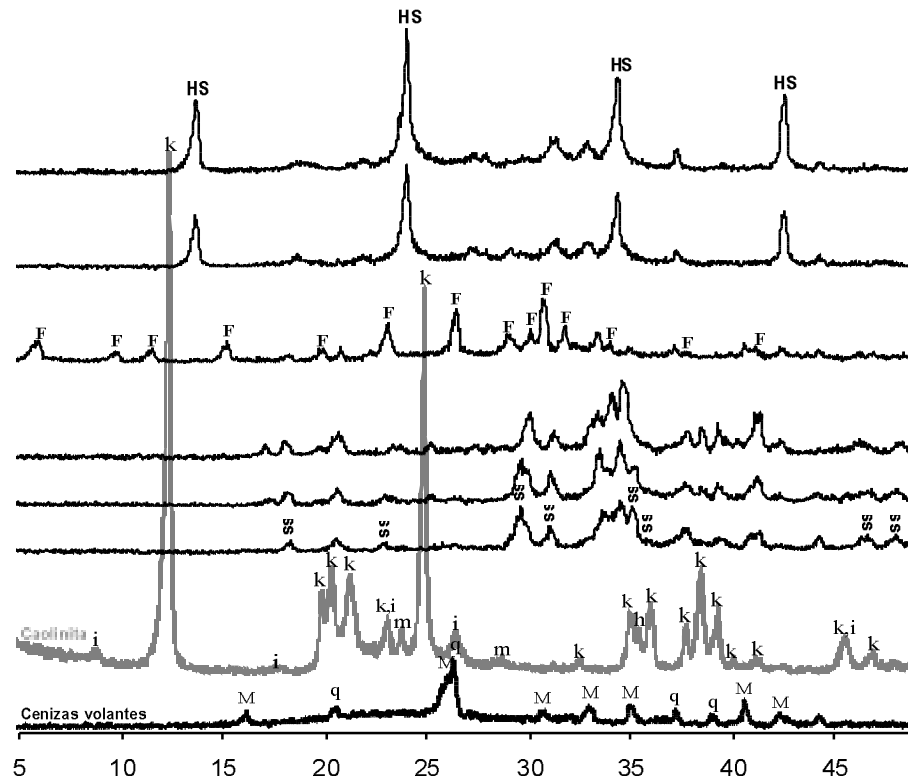


Figura 3. Perfiles de difracción de rayos X de las materias primas, mezclas fundidas y productos zeolíticos obtenidos a partir de la activación química por el método de fusión alcalina seguida de tratamiento hidrotérmico. f5, f6 y f7 se refieren a las mezclas fundidas de caolinita, caolinita + cenizas volantes, y cenizas volantes + NaOH (en polvo), respectivamente. Los números 5, 6 y 7 indican sus productos zeolíticos obtenidos luego de su activación hidrotérmica, según se indica en la Tabla 1. k, caolinita; i, illita; m, moscovita; h, halloysita; M, mullita; q, cuarzo; ss, silicato de sodio; F, zeolita **FAU**; HS, hidroxisodalita

grande de silicato de sodio y de aluminosilicato amorfo. Cuando las mezclas fundidas se disolvieron en H₂O y calentaron a 60°C durante 92 horas, hidroxisodalita (5 y 6) y zeolita FAU (7) cristalizaron.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros del infrarrojo (Figura 4) muestran cambios interesantes cuando las materias primas reaccionaron hidrotermalmente en condiciones alcalinas. Los picos

característicos para los materiales preexistentes se hacen menos pronunciados en algunas regiones, lo cual se traduce en su desaparición, aunque algunas veces solo se debilitan en intensidad. En este trabajo se observaron las vibraciones características de estos materiales y sus productos zeolíticos, lo cual se resume en la Tabla 2. En este trabajo reconocimos las vibraciones características de estas materias primas, las cuales desaparecen después de su tratamiento hidrotermal en soluciones alcalinas. No

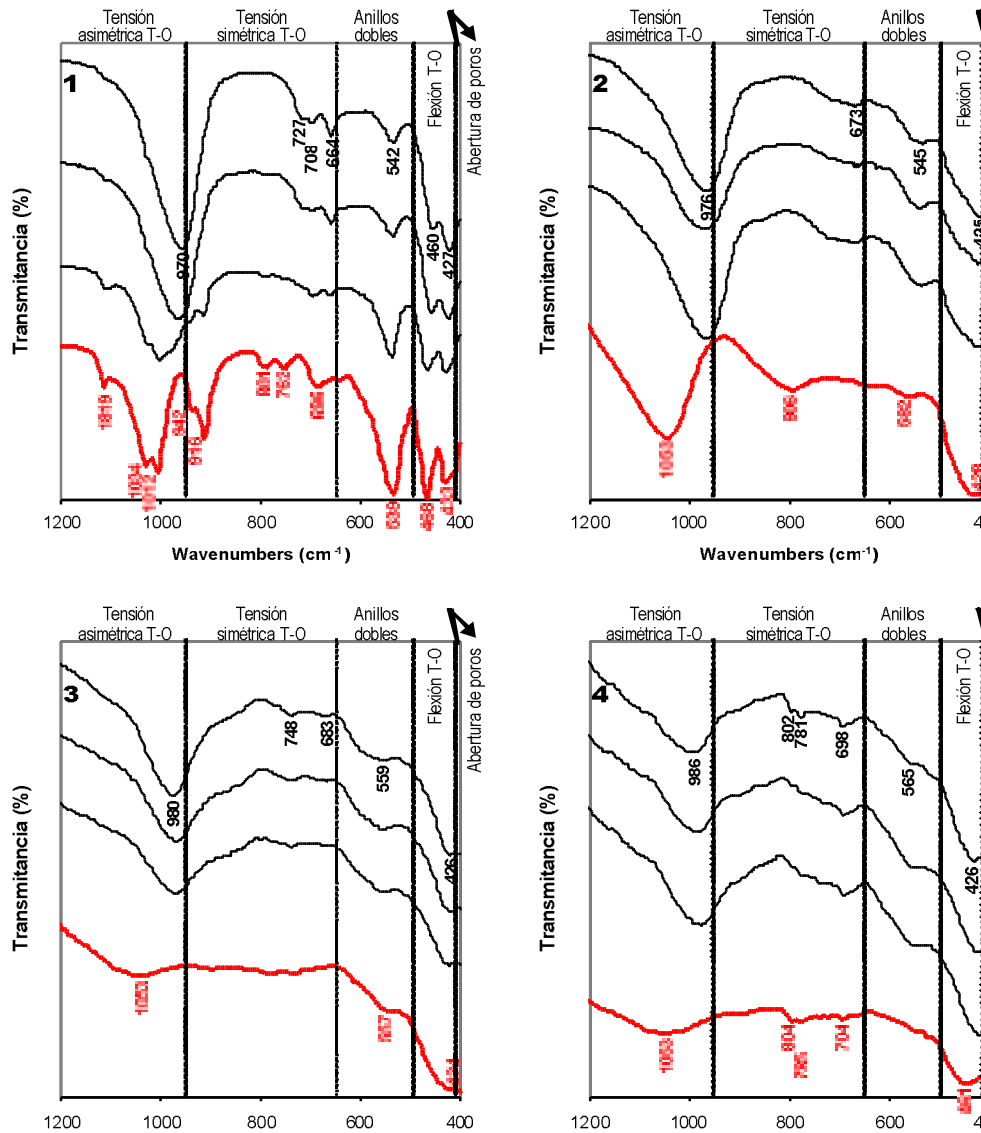


Figura 4. Espectros de FTIR correspondientes a los productos zeolíticos obtenidos a partir del tratamiento hidrotermal de (a) caolinita, (b) metacaolinita, (c) cenizas volantes y (d) clinker natural en soluciones alcalinas. Los espectros de los materiales originales se presentan como referencia en la parte inferior. Los números indicando los espectros corresponden a la columna de los productos sintetizados de la Tabla 1.

Tabla 2. Frecuencias obtenidas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para las materias primas y sus productos sintetizados

Frecuencia (cm ⁻¹)	K	1	M	2	CV	3	CN	4
Tensión asimétrica de T-O	1115							
	1030		1043		1053		1053	
	1007							
		959			970		980	986
	937							
	912							
Tensión simétrica de T-O	800						804	802
	792		796				785	781
	751	720				741		
	689	699				679	704	698
Anillos dobles	647			672				
		607	562		557	563		565
	535	536		538				
Vibraciones internas de T-O	466	455					461	
	430							
	423	422	422	419	424	426		426
	416							

K, caolinita; M, metacaolinita; CV, cenizas volantes; CN, clinker natural

obstante, en otros casos algunas bandas de vibración se movieron hacia mayores o menores frecuencias. Coincidente con la paulatina desaparición de las bandas características de las materias primas, aparecen las bandas típicas de los materiales zeolíticos, incluyendo la tensión asimétrica de T-O (T = Al o Si) localizada en la región 950-1250 cm⁻¹, y la tensión simétrica de T-O localizada en la región 660-770 cm⁻¹. Las bandas en la región 500-650 cm⁻¹ están relacionadas a la presencia de anillos dobles (D4R y D6R) en la estructura de los materiales zeolíticos. Las bandas en la región 420-500 cm⁻¹ representan vibraciones internas de T-O, mientras que las bandas en la región 300-420 cm⁻¹ están relacionadas a la apertura de poros (Breck, 1974).

Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes SEM (Figura 5) se obtuvieron con el fin de investigar la morfología tanto de las materias primas como de los productos zeolíticos obtenidos luego de su activación hidrotermal en soluciones alcalinas. Una morfología predominantemente lepisférica es típicamente observada en los productos zeolíticos

(**CAN** y **SOD**) obtenidos a partir de la transformación hidrotermal de la caolinita, con la presencia de zeolita **LTA** (morfología cúbica) como fase metastable (Figura 5a). La zeolita **LTA** probablemente se formó antes de los feldespatoides, lo cual se refleja en la ocurrencia de estos últimos creciendo en su superficie. La caolinita puede ser reconocida como relictos de aspecto hojoso y contornos hexagonales. Zeolita **LTA** casi pura representa la única fase cristalina obtenida a partir de la metacaolinita, y puede identificarse por su característica morfología cúbica, mostrando generalmente maclado de penetración (Figura 5b). La activación de las cenizas volantes produjo zeolita **GIS**, masiva o en agregados radiales de cristales de morfología prismática a acicular, los cuales parecen haber nucleado y crecido a expensas de partículas esféricas de cenizas volantes (Figura 5c). En la Figura 5d es ilustrada la morfología tipo "bola de algodón" característica de la zeolita **PHI**, la cual fue obtenida luego de la activación del clinker.

Análisis termogravimétrico

Las curvas de DTG de los productos zeolíticos obtenidos a partir de la activación alcalina por

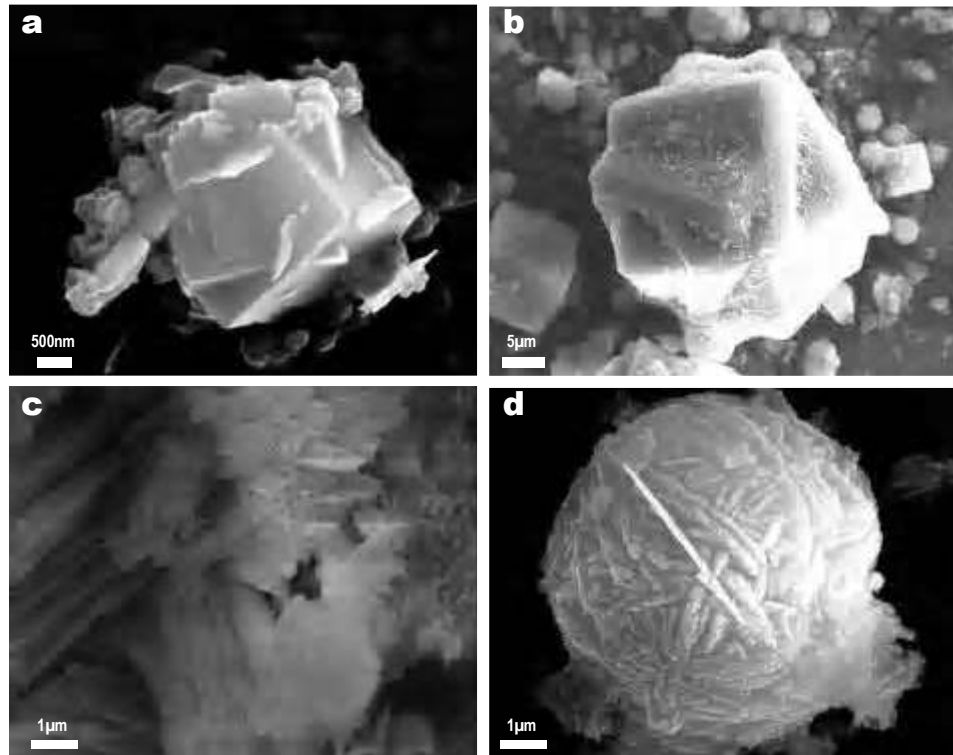


Figura 5. Imágenes de microscopía de electrones de barrido de (a) cristales de **CAN** y **SOD** creciendo a expensas de un cristal cúbico de zeolita **LTA**, (b) cristales cúbicos de zeolita **LTA**, exhibiendo maclado de penetración, (c) agregados radiales de cristales de morfología prismática a acicular de zeolita **GIS**, (d) morfología tipo “bola de algodón” característica de la zeolita **PHI**.

el método convencional se ilustran en la Figura 6. Los picos característicos y los porcentajes en peso correspondientes se presentan en la Tabla 1. Los productos sintetizados muestran hasta cuatro etapas de deshidratación. Los picos observados entre 39 y 52°C corresponden al agua superficial en los materiales zeolíticos; los picos entre 100 y 162°C indican la presencia de agua zeolítica, aunque en algunos casos en este rango de temperatura hasta dos picos pueden ocurrir, lo cual puede explicarse por la naturaleza heterogénea de los productos sintetizados. Algunos picos ocurren también entre 216 y 257°C.

DISCUSIÓN

En el presente estudio se demostró la utilidad que tienen las materias primas (caolinita o su producto calcinado (metacaolinita), cenizas volantes y clinker natural) como fuentes de SiO_2 y Al_2O_3 en la síntesis de medios microporosos.

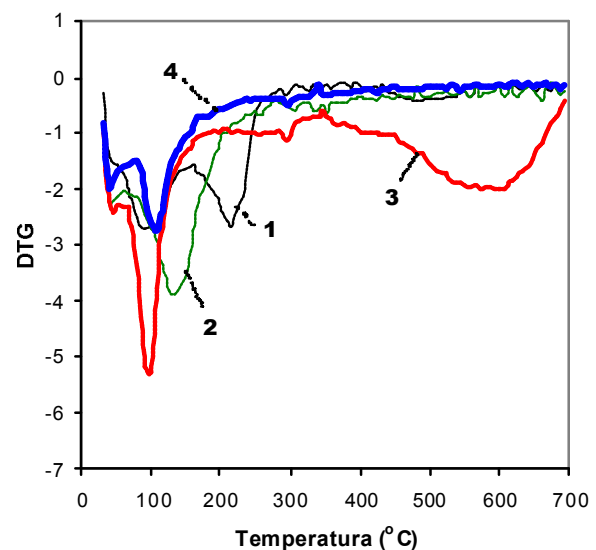


Figura 6. Curvas de DTG desde 25 a 700°C de las fases zeolíticas obtenidas después del tratamiento hidrotermal de los materiales originales en soluciones alcalinas. Los números indican las curvas de DTG corresponden a la columna de los productos sintetizados de la Tabla 1.

La conversión de las materias primas puede describirse a partir de dos procesos químicos importantes que jugaron un papel importante dentro de la síntesis: (1) la disolución de las materias primas debido a su carácter reactivo, liberando Si y Al, y (2) la cristalización de materiales zeolíticos. No obstante, la historia reaccional de los sistemas químicos en cuestión es muy compleja debido a diferentes factores termodinámicos y cinéticos. Por lo tanto, es recomendable considerar el efecto que tiene sobre el proceso de síntesis parámetros tales como la concentración de las soluciones alcalinas, la temperatura, la presión, la velocidad y el tiempo de agitación, entre otros.

Luego de la disolución de las materias primas en soluciones alcalinas o de sus productos alcalinos fundidos en agua se produjo la cristalización de los feldespatoides **CAN** y **SOD** y de las zeolitas **LTA**, **GIS**, **PHI** y **FAU**.

La semejanza estructural entre las zeolitas y los feldespatoides explica el porqué pueden coexistir la **CAN** y la **SOD** con la zeolita **LTA** en los productos sintetizados y la fase cristalina dominante dependerá de las condiciones de formación, aunque la zeolita **LTA** representa una fase metastable previa a la formación de los feldespatoides cuando reaccionó la caolinita, aunque esta zeolita se obtuvo casi pura a partir de la metacaolinita.

Zeolita **GIS** (y en menor cantidad **SOD**) fue obtenida a partir de la activación hidrotermal de cenizas volantes en soluciones de NaOH 1.33M. No obstante, los autores han observado un predominio de **SOD** con ausencia de la zeolita **GIS** a mayor concentración de hidróxido de sodio. Por lo tanto, se asume que la fases con estructura tipo hidroxisodalita (**SOD**) parece ser mas estable que la zeolita **GIS**, y por lo tanto representaría el producto final.

La activación hidrotermal del clinker natural promovió la formación de la zeolita **PHI**, la cual sin embargo cristalizó con una importante cantidad de material amorfo, lo cual indica que

la en parte el clinker debe ser tratado previo a la síntesis con el fin de aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y reducir el contenido de Fe.

La fusión alcalina de materias primas, seguida por su disolución en agua previo al tratamiento hidrotermal, mostró que el hidróxido de sodio jugo un papel importante como agente activador durante la fusión para formar sales de aluminosilicatos solubles, las cuales son fases mas reactivas durante el tratamiento hidrotermal. Por otra parte, la fusión alcalina fue muy eficaz en la extracción de Si. Zeolita **FAU** fue obtenida a partir de la fusión alcalina de las cenizas volantes, seguida por su activación hidrotermal. La adición de las cenizas volantes a la caolinita en la mezcla a fundir no ejerció un control importante ni en el proceso de fusión ni en el tratamiento hidrotermal del fundido alcalino, como quiera que la **SOD** fue siempre la fase cristalina obtenida al usar la caolinita, aunque no se descarta que fases metastables (por ejemplo, zeolita **LTA**) pudieran haber cristalizado previo a la formación de la **SOD**.

El clinker natural representa una mezcla química y mineralógicamente compleja de constituyentes inorgánicos amorfos y cristalinos, lo cual dificulta su caracterización por difracción de rayos X convencional. El reciclaje de subproductos de la minería del carbón (clinker natural) en la síntesis de zeolitas podría llegar a convertirse en una área de gran interés e investigación, gracias al uso de este material geológico en la síntesis de materiales zeolíticos de bajo costo, lo cual no solo contribuye a la mitigación de problemas ambientales sino también hace del clinker un material atractivo y útil en aplicaciones industriales.

El presente estudio sugiere que las materias primas utilizadas podrían convertirse en productos de gran beneficio a escala industrial. No obstante, es necesario desarrollar experimentos adicionales bajo condiciones óptimas, con el fin de preparar exitosamente zeolitas puras altamente cristalinas. La síntesis

de zeolitas, fundamentalmente **GIS**, **LTA** y **FAU**, ha venido utilizándose como una práctica importante en el control ambiental de desechos industriales, fundamentalmente en la eliminación de contaminantes en aguas residuales. Por lo tanto, en el futuro, se pretende evaluar la eficiencia de tales materiales zeolíticos como intercambiadores catiónicos selectivos como alternativa potencial en la remediación y la purificación de aguas residuales, analizar la incorporación y la difusión de cationes contaminantes tales como Cs o Sr en sus estructuras, similar a lo reportado en estudios anteriores (e.g., Serne et al., 1998; Flury et al., 2002; Chorover et al., 2003; Zhao et al., 2004; Mon et al., 2005).

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros agradecimientos en primer lugar al programa Alban, el Programa de la Unión Europea de Becas de Alto Nivel para América Latina, beca No. E05D060429CO, y a la Universidad Industrial de Santander (comisión remunerada) para financiar los estudios de doctorado de C. Ríos. Agradecimientos especiales a la Escuela de Ciencias Aplicadas de la Universidad de Wolverhampton (Inglaterra) por permitir el uso de sus facilidades analíticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akolekar D, Chaffee A, Howe, R (1997) The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*. Vol. 19, No. 5: 359-365.

Alberti A, Colella C, Oggiano G, Pansini, M, Vezzalini, G (1994) Zeolite production from waste kaolin containing materiales. *Materiales Engineering (Modena, Italy)*. Vol. 5: 145-158.

Anderson M, Jackson G (1983) The beneficiation of power station coal ash and its use in heavy clay ceramics. *British Ceramic Transactions Journal*. Vol. 82: 50-55.

Barnes M, Addai-Mensah J, Gerson A (1999) The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous Mesoporous Materiales*. Vol. 31: 287-302.

Bauer A, Berger G (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry*. Vol. 13: 905-916.

Bauer A, Velde B, Berger G (1998) Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*. Vol. 13: 619-629.

Breck D (1974) *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Wiley, New York.

Buhl J (1991) Synthesis and characterization of the basic and non-basic members of the cancrinite-natrodavyne family. *Thermochimica Acta*. Vol. 178: 19-31.

Buhl J, Loens J (1996) Synthesis and crystal structure of nitrate enclathrated sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 235: 41-47.

Chorover J, Choi S, Amistadi M, Karthikeyan K, Crosson G, Mueller K (2003) Linking Cesium and Strontium uptake to kaolinite weathering in simulated tank waste leachate. *Environmental Science & Technology*. Vol. 37: 2200-2208.

Covarrubias C, García R, Arriagada R, Yanez J, Garland T (2006) Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materiales*. Vol. 88: 220-231.

Dudzik Z Kowalak S (1974) Preparation of zeolites of faujasite type from kaolinite. *Przemys ł Chemiczny*. Vol. 53: 616-618.

Flury M, Mathison J, Harsh J (2002) In situ mobilization of colloids and transport of cesium in Hanford sediments. *Environmental Science & Technology*. Vol. 36: 5335-5341.

Gualtieri A, Norby P, Artioli G, Hanson J (1997) Kinetic study of hydroxysodalite formation from natural kaolinites by time-resolved synchrotron powder diffraction. *Microporous Materiales*. Vol. 9: 189-201.

Henao J, Carreño A, Ramos M, Candela S, Quintero J, Ríos C (en revisión) Caracterización mineralógica y aplicación de la difracción de rayos x, con el método de Rietveld, al análisis cuantitativo del clínker generado por la autocombustión del carbón. Universidad Industrial de Santander.

Lin C, His H (1995) Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materiales. *Environmental Science & Technology*. Vol. 29: 1109-1117

Mon J, Deng Y, Flury M, Harsh J (2005) Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane. *Microporous and Mesoporous Materiales*. Vol. 86: 277-286.

Park M, Choi C, Lim W, Kim M, Choi J, Heo N (2000) Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materiales: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Microporous Mesoporous Materiales*. Vol. 37: 81-89.

Queralt I, Querol X, López-Soler A, Plana F (1997) Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish power station. *Fuel*. Vol. 76, No. 8: 787-791.

Querol X, Alastuey A, Lopez-Soler A, Plana F, Andres J, Ferrer P, Juan R, Ruiz C (1997) *Environmental Science & Technology*. Vol. 31: 2527-2533.

Querol X, Umaña J, Plana F, Alastuey A, Lopez-Soler A, Medinaceli A, Valero A, Domingo M, Garcia-Rojo E (2001) Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel*. Vol. 80, No. 6: 857-865.

Rees L, Chandrasekhar S (1993) Hydrothermal reaction of kaolinite in presence of fluoride ions at pH less than 10. *Zeolites*. Vol. 13: 534-541.

Serne R, Zachara J, Burke D (1998) Chemical information on tank supernatants, Cs adsorption from tank liquids onto Hanford sediments, and field observations of Cs migration from past tank leaks. PNNL-11498/UC-510, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington.

Singer A, Berggaut V (1995) Cation exchange properties of hydrothermally treated fly-ash. *Environmental Science & Technology*. Vol. 29: 1748-1753.

Stoch L, Kordek M, Nadachowski F (1986) Processing of some non-conventional ceramics raw materiales and by-products. *Ceramics Internacional*. Vol. 12, No. 4: 213-220.

Van Bekkum H, Flanigen E, Jacobs P, Jansen J (2001) *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd ed, Elsevier, TP159.M6I58.

Zhao H, Deng Y, Harsh J, Flury M, Boyle J (2004) Alteration of Kaolinite to Cancrinite and Sodalite by Simulated Hanford Tank Waste and its impact on Cesium retention. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 52, No. 1: 1-13.

<http://www.iza-online.org> International Zeolite Association (IZA) noviembre 2006