



## Síntesis de zeolita Na-P en solución alcalina a partir de una toba vítrea parcialmente zeolitizada

## Synthesis of Na-P zeolite in alkaline solution from a partially zeolitized vitreous tuff

Locati, F.<sup>1</sup> - Marfil, S.<sup>2,3</sup> ✉ - Lescano, L.<sup>2,3</sup> - Madsen, L.<sup>2,3</sup> - Cravero, F.<sup>4</sup> - Castillo, L.<sup>5</sup> - Barbosa, S.<sup>5</sup> - Maiza, P.<sup>2,3</sup>

Recibido: 20 de diciembre de 2016 • Aceptado: 27 de octubre de 2017

### Resumen

*En este trabajo se realizaron ensayos de síntesis en condiciones alcalinas a partir de una toba vítrea parcialmente zeolitizada de la provincia de Mendoza (rica en mordenita), a fin de incrementar su grado de zeolitización, mejorar su cristalinidad y obtener un producto más homogéneo. Disponer de un material de estas características mediante procedimientos de síntesis simples permitirá en un futuro el diseño de compuestos de base polimérica, con propiedades mejoradas de absorción de agua y aromas. Los ensayos se llevaron a cabo con el material inicial molido (pasante tamiz #200) en soluciones 1, 0,5 y 0,1 N de NaOH a temperaturas de 40 °C y 95 °C, evaluando el desarrollo de la reacción cada 7 días durante 6 y 4 semanas respectivamente. El proceso fue monitoreado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía dispersiva de energías. A lo largo de las experiencias se observó un consumo progresivo de la mordenita, disminución del contenido de material amorfo (vidrio volcánico) y desaparición de la fase tridimita. A seis semanas de ensayo en solución 1N a 40 °C se obtuvo zeolita Na-P con escasa mordenita relicta, mientras que a 4 semanas de ensayo en solución 1N a 95 °C desapareció completamente la mordenita y se obtuvo zeolita Na-P y analcima. Mediante este procedimiento se incrementó la proporción de zeolita en la muestra y se mejoró la cristalinidad del material resultante, obteniéndose un producto de buena homogeneidad.*

**Palabras clave:** mordenita, síntesis, zeolita Na-P.

### Abstract

*In this work, synthesis tests were carried out in alkaline conditions from a partially zeolitized vitreous tuff from the province of Mendoza (rich in mordenite), in order to increase their degree of zeolitization, improve their crystallinity and to obtain a more homogeneous product. Having such a material by means of simple synthesis procedures will in the future allow the design of polymer-based compounds with improved absorption properties of water and aromas. The tests were performed with the initial ground material (sieve # 200) in*

1. CICTERRA (CONICET-UNC). Av. Vélez Sarsfield 1611 (X5016GCA), Córdoba.
  2. Departamento de Geología. Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. (8000) Bahía Blanca.
  3. CGAMA (CIC-UNS). San Juan 670 (8000), Bahía Blanca.
  4. CETMIC (CIC-CONICET). Av. Centenario y 506 (B1897), Gonnet, La Plata.
  5. PLAPIOUI (CONICET-UNS). Camino La Carrindanga km. 7 (8000), Bahía Blanca.
- ✉ smarfil@uns.edu.ar.

1, 0.5 and 0.1 N NaOH solutions at temperatures of 40 °C and 95 °C, evaluating the development of the reaction every 7 days during 6 and 4 weeks respectively. The process was monitored by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy. Throughout the experiments a progressive consumption of the mordenite, reduction of the amorphous material content (volcanic glass) and disappearance of the tridymite phase was observed. At 6 weeks of testing in 1N solution at 40 °C Na-P zeolite was obtained with little relic mordenite, whereas at 4 weeks of test in 1N solution at 95 °C the mordenite disappeared completely and Na-P zeolite and analcime were obtained. By this procedure the proportion of zeolite in the sample was increased and the crystallinity of the resulting material was improved, obtaining a product of good homogeneity.

**Keywords:** mordenite, synthesis, zeolite Na-P

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son minerales secundarios (aluminosilicatos con diferentes grados de hidratación) que se forman a baja presión y temperatura en presencia de agua, principalmente a partir de la alteración de rocas volcánicas que contienen vidrio natural (*Chiperá y Apps, 2001* y referencias allí citadas). En su estructura cristalina, se destacan canales y vacíos de dimensiones características para cada grupo, que suelen estar ocupados por moléculas de agua o cationes.

En la actualidad, coexisten en el mercado numerosas zeolitas sintéticas (*Robson, 2001*) y naturales (*Coombs et al., 1998*) teniendo las primeras mayor valor comercial debido a que poseen una gran variabilidad en las dimensiones de los canales que pueden ser definidas antes de su desarrollo. Están constituidas por una estructura tridimensional de tetraedros (Si, Al)O<sub>4</sub> unidos entre sí formando puentes de oxígeno. El reemplazo de Al<sup>3+</sup> por Si<sup>4+</sup> en los tetraedros genera un desbalance de cargas en la estructura cristalina que se compensa por la incorporación de cationes alcalinos y alcalinotérreos, esto le otorga la capacidad de intercambio catiónico (*Armbruster y Gunter, 2001*).

Las zeolitas también poseen alta eficiencia de absorción que está relacionada a la gran superficie interna que poseen. El tamaño del poro determina la posibilidad de absorción, cuanto mayor sea, más posibilidad de absorber moléculas de mayor tamaño. Además, la presencia de canales y vacíos facilitan los procesos de hidratación-deshidratación sin provocar la ruptura de la estructura cristalina (*Payra y Dutta, 2003*).

En trabajos previos el grupo de investigación ha desarrollado materiales compuestos a base de poliolefina con distintas nanocargas en función de la capacidad que se quiere incrementar en el polímero (*Alonso et al., 2015; Espinosa et al., 2016*), por lo que se plantea la posibilidad de incorporar zeolitas con capacidad absorbente/adsorbente mejorada en polímeros termoplásticos, teniendo en cuenta que existen antecedentes sobre el uso de estos materiales zeolíticos tanto para el control de humedad (*Djaeni et al., 2007*) como de olores (*Sircar y Myers, 2003; Cai et al., 2007; Sharadqah y Al-Dwairi, 2010*). Para esto, se debe disponer de un material con alta proporción de zeolita y relativamente homogéneo que permita un desarrollo controlado del compuesto. Sin embargo, los materiales zeolíticos con suficiente concentración de estos minerales, son muy escasos en el mundo y con más del 85% de zeolita, son raros de encontrar en la naturaleza.

En Argentina existe una gran variedad de zeolitas naturales, la mayoría están relacionadas con el grupo de la heulandita/clinoptilolita, mordenita y estilbita aunque no se han realizado explotaciones comerciales de gran envergadura.

En este trabajo se presentan los resultados de experiencias de síntesis utilizando soluciones de NaOH sobre una toba vítrea parcialmente zeolitizada (mordenita) de la provincia de Mendoza (*Bengochea et al., 1997*). A partir de estas experiencias, se pretende determinar las mejores condiciones (simples y económicas) que permitan incrementar el grado de zeolitización del material inicial y así obtener un producto homogéneo y de buena cristalinidad adecuado para el desarrollo de materiales compuestos a base de poliolefina.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó como material de partida para las experiencias una toba vítrea de la provincia de Mendoza que localmente ha sido afectada por procesos cataclásticos, dando como resultado rocas de textura brechosa. Asociado a estos procesos se observa una zeolitización con intensidad variable, que se acentúa en los sectores más porosos del yacimiento, lo que le otorga heterogeneidad al material resultante. Por lo tanto, es común observar zonas aún vítreas que conservan la textura perlítica y otras totalmente zeolitizadas (*Bengochea et al., 1997*).

Para los estudios de síntesis se utilizó 1 (un) gramo de la toba molida (pasante tamiz #200) y se tomaron como base los resultados de experiencias previas de *Marfil (1990)*, donde se obtuvieron zeolitas tipo Na-P utilizando vidrio volcánico y soluciones de NaOH 1 N a 40 °C. Además se modificó la concentración a 0,5 y 0,1 N con el objeto de evaluar si se podía obtener un buen producto a menor costo y luego se elevó la temperatura a 95 °C para reducir el tiempo de la experiencia basados en estudios de síntesis a mayor temperatura donde también se obtuvieron zeolitas tipo Na-P de gran capacidad de intercambio catiónico a partir de sedimentos tobáceos zeolitizados (*Kang y Egashira, 1997*). Se evaluó el desarrollo de la reacción cada 7 días durante 6 y 4 semanas a 40 °C y 95 °C respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo sin agitación en esta primera etapa.

La composición mineralógica del material inicial utilizado para estas experiencias y la evolución de la reacción, se analizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Rigaku D-Max IIIc, con radiación de Cu-K $\alpha$  y monocromador de grafito operado a 35 kV y 15 mA. Los difractogramas se realizaron entre 3 y 60 (°2 $\theta$ ), con un paso de 0,02° y 2 segundos de conteo por paso. De forma complementaria, se efectuó la caracterización morfológica y química semicuantitativa del material inicial en un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss FE (Field Emission)-Sigma de alta resolución, equipado con un espectrómetro dispersivo de energías (EDS), trabajando a 10 kV sobre muestras metalizadas con carbono y sobre muestras metalizadas con oro en los productos de síntesis.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material inicial está constituido principalmente por mordenita con cantidades subordinadas de feldespato potásico y tridimita (Figura 1), aunque no se descarta la presencia de

otras fases minoritarias como clinoptilolita, cuarzo y cristobalita (Bengochea *et al.*, 1997). La elevación del fondo del difractograma entre 20° y 30° (2 $\theta$ ) se debe a la presencia de material amorfo (vidrio volcánico).

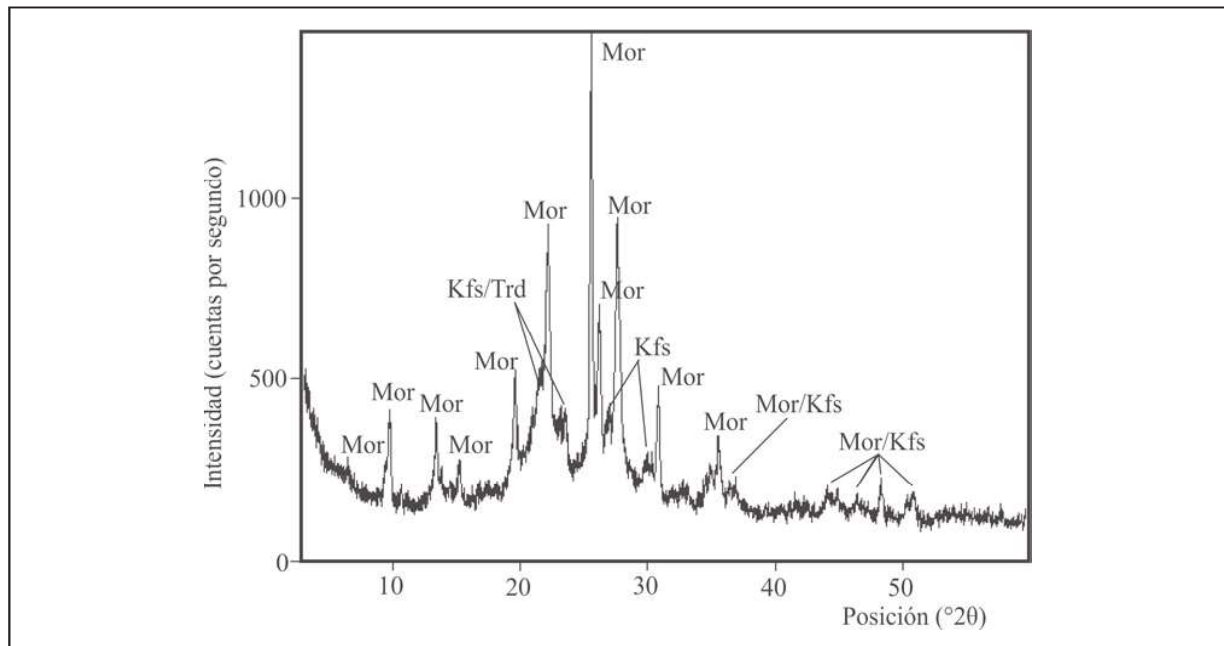


Figura 1. Difractograma del material natural. Mor: mordenita, Kfs: feldespato potásico, Trd: tridimita.

Mediante MEB se reconocieron sectores vítreos de textura homogénea y fractura concoidea que corresponden al vidrio volcánico relíctico (Figura 2a), sectores ricos en mordenita (Figura 2b) de morfología fibrosa (fibras de ~9  $\mu\text{m}$  de largo y ~0,15  $\mu\text{m}$  de ancho) y otra variedad de este mismo mineral poco cristalina (Figura 2c) y sin hábito definido (mayoritaria), con granos de tamaño entre 0,15 y 1  $\mu\text{m}$ . En la Figura 2d se muestra el espectro de EDS de la zeolita mayoritaria y su composición química semicuantitativa expresada en óxidos (% en peso). La mordenita analizada posee una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar de 11,41.

Las experiencias de síntesis en solución 1 N de NaOH a 40 °C mostraron una disminución progresiva en la intensidad absoluta de las reflexiones de mordenita y del material amorfo (entre 20 y 30° - 2 $\theta$ ). A las 6 semanas la mordenita se transformó casi completamente en zeolita Na-P con sus principales reflexiones en 3,17 Å (100%), 7,10 Å (97%), 4,10 Å (70%), 2,68 Å (58%) y 5,02 (54%), disminuyó notablemente el contenido de material amorfo y no se observa tridimita en la muestra (Figura 3a). El único mineral que persiste a lo largo de la síntesis (en todas las soluciones y a ambas temperaturas) es el feldespato potásico. Con la solución 0,5 N la transformación de la mordenita en zeolita Na-P es parcial y el proceso ocurre de forma más lenta. A las 6 semanas todavía se observa abundante mordenita y material amorfo, aunque no se reconoce tridimita (Figura 3b). Con la solución 0,1 N el material inicial casi no sufre modificaciones a excepción de la desaparición de la tridimita y la disminución en la intensidad absoluta de las reflexiones de la mordenita (Figura 3c).

El incremento en la temperatura de la síntesis de 40 °C a 95 °C aceleró la reacción. En una semana con una solución 1 N de NaOH la mordenita se transformó en zeolita Na-P y desapareció el material amorfo y la tridimita. Con la solución 0,5 N comienza a identificarse zeolita Na-P aunque se observa mordenita aún sin transformarse y material amorfo. Con la solución 0,1 N no se observaron cambios significativos respecto al material inicial a esa edad de ensayo. Los resultados a las 2 semanas fueron similares a los de la primera. A las 3 semanas, comienza a aparecer en la solución 1N analcima con sus principales reflexiones en 5,60 Å (100%), 3,43 Å (99%) y 2,92 Å (55%), además de zeolita Na-P. A las 4 semanas, en la solución 1 N la toba se transformó completamente (a excepción del feldespato potásico) en una mezcla de zeolita Na-P y analcima, en menor proporción. Con la solución 0,5 N la transformación es incompleta reconociéndose aún mordenita y material amorfo. Además, la intensidad absoluta de las reflexiones de la zeolita sintética es menor que en la solución 1N y no se observa analcima. Finalmente, con la solución 0,1 N el resultado es similar al obtenido a 40 °C aunque en este caso comienzan a reconocerse algunas reflexiones de la zeolita sintética.

La zeolita Na-P aparece como aglomerados de cristales prismáticos (0,4-3  $\mu\text{m}$ ) de hábitos variables (se reconocen algunos prismas tetragonales bipiramidales), con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar de 3,61 (Figura 5a), mientras que la analcima aparece como cristales bien formados de hábito trapezoédrico (~12-15  $\mu\text{m}$ ) y con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar aproximada de 4,43 (Figura 5b).



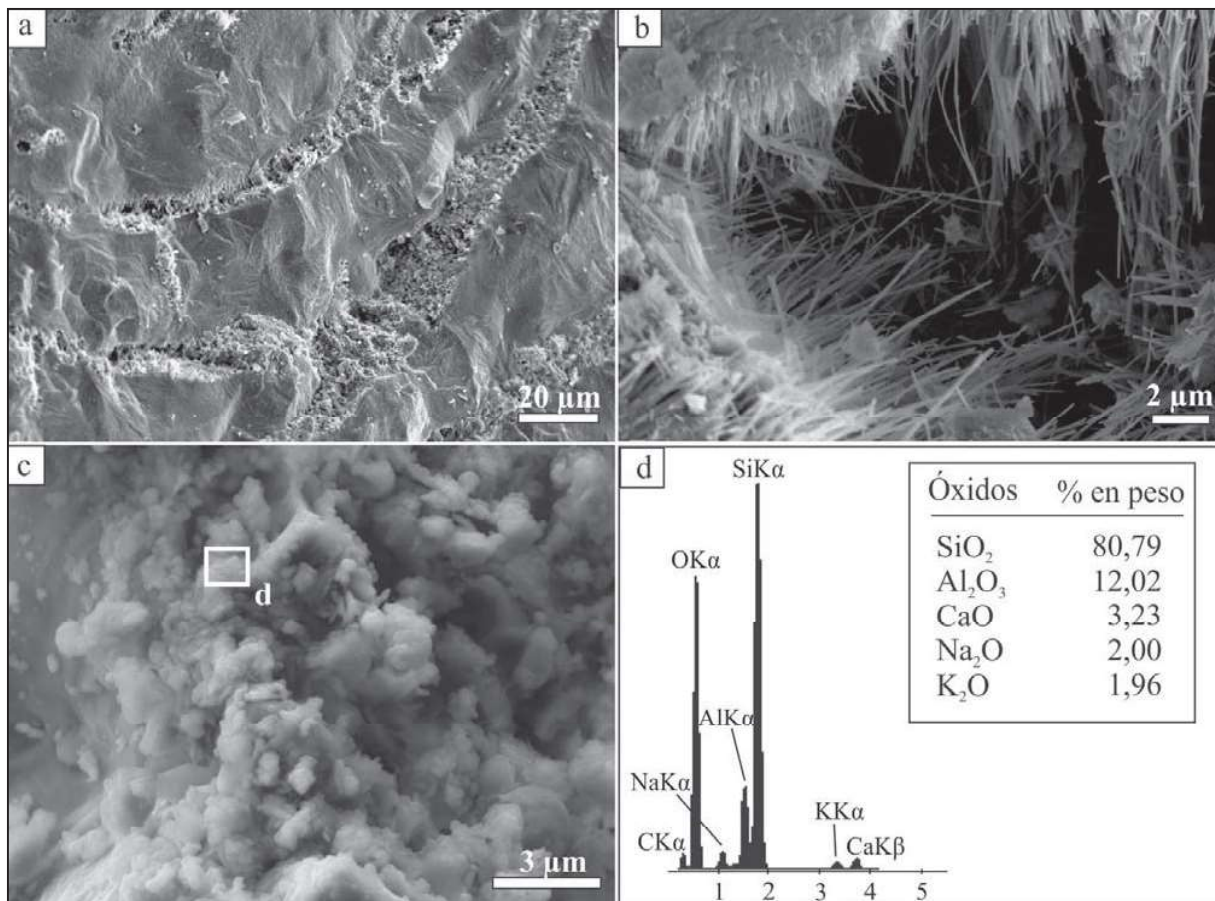


Figura 2. Fotomicrografías MEB (imágenes de electrones secundarios) y análisis semicuantitativos determinados por EDS. a: sectores vitreos de la toba zeolitizada. b: mordenita fibrosa. c: mordenita sin hábito definido (mayoritaria). d: espectro de EDS y % en peso de óxidos del punto "d". Análisis recalculados al 100% sin considerar el carbono.

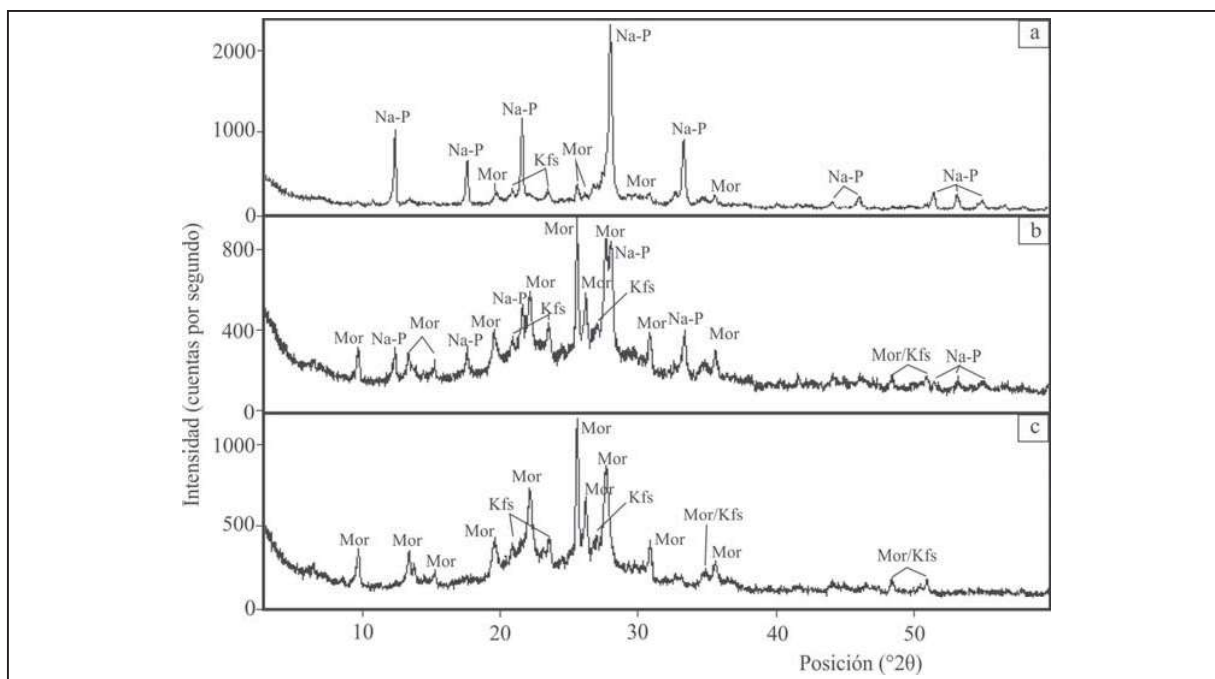


Figura 3. Difractogramas del material obtenido en los ensayos a 40 °C durante 6 semanas. a: con NaOH 1N. b: con NaOH 0,5 N. c: con NaOH 0,1 N. Mor: mordenita, Kfs: feldespato potásico, Na-P: zeolita Na-P.

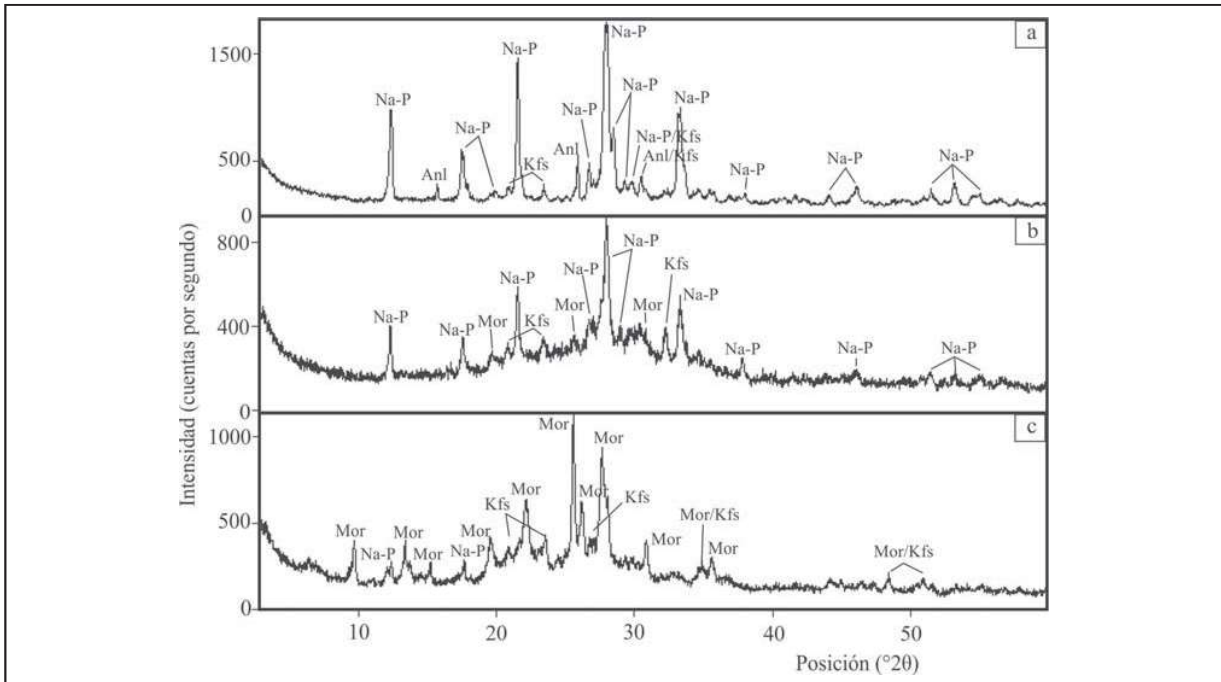


Figura 4. Difractogramas del material obtenido en los ensayos a 95 °C durante 4 semanas. a: con NaOH 1N. b: con NaOH 0,5 N. c: con NaOH 0,1 N. Mor: mordenita, Kfs: feldespato potásico, Na-P: zeolita Na-P, Anl: analcima.

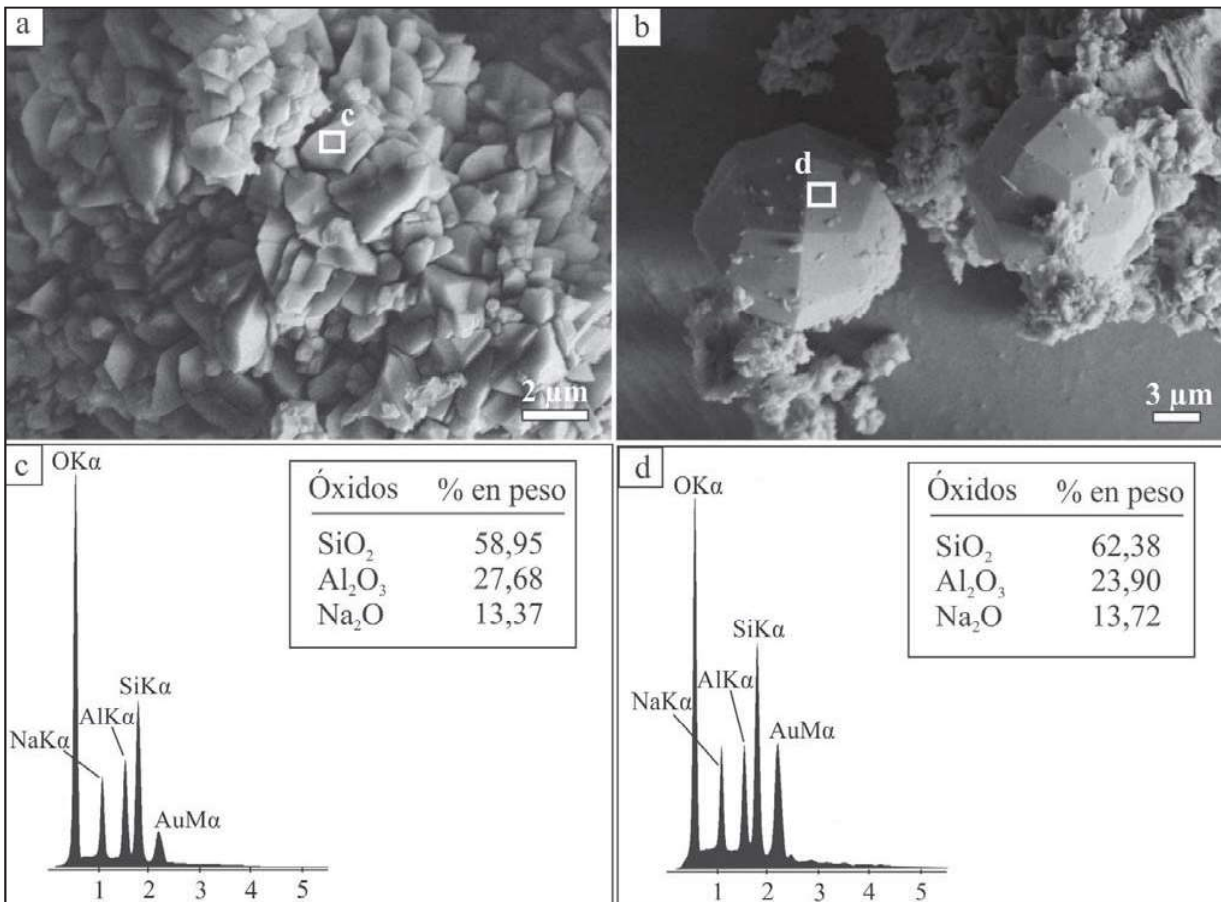


Figura 5. Fotomicrografías MEB (imágenes de electrones secundarios) y análisis semicuantitativos determinados por EDS. a: zeolita Na-P. b: analcima y zeolita Na-P de menor tamaño de grano. c: espectro de EDS y % en peso de óxidos del punto "c". d: espectro de EDS y % en peso de óxidos del punto "d". Análisis recalculados al 100% sin considerar el oro.

Ambas zeolitas sintéticas poseen menor relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto de la mordenita original por lo que se espera un mayor reemplazo de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  en los tetraedros y un mayor desbalance de cargas, favorable para los procesos de adsorción e intercambio catiónico (Kang y Egashira, 1997). La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar de 3,61 de la zeolita Na-P habría favorecido el desarrollo de aglomerados de agregados prismáticos con tendencias hacia la formación de prismas tetragonales bipiramidales (Huo et al., 2012).

La analcima podría formarse a expensas de la zeolita Na-P (Sanhueza Núñez and Benmun Torres, 2015) lo que explicaría en parte la menor intensidad absoluta de las reflexiones de este último material en la solución 1N a 95 °C respecto de la solución 1N a 40 °C.

En una segunda etapa se prevén estudios de síntesis bajo condiciones controladas de agitación a fin de acelerar los tiempos de reacción y poder extrapolar los resultados a escala industrial (Marrot et al., 2001). La agitación de la solución incrementaría la frecuencia de colisión entre partículas provocando la nucleación secundaria de los productos de síntesis (Coker y Jansen, 1998).

### CONCLUSIONES

A través de ensayos de síntesis en solución alcalina de NaOH fue posible obtener una zeolita Na-P de la familia de la phillipsita a partir de una toba vítrea parcialmente zeolitizada (rica en mordenita).

Las experiencias mostraron un consumo progresivo de la mordenita, disminución del contenido de material amorfo (vitróvolcánico) y desaparición de la tridimita.

A seis semanas de ensayo en solución 1N a 40 °C se obtuvo zeolita Na-P con escasa mordenita relicta, mientras que a 4 semanas de ensayo en solución 1N a 95 °C desapareció completamente la mordenita y se obtuvo zeolita Na-P más analcima. Las zeolitas sintetizadas poseen baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar por lo que es de esperarse una mejora en las propiedades de sorción e intercambio catiónico del material original. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales a fin de evaluar el mejoramiento de estas propiedades.

Mediante este procedimiento se incrementó la proporción de zeolita en la muestra y se mejoró la cristalinidad del material resultante, obteniéndose un producto de buena homogeneidad.

En una segunda etapa se prevén estudios de síntesis bajo agitación controlada a fin de acelerar los tiempos de reacción y extrapolar los resultados a escala industrial.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As. (CIC), al CGAMA (CIC-UNS), al CICTERRA (CONICET-UNC), al CETMIC (CIC-CONICET), a la PLAPIQUI (CONICET-UNS) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica por el apoyo brindado. Además, agradecen los comentarios del revisor anónimo que mejoraron sustancialmente el trabajo. Este trabajo se financió con el proyecto PICT-2015 N° 367.

### TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- ALONSO, Y., R.E. MARTINI, A. IANNONI, A. TERENCE, J.M. KENNY Y S. BARBOSA, 2015.  
Polyethylene/sepiolite fibers. Influence of drawing and nanofiller content on the crystal morphology and mechanical properties.  
*Polymer Engineering and Science*, Vol. 55(5): 1096-1103.
- ARMBRUSTER, T. Y M.E. GUNTER, 2001.  
Crystal structures of natural zeolites.  
En: D.L. Bish & D.W. Ming (eds.), *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America*, Vol. 45: 1-67, Washington, USA.
- BENGOCHEA L., G. MAS, P. MAIZA, Y J. BENGOCHEA, 1997.  
Mordenite occurrence in the Mendoza province, Argentina.  
En: *Zeolite '97. 5th International Conference on the occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, 63-64, Ischia, Italia.
- CAI, L., J.A. KOZIEL, Y. LIANG, A.T. NGUYEN Y H. XIN, 2007.  
Evaluation of zeolite for control of odorants emissions from simulated poultry manure storage.  
*Journal of Environmental Quality*, Vol. 36(1): 184-193.
- CHIPERA, S.J. Y J.A. APPS, 2001  
Geochemical stability of natural zeolites.  
En: D.L. Bish & D.W. Ming (eds.), *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America*, Vol. 45: 117-161, Washington, USA.
- COKER, E.N. Y J.C. JANSEN, 1998.  
Approaches for the synthesis of ultra-large and ultra-small zeolite crystals.  
En: H.G. Karge & J. Weitkamp (eds.), *Synthesis. Springer, Molecular Sieves Science and Technology Series*, Vol. 1: 120-155, Berlin, Alemania.

- COOMBS, D.S., A. ALBERTI, T. ARMBRUSTER, G. ARTIOLI, C. COLELLA, E. GALLI, J.D. GRICE, F. LIEBAU, J.A. MANDARINO, H. MINATO, E.H. NICKEL, E. PASSAGLIA, D.R. PEACOR, S. QUARTIERI, R. RINALDI, M. ROSS, R.A. SHEPPARD, E. TILLMANN, G. Y VEZZALINI, 1998.  
Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association.  
*Commission on New Minerals and Mineral Names. Mineralogical Magazine, Vol. 62(4): 533-571.*
- DJAENI, M., P. BARTELS, J. SANDERS, G. VAN STRATEN Y A.J.B. VAN BOXTEL, 2007.  
Process integration for food drying with air dehumidified by zeolites.  
*Drying Technology, Vol. 25: 225-239.*
- ESPINOSA, K.R., L.A. CASTILLO Y S.E. BARBOSA, 2016.  
Blown nanocomposite films from polypropylene and talc.  
*Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. Materials and Design, Vol. 111: 25-35.*
- HUO, Z., X. XU, Z. LÜ, J. SONG, M. HE, Z. LI, Q. WANG Y L. YAN, 2012.  
Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies.  
*Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 158: 137-140.*
- KANG, S.-J. Y K. EGASHIRA, 1997.  
Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity.  
*Applied Clay Science, Vol. 12(1-2): 131-144.*
- MARFIL, S., 1990.  
La reacción álcali agregado. Investigación de la reactividad potencial de los agregados con los álcalis del cemento, utilizados en Bahía Blanca y su zona de influencia.  
*Tesis Doctoral-UNS. Biblioteca Central. 283 pp., Bahía Blanca.*
- MARROT, B., C. BEBON, D. COLSON Y J.P. KLEIN, 2001.  
Influence of the shear rate during the synthesis of zeolites.  
*Crystal Research and Technology, Vol. 36(3): 269-281.*
- PAYRA, P. Y P.K. DUTTA, 2003.  
Zeolites: A Primer.  
*En: S.M. Auerbach, K.A. Carrado & P.K. Dutta (eds.), Handbook of zeolite science and technology. Marcel Dekker, Inc., Capítulo 1, 19 pp., New York, USA.*
- ROBSON, H., 2001.  
Verified syntheses of zeolitic materials.  
*2da edición. Elsevier, 272 pp., Amsterdam.*
- SANHUEZA NÚÑEZ, V.M. Y L.D. BENNUN TORRES, 2015.  
Synthesis of zeolitic materials from volcanic ash in presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide.  
*Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 31 (2): 185-193.*
- SHARADQAH, S.I. Y R.A. AL-DWAIRI, 2010.  
Control of odorants emissions from poultry manure using Jordanian natural zeolites.  
*Jordan Journal of Civil Engineering, Vol. 4(4): 378-388.*
- SIRCAR, S. Y A.L. MYERS, 2003.  
Gas separation by zeolites.  
*En: S.M. Auerbach, K.A. Carrado & P.K. Dutta (eds.), Handbook of zeolite science and technology. Marcel Dekker, Inc., Capítulo 22, 42 pp., New York, USA.*