

FORMULACION DE LA REACCION HIDROTERMAL BASICA DE ROCAS ZEOLITIZADAS DEL YACIMIENTO TASAJERA POR MEDIO DE FORMULAS CRISTALOQUIMICAS

FORMULATION OF THE BASIC HYDROTHERMAL REACTION OF ZEOLITIC ROCKS OF THE TASAJERA DEPOSIT BY MEANS OF CRYSTALLOCHEMICAL FORMULAS

RAFAEL QUINTANA PUCHOL
PEDRO NARANJO DIAZ

E-mail: rquin@uclv.etecsa.cu
Universidad Central Marta Abreu de Las Villas

RESUMEN: Se expone la obtención de concentrados de la fase zeolítica mediante centrifugación con líquidos pesados a partir de la roca criptocristalina zeolítica. Mediante difracción de rayos X, así como de los resultados del análisis químico de los concentrados zeolíticos, se determina la fórmula cristaloquímica del mineral zeolítico principal de las rocas del yacimiento Tasajera y del producto sólido (seudofaujasita) de la reacción hidrotermal básica a que fue sometido el concentrado zeolítico. Se hace una valoración de la capacidad de intercambio iónico del mineral zeolítico y del producto sólido hidrotermal, basándose en la fórmula cristaloquímica y en los resultados experimentales. Por último, se formula la reacción hidrotermal y mediante ella se determina experimentalmente el rendimiento del proceso hidrotermal.

Palabras clave: zeolitas, reacción hidrotermal, fórmulas cristaloquímicas.

ABSTRACT: In this paper it is exposed the obtention of concentrating of the zeolitic phases by means of centrifuge with heavy liquids starting from the zeolitic cryptocrystalline rock. By means of the results of the chemical analysis of the zeolitic concentrated and the x-ray diffraction, the crystallochemical formulas of zeolitic mineral of Tasajera deposit rocks are determined, as well as their solid product (seudofaujasite), obtained from the hydrothermal basic reaction the concentrated was subject of. An assessment of the ionic exchange capacities of the zeolitic mineral and of its hydrothermal solid product is made, being based on the crystallochemical formulas and on the experimental results. Lastly, the hydrothermal reaction is formulated and by means of it is determined experimentally the efficiency of this hydrothermal process experimentally.

Key words: zeolites, hydrothermal reaction, crystallochemical formulas.

INTRODUCCIÓN

De manera tradicional las zeolitas naturales y sintéticas han sido clasificadas como aluminosilicatos hidratados fundamentalmente de cationes correspondientes a los elementos alcalinos y alcalinos térreos, pero en la actualidad pueden intervenir en la composición y/o formación de las Unidades de Construcción Primarias (UCP = tetraedros, TO_4) y Secundarias (UCS) alrededor de 13 elementos químicos incluyendo Li, B, Mg, Co, Mn, Zn, P, As y Ti, además de los ya conocidos formadores clásicos de tetraedros: Si, Al, Ga, Ge y Fe, por lo que puede expresarse la fórmula química general de una zeolita de la manera siguiente:

$$xM^+_{\frac{1}{n}} \left[(T_{(1)}O_2)_{y(1)} (T_{(2)}O_2)_{y(2)} \dots \right]^{x-} \cdot zA$$

donde:

M: un catión de valencia n ($x > 0$).

T: $T_{(1)}$, $T_{(2)}$...: elementos del enrejado aniónico.

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$).

Estos minerales o sustancias sintéticas están constituidos por un andamiaje formado por la combinación de diferentes tetraedros TO_4 , esencialmente de Si^{4+} y Al^{3+} , unidos entre sí a través de oxígenos comunes que construyen las macro-unidades poliédricas estructurales (cajas sodalita, supercaja α , etc.), que están conformadas de manera tridimensional por canales y cavidades de dimensiones moleculares de 3 a 15 Å, en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua, otros adsorbatos y sales (O'Connor, 2000). Desde el punto de vista químico-estructural es factible obtener teóricamente por síntesis una gran variedad de sustancias zeolíticas, que dependen de las concentraciones de cada tipo de UCP y UCS en la solución acuosa; sin embargo, con el nivel actual de la ciencia y la técnica, es factible lograr sólo 60 estructuras o topologías de las millares potencialmente posibles que pronostica la teoría (Anpo, 2000). Estas sustancias se sintetizan a partir de soluciones acuosas saturadas de composición

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO DEL CONCENTRADO MINERAL ZEOLÍTICO DE LAS ROCAS DEL YACIMIENTO TASAJERA

Composición química	Contenido, %	Relación	
		aniónica	catiónica
SiO ₂	66,00	2,1972	1,0986
Al ₂ O ₃	11,00	0,3237	0,2158
TiO ₂	0,45	0,0112	0,0056
Fe ₂ O ₃	1,75	0,0330	0,0220
FeO	0,50	0,0070	0,0070
CaO	4,50	0,0803	0,0803
MgO	0,50	0,0124	0,0124
Na ₂ O	2,75	0,0444	0,0888
K ₂ O	1,00	0,0106	0,0212
H ₂ O ⁺	6,50	0,3610	0,7220
H ₂ O ⁻	4,50	0,2498	0,4996
Suma	100,02	3,3306	2,7733

apropiada en un rango de temperatura de 30 hasta 400 °C. Los factores cinéticos son los que en lo fundamental determinan las características estructurales y químicas de las zeolitas (Girov, 1997). Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones experimentales es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diversas composiciones químicas (Anpo, 2000).

El reflejo más preciso del comportamiento químico de un mineral es su fórmula cristaloquímica. Los resultados del análisis químico cuantitativo de todos los elementos son la fuente de partida para su cálculo. Sobre la metodología de cálculo de la fórmula cristaloquímica, se han brindado criterios útiles por varios autores (Bulach, 1970; Smith, 1997).

La deducción de la fórmula cristaloquímica no sólo se rige por las leyes de la estequiometría, sino también por leyes cristaloquímicas. En casos muy complejos, como suele ser el de estos aluminosilicatos y en especial los cristales mixtos, se han publicado metodologías especiales de cálculo y deducción de las fórmulas cristaloquímicas, tales como las reportadas por Bulach (1970) y Smith (1997) entre otros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron tres muestras de roca de categoría tecnológica A (> 90 % del mineral zeolítico) representativas del sector rico en mineral zeolítico del yacimiento Tasajera, al noroeste de la ciudad de San Juan de los Yeras, provincia de Villa Clara, Cuba.

Porciones de las muestras de roca zeolítica se tritura-

ron cuidadosamente en un mortero de ágata hasta una granulometría de 37mm (400 mesh). El concentrado del mineral zeolítico se obtuvo a partir de una suspensión de las muestras de polvo en bromoformo-etanol de densidad $\rho = 2,30 \text{ g/cm}^3$ mediante centrifugación a 10 000 rpm durante 20 min. Posteriormente el concentrado se sometió al vacío ($P = 1,032 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) y a una temperatura de 60 °C durante 8 horas. La ausencia de bromoformo y etanol en los concentrados minerales fue comprobada por la inexistencia de sus bandas características en el espectro infrarrojo. Después se guardaron los concentrados durante 7 días en una desecadora con una humedad relativa entre 85 y 90 %.

Los róentgenogramas, tanto de los concentrados como de los residuales sólidos del ataque hidrotermal básico de estas rocas, se realizaron en un difractor SP 2000. Las condiciones de registro róentgenográfico empleadas se exponen a continuación:

- Radiación: $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV, 18 mA.
- Filtro: Ni (0,01-0,02 mm).
- Colimador de divergencia: 1,0 mm.
- Colimador del contador proporcional: 0,2 mm.
- Velocidad del goniómetro: 30' / min.
- Rango de impulsos: $18 \cdot 10^3 \text{ Imp. / min.}$
- Dimensiones del portamuestra 60x15x15 mm.

Se prepararon las muestras para el análisis róentgeno-fásico y estructural de acuerdo con las recomendaciones de Quintana Puchol (1984) y Jenkins et al. (1997). La determinación de los parámetros de la celda unitaria se realizó por un programa de computación profesional

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO DEL RESIDUAL SÓLIDO PRODUCTO DEL ATAQUE HIDROTERMAL AL CONCENTRADO ZEOLÍTICO

Composición química	Contenido, %	Relación	
		aniónica	catiónica
SiO ₂	57,96	1,92962	0,96481
Al ₂ O ₃	19,55	0,57531	0,38354
TiO ₂	0,78	0,01952	0,00976
Fe ₂ O ₃	3,15	0,05919	0,03846
FeO	0,91	0,01266	0,01266
CaO	8,00	0,14266	0,14266
MgO	0,88	0,02183	0,02183
Na ₂ O	4,91	0,07922	0,15844
K ₂ O	1,76	0,01886	0,03736
H ₂ O	3,14	0,17444	0,34888
Suma	100,16	3,03331	2,1184

TABLA 3. RÖENTGENOGRAMAS DE POLVO DEL RESIDUO SÓLIDO HIDROTHERMAL Y EL CONCENTRADO DEL MINERAL ZEOLÍTICO

Residuo sólido		Faujasita (21-131)			Concentrado zeolítico		Clinoptilolita (25-1345)		
d (Å)	I/I _{máx}	d (Å)	I/I _{máx}	(hkl)	d (Å)	I/I _{máx}	d (Å)	I/I _{máx}	(hkl)
13,92	80	14,3	100	111	9,01	100	8,99	85	020
8,65	56	8,70	80	220	7,89	20	7,91	40	200
7,36	43	7,38	80	311	6,77	15	6,76	15	20 $\bar{1}$
5,68	75	5,66	100	331	6,61	10	6,64	10	001
4,70	60	4,76	80	511	5,90	3	5,93	5	220
4,37	65	4,36	80	440	5,60	3			
		4,16	20	531	5,25	20	5,23	15	33 $\bar{1}$
		3,90	20	620	5,11	17	5,12	30	111
3,73	100	3,76	100	533	4,65	23	4,654	30	13 $\bar{1}$
3,423	10	3,44	20	551	4,48	12			
3,280	70B	3,29	80B	642	4,33	3	4,346	10	40 $\bar{1}$
		3,19	20	731	3,96	100	3,971	100	400
3,000	33B	3,01	20	733	3,89	64	3,910	70	42 $\bar{1}$
		2,93	80B	660	3,85	8	3,835	10	221
2,861	85	2,81	80	555	3,70	8			
2,734	27	2,68	20	842	--	--	3,54	20	31 $\bar{2}$
		2,61	60	664	3,421	23	3,418	45	22 $\bar{2}$
2,601	45B	2,58	40	931	3,389	20	3,383	25	311
		2,51	20	844	3,179	70	3,165	40	42 $\bar{2}$
2,370	51	2,37	70	10,22					
		2,29	20	10,40					
2,166	23	2,17	60	880					
		2,15	20	955					
2,060	32								

desarrollado por JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para los róentgenogramas de polvo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método empleado por centrifugación utilizando líquidos pesados, arrojó que entre 5 y 9 % de la roca zeolítica está constituida por minerales no zeolíticos: de ellos, entre 50 y 60 % de vidrio volcánico, 20-30 % de cuarzo, 2-5 % de calcita y de 1 a 2 % de mineral arcilloso de textura plástica y color azul-verdoso (posible arcilla de grupo de las smectitas).

En las tablas 1 y 2 se exponen los resultados promedios de los análisis químicos de los concentrados de las muestras naturales y de los residuos sólidos que se obtuvieron del ataque hidrotermal básico a las mismas.

Para obtener la fórmula cristaloquímica es necesario determinar de los datos róentgenográficos (tabla 3) los parámetros de la celda unitaria de cada una de las fases

predominantes en las muestras estudiadas (tabla 4). Los resultados del análisis roentgenofásico arrojan que la sustancia zeolítica predominante en los concentrados de las muestras naturales es la clinoptilolita y el residuo sólido hidrotermal está constituido prácticamente por una sola fase que se asemeja a la faujasita, por lo cual la denominaremos pseudofaujasita. Los valores de los parámetros estructurales para la clinoptilolita (tabla 4) no difieren de forma apreciable de los reportados por la literatura (Smith, 1997).

El cálculo del número de oxígenos (Z) por celda unitaria del retículo cristalino, se realizó según la fórmula (1)

$$Z = V_{cu} \bar{\rho} N_A \left(\frac{S}{\Sigma} \right) \quad (1)$$

donde:

V_{cu} : volumen de la celda unitaria, cm³.

TABLA 4. PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y DENSIDADES DE LA CLINOPTILOLITA Y EL RESIDUO HIDROTHERMAL

Parámetros de la red	Clinoptilolita	Residuo hidrotermal
a_o	17,69 Å	22,35 Å
b_o	17,86 Å	
c_o	7,40 Å	
β	116,29°	
V_{cu}	2 096,15 Å ³	11 164,33 Å ³
ρ_{exp}	2,098 g·cm ⁻³	2,009 g·cm ⁻³

$\bar{\rho}$: densidad promedio de la sustancia, g/cm³.

N_A : 6,023·10²³ (número de Avogadro).

S: 100,02 (suma del contenido del análisis químico en %).

S: 2,7198 (suma de todos los valores de la relación aniónica del enrejado).

El volumen de la celda unitaria (V_{cu}) se calcula mediante la fórmula correspondiente al sistema monoclínico:

$$V_{cu} = a_o \cdot b_o \cdot c_o \cdot \sin \beta \quad (2)$$

y se obtiene para la clinoptilolita: $V_{cu} = 2096,15 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

La densidad de los concentrados de las muestras naturales se obtuvo experimentalmente por el método picnométrico, dando un valor promedio (ρ) de 2,098 g/cm³.

El cálculo del número de átomos de oxígenos (Z) mediante la fórmula (1) arrojó que la celda unitaria presen-

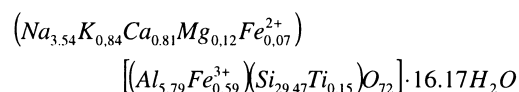
ta 72,04 átomos de oxígenos, que en la práctica se puede tomar como 72, lo cual concuerda de forma aceptable con lo reportado por Girov (1997).

Se determinó que la pseudofaujasita pertenece al sistema cúbico, caracterizado por $a_o = 22,35 \text{ Å}$ y se procedió de la misma forma para obtener los valores de r y Z, que resultaron ser de 2,009 y 383,99 respectivamente.

El resultado del cálculo de la cantidad de átomos por celda unitaria para la clinoptilolita y la faujasita se resumen en la tabla 5.

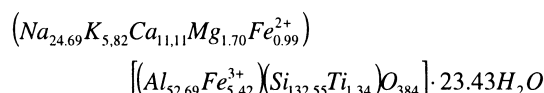
La fórmula cristaloquímica para la clinoptilolita y la faujasita se exponen a continuación:

Clinoptilolita:



con una masa molecular de 2618,81 U.

Faujasita:



con una masa molecular de 13403,10 U.

Con la fórmula cristaloquímica se puede determinar la capacidad total de intercambio iónico teórico de una zeolita, la que es una función de la relación (Si+Ti)/(Al+Fe³⁺) del sector aniónico del enrejado cristalino (tabla 5). Esta capacidad máxima teórica de intercambio iónico (C_i) se calcula por la ecuación:

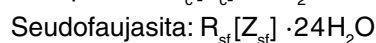
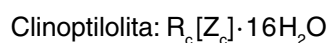
$$C_i = \left(\frac{N_o(Al, Fe^{3+})}{N_A} \right) \left(\frac{1}{\rho \cdot V_{cu}} \right); [meq/g] \quad (3)$$

donde:

$N_o(Al, Fe^{3+})$: número de iones de aluminio y hierro (3+) en la fórmula cristaloquímica. Los otros parámetros tienen el mismo significado que los de la fórmula (1).

El valor de C_i para la clinoptilolita es de 2,41 meq/g, mientras que para la pseudofaujasita es de 3,16 meq/g. La determinación práctica del intercambio iónico de ambas zeolitas para el Na⁺ y el K⁺, arroja valores inferiores a los calculados de forma teórica: 1,52 y 1,67 meq/g en la clinoptilolita para Na⁺ y K⁺ respectivamente, y 2,76 y 3,05 meq/g en la pseudofaujasita para los mismos cationes.

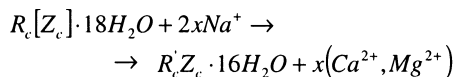
Una manera de expresar las fórmulas de las zeolitas de forma reducida es empleando la letra R_i como el conjunto de cationes intercambiables y la Z_i como el enrejado aniónico:



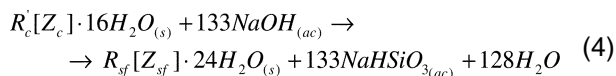
El concentrado de la roca zeolitizada inicial se sometió cuatro veces cada 2 horas a un intercambio catiónico con una solución de cloruro de sodio al 6 % utilizando un agitador magnético:

TABLA 5: CANTIDAD DE IONES POR SECTORES ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS

Elementos químicos		Clinoptilolita	Residuo hidrotermal
RADICAL ANIÓNICO	Si	29,47	132,55
	Al	5,79	52,69
	Ti	0,15	1,34
	Fe ³⁺	0,59	5,42
	O	72,011	383,99
CATIONES INTERCAMBIABLES	Fe ²⁺	0,07	0,99
	Ca	0,81	11,11
	Mg	0,12	1,70
	Na	3,54	24,69
	K	0,87	5,82
MOLÉCULA SÓRBIDA	H ₂ O	16,17	23,43



La reacción hidrotermal de la clinoptilolita sódica ($R_c[Z_c] \cdot 16H_2O$) se efectuó en un reactor cilíndrico hermético de acero inoxidable con solución concentrada de hidróxido de sodio (9M) a 110°C y a una presión 1,2 superior a la atmosférica durante 6 horas. La reacción del proceso hidrotermal se expresa de la forma siguiente:



Al lavar con agua destilada el producto de la reacción, se obtiene una solución básica rica en gel de sílice, denominada como $NaHSiO_3$ a conveniencia de la neutralidad eléctrica de la ecuación química. Los análisis químicos del agua de lavado dan como resultado un contenido promedio de sílice de 0,217g/g de concentrado de clinoptilolita intercambiada con sodio, lo cual concuerda aceptablemente con el valor teórico calculado de forma estequiométrica por la ecuación (4), que es de 0,229 g y representa 94,76 % de rendimiento.

CONCLUSIONES

1. La conjugación de varias metodologías de cálculo de fórmulas cristaloquímicas con los resultados röntgenofásicos y estructurales y del análisis químico, permitieron la caracterización cristaloquímica de las zeolitas estudiadas: clinoptilolita y pseudo-faujasita.
2. A partir de las fórmulas cristaloquímicas determinadas de la roca clinoptilolítica y del producto sólido

del proceso hidrotermal básico, puede formularse la reacción química, que es de gran utilidad para los cálculos estequiométricos y brinda además criterios para el estudio cinético de la reacción.

3. Los resultados obtenidos pueden emplearse para el cálculo del balance de masa y económico en la obtención de zeolitas sintéticas (tipo A, tipo X y Y, entre otras) utilizando rocas zeolitizadas del yacimiento Tasajera.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos el servicio prestado por el laboratorio químico de la Empresa Minero Geológica del Centro, Villa Clara, en la realización de los análisis químicos.

BIBLIOGRAFÍA

- ANPO, M.: Photofunctional Zeolites: Synthesis, Characterization, Photocatalytic Reaction, Nova Science Publishers, Budapest, 2000.
- BULACH, A.G.: Berechnung von Mineralformel, VEB dtsh. Verlach f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970.
- GIROV, G.: Natural Zeolites: Proceedings of the International Meeting on Zeolites, Edited by International Scholars Publications, Sofia, 1997.
- JENKINS, R., D. K. SMITH AND V. E. BUHRKE: A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- O'CONNOR, L.: Zeolites: Industry Trends and Worldwide Markets to 2010, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- QUINTANA PUCHOL, R.: "Metodología de investigación mineralógica de lateritas con alto contenido de minerales arcillosos". Reporte de Investigación del Instituto de Geología y Paleontología, No. 1, 15 pp., ACC, La Habana, 1984.
- Smith, J. V.: Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures: Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates a Related Materials, Springer-Verlag, New York, 1997.