

Síntesis de analcima empleando ceniza de cáscara de arroz como fuente de sílice amorfa reactiva

Daniela Novembre (1) , Domingo Gimeno (2*) , Lucia Marinangeli (1) , Anna Chiara Tangari (1), Gianluigi Rosatelli (1), Michele Ciulla (3), Pietro di Profio (3)

(1) Dipartimento di Scienze, Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, 66013, Chieti (Italia)

(2) Dept. Mineralogía, Petrología i Geología Aplicada, Universitat de Barcelona, 08028, Barcelona (España)

(3) Dipartimento di Farmacia, Università degli Studi “G. D’Annunzio” Chieti-Pescara, I-66100, Chieti, Italia

* corresponding author: d.gimeno.torrente@gmail.es, domingo.gimeno@ub.edu

Palabras Clave: Ceniza de cascara de arroz, Síntesis de analcima, Microscopio electrónico de Barrido (MEB+EDS), Espectroscopía IR y Raman, Métodos de difracción de rayos X. **Key Words:** Rice husk ash, Analcime synthesis, Scanning Electron Microscopy (SEM+EDS), IR and RAMAN Spectroscopy, X-ray diffraction methods.

INTRODUCCIÓN

La analcima (ANA) es la zeolita natural de menor tamaño de poro, y constituye una estructura de tectosilicato bastante más compacta que otras zeolitas, caracterizada por una celda de composición $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$; de hecho, es estructuralmente próxima a otro grupo de tectosilicatos, los feldespatoides, lo que ha creado en el pasado debate relativo a su clasificación. Se considera que el naturalista francés Déodat de Dolomieu fue su descubridor, en las Isole Ciclopee frente a la localidad siciliana de Aci Trezza, donde aparecen en el seno de cuerpos básicos intrusivos subvolcánicos emplazados en sedimentos marinos de baja profundidad, en el conjunto de materiales submarinos actualmente emergidos que se consideran la base del Etna; mientras que Haüy fue el que la denominó (del griego Análkimos, “no fuerte”). Se encuentra en la naturaleza tanto en forma de minerales magmáticos primarios (en general, en rocas volcánicas alcalinas como las de las provincias potásicas del Lazio y Campania en Italia), en forma de minerales secundarios en las mismas rocas (principalmente reemplazando fenocristales de leucita) y también en una amplia variedad de ambientes lacustres salinos alcalinos y ultraalcalinos, donde en principio presenta carácter autigénico que los diferentes autores atribuyen a la diagénesis (temprana o tardía) de sedimentos, con o sin presencia de intercalaciones vítreas volcánicas. Diferentes autores han descrito su formación a partir de arcillas (p.e. kaolinita), geles sílico-sódicos (p.e., asociada a moganita), aunque también existen casos en los que el carácter autigénico sería estrictamente primario (p.e. Do Campo et al., 2007). También es ampliamente conocida su génesis durante las fases iniciales del metamorfismo (burial metamorphism) y en el metamorfismo de fondo oceánico de bajo grado de rocas basálticas. En todo caso, su presencia en la naturaleza suele ir acompañada por otras fases minerales, tanto zeolitas como arcillas, carbonatos, etc., y no suele aparecer en yacimientos monominerálicos explotables; por este motivo, como en muchas de las zeolitas conocidas, desde la segunda mitad del siglo XX se intenta producir sintéticamente en formas lo más puras posibles a partir de diferentes productos naturales de bajo coste (arcillas impuras ricas en sílice, otras zeolitas poliminerálicas, perlita y otras formas de vidrio volcánico, etc.) y residuos industriales (por ejemplo, cenizas volantes producto de la combustión del carbón, vidrio de desecho industrial o urbano, etc.) cuyo empleo representa una ventaja doble, por un lado la economía como materia prima y la eliminación de residuos cuyo manejo y depósito (p.e., en cavidades geológicas) representa un coste marginal (y ambiental) añadido a la actividad industrial en la que son producidas.

La condición necesaria para que la síntesis de una fase artificial tenga sentido es su eventual interés económico. En el caso de la analcima, además de algunas de las propiedades industriales de relativo bajo valor añadido que comparte en un sentido amplio con la mayoría de las zeolitas (propiedades puzolánicas en la confección de cementos hidráulicos; empleo como corrector de suelos; dosificador de elementos químicos, fertilizantes, o productos farmacéuticos en la industria agrícola y ganadera; potencial descontaminador de suelos, en sentido amplio, etc.), se han ido añadiendo gradualmente otros empleos de mayor valor tecnológico y económico, como su empleo en catálisis (p.e. en el procesado – esterificación del ácido levulínico procedente de residuos ligneocelulósicos de la industria agroalimentaria – de bagazo de caña de azúcar, maíz, etc.), filtrado molecular y captura y descontaminación de metales de transición (p.e., Fe, Co, Ni, Cu, Ti y V) en efluentes industriales o mineros contaminados, en nanoelectrónica, cerámicas tecnológicas, y en composites dentales, entre otros.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Este trabajo se ocupa de la síntesis hidrotermal de analcima usando un desecho agroindustrial, ceniza de cáscara de arroz como fuente de silicio amorfa (Novembre et al., 2025). Para esto se parte de la experiencia de síntesis hidrotermal previamente desarrollada por nuestro equipo (Novembre y Gimeno, 2021; en ese caso, a partir de kaolinita).

La cáscara de arroz es un residuo agroindustrial que se genera en grandes cantidades durante la cosecha y tratamiento de este cereal, de modo que en los países que son grandes productores constituye un problema su gestión y almacenamiento. En general, este residuo vegetal (como muchos otros) es sometido a combustión para la obtención de energía en las mismas plantas de procesamiento del arroz, o en sus proximidades, lo que puede reducir hasta en un 80% su volumen total, pero genera un nuevo residuo, la ceniza de la cáscara de arroz, que se caracteriza por presentar elevados contenidos de sílice amorfa reactiva que está siendo empleada en algunos procesos industriales.

En este trabajo de síntesis se han obtenido polvos monominerálicos de analcima empleando la ceniza de cáscara de arroz como reactivo mediante el sistema hidrotermal convencional. Se ha obtenido una mejora del rendimiento del proceso de síntesis tal como estaba el estado del arte, mediante un descenso de la temperatura de la calcinación de la cáscara de arroz, de la temperatura de síntesis, los tiempos de cristalización y de todo el proceso considerado en su integridad.

La ceniza de cáscara de arroz se obtuvo por calcinación a 550 °C (obteniendo un valor del 98,79 % en SiO₂); la temperatura es crítica, ya que para valores superiores comienza la formación de fases cristalinas de la sílice y disminuye la reactividad de la ceniza. Este proceso se realiza normalmente, para el aprovechamiento de la cáscara como biocombustible y la reducción del volumen del residuo. Sucesivamente se procedió mezclando la ceniza en reactores hidrotermales con una solución de NaOH al 8%; separadamente se procedió igualmente con NaAlO₂. Las soluciones silicatada y aluminica obtenidas se mezclaron gradualmente y agitaron hasta su homogeneización. El experimento se desarrolló en el reactor a presión ambiental y 170 ± 0,1 °C durante un total de 77 h. El material pulverulento sintetizado fue muestreado reiteradamente a lo largo del experimento y caracterizado por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB+EDS) y espectroscopia IR y RAMAN. Los parámetros de celda y la cantidad de la fase amorfa residual en el producto de la síntesis fueron caracterizados cuantitativamente mediante el empleo combinado de los métodos Rietveld y de referencia de intensidad de ratio (RIR). El experimento produjo un polvo monomineral de 97,53% a las 12 h, manteniéndose estable ese valor hasta que se interrumpió el experimento a las 77 h.

En resumen, el experimento desarrollado obtuvo con un tiempo de sólo 12 h un sintetizado monocristalino muy estable, con una notable economía en el proceso respecto a los otros métodos publicados, lo que permite entrever una aplicación industrial. Por otra parte, esta síntesis, añadida a la previamente desarrollada (Novembre y Gimeno, 2021, Novembre et al., 2024), puede ayudar a comprender mejor los procesos de síntesis de analcima en algunos ambientes naturales con amplia disponibilidad de sílice y sodio, como algunos lagos hipersalinos.

REFERENCIAS

- Do Campo, M., del Papa, C., Jiménez-Millán, J., Nieto, F. (2007): Clay mineral assemblages and analcime formation in a Palaeogene fluvial-lacustrine sequence (Maíz Gordo Formation, Palaeogen) from northwestern Argentina. *Sediment. Geol.*, **201**, 56–74.
- Novembre, D., Gimeno, D. (2021): Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. *Sci. Rep.*, **11**, 13373. DOI: 10.1038/s41598-021-92862-0.
- , —, Marinangeli, L., Tangiari, A.C., Rosatelli, G.L., Ciulla, M., Di Profio, P. (2024): Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using rice husk. *Molecules*. *Molecules*, **29**, 5596. DOI: 10.3390/molecules29235596.
- , —, —, —, —, —, —, —, (2025): Rice husk as raw material in the synthesis of analcime. *Sci. Rep.*, **15**, 38438. DOI: 10.1038/s41598-025-23349-5.