

Síntesis y estudio de las propiedades estructurales de zeolitas crecidas a partir del sistema $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{A}^*$ ($\text{A}^*=\text{SiO}_2, \text{Al}$) en un medio alcalino ($\text{pH} > 10$)

Synthesis and research of the structural properties of zeolites synthesized from the $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{A}^*$ ($\text{A}^*=\text{SiO}_2, \text{Al}$) system in an alkaline environment ($\text{pH} > 10$)

A. Dussan¹, Otálora B. J. H.², Chica B. R.², Bonilla R. N. C.² y Otálora B. D. M.³.

¹Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia - Bogotá.

²Grupo de Investigación en Ciencia y Tecnología, Docentes Universidad de la Amazonía, Florencia-Caquetá.

³Ingeniería Física, Universidad Nacional de Colombia, Manizales- Caldas.

Fecha de recepción del artículo: 12/04/2012 Fecha de aceptación del artículo: 28/12/2012

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de zeolitas mediante la obtención de un gel compuesto por la mezcla de soluciones alcalinas y aluminosilicatos. La cinética de formación de las zeolitas se estudió a partir de las reacciones A: $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ y B: $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{Al}$. Los valores de concentración empleados en cada una de las soluciones fueron 4.2 g (NaOH), 60-20 ml (H_2O para las soluciones A y B respectivamente), 6.0 g (SiO_2) y 1,7 (Al). Para el gel resultante de la zeolita obtenido al añadir lentamente la disolución B a la A se obtuvo un $\text{pH}=14$. Las zeolitas sintetizadas fueron sometidas a tratamientos térmicos de 120 °C por ciclos de 8 a 10 horas. Las propiedades estructurales junto con la identificación de las fases de crecimiento fueron estudiadas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), variando 2θ en el rango entre 5-60°. A partir de los espectros de XRD se observa un predominio de la fase cristalina en la composición de la zeolita acompañado de una componente amorfa. La presencia de fases de otros minerales, productos de la reacción, es evidenciada en el crecimiento de las muestras. La morfología de la superficie fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de las imágenes de SEM se observa

que algunas regiones de la superficie son gobernadas por granos aislados caracterizadas por valores en el tamaño de grano alrededor de 20 nm.

Palabras claves

Zeolitas, síntesis y estructura de zeolitas, reacciones.

Abstract

In this paper we present the synthesis of Zeolites through the obtaining of a gel composed for the mixture of alkaline and aluminosilicate solutes. We studied the kinetics of the structuration of zeolites taking into account the reactions A: $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{SiO}_2$ and B: $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{Al}$. The values of concentration used on each one of these solutes were 4.2 g (NaOH), 60- 20 ml (H_2O for the solutes A and B respectively), 6.0 g (SiO_2) y 1,7 (Al). For the resulting gel, which was gotten when adding in a slowly way the solute B to the A one, we obtained a Ph equals 14. The synthesized zeolites were under thermic treatments of 120°C per cycles from 8 to 10 hours. The structural properties with the identification of the growing phases were studied through the technic of X- ray diffraction changing 2θ in the interval 5-60°. From the spectrums of XRD we observed a mainly predominance of the

crystal phase in the composition of Zeolita with an amorphous component. The presence of phases coming from other minerals which have been the products of the reaction is reflected in the synthesis of the samples. We studied the morphology of the surface through scanning electron microscopy (SEM). Based on SEM images it is seen that some areas of the surface are led by isolated grains and characterized for values in the size of the grain at about 20 nm.

Keywords

Zeolites, synthesis and structure determination zeolites, reactions in zeolites.

1. Introducción

Son muchas las investigaciones dirigidas al estudio y comprensión de los procesos de crecimiento y cristalización de zeolitas realizados durante los últimos años. [1-3] La sintetización de zeolitas a nivel de laboratorio ha sido descrita tanto a través de procesos hidrotérmicos, como por medio de reactores de uso industrial.

La síntesis de zeolitas se realiza a partir de tres soluciones acuosas: sosa (NaOH), $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ y Na_2SiO_3 . [4] Estas soluciones típicas son transparentes y fluidas; las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Se mezcla el NaOH con el aluminato de sodio. Sin embargo, a medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminato y sosa, muy lentamente se nota que la solución resultante se vuelve turbia; la apariencia es de un líquido gelatinoso y viscoso, el cual es denominado comúnmente como gel.

La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas, que desde la química se denomina una polimerización. La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales

en las soluciones silicato, conducen a diferencias en las estructuras del gel y, por lo tanto, a diferencias mayores en las fases zeolíticas producidas. [5]

Los geles típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio. Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la despolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva.

La formación de los núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita, crece durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados, se forma un gran número de núcleos cristalinos, donde el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas cuantas micras.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, o sea, las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza, y la concentración de los componentes que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables.

Dependiendo de la razón de molaridad inicial $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se predice el tipo de zeolita que se obtiene.

En este trabajo presentamos un estudio de zeolitas sintetizadas a partir de un gel compuesto por la mezcla de soluciones alcalinas y aluminosilicatos a partir de las reacciones A: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ y B: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}$. Las propiedades estructurales junto con la identificación de las fases de crecimiento fueron estudiadas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). La presencia de fases de otros minerales, productos de la reacción, fue evidenciada en el crecimiento de las muestras. La morfología de la superficie fue estudiada por mi-

croscopia electrónica de barrido (SEM). A partir de las imágenes de SEM se observó la presencia de cristales crecidos sobre la superficie y estructuras predominantemente caracterizadas con forma de láminas y fibras en medio de granos esféricos bien definidos.

2. Experimental

Para este trabajo, las zeolitas fueron crecidas a partir del sistema: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{A}^*$ con $\text{A}^* = \text{SiO}_2$, Al en presencia de un medio alcalino ($\text{pH} > 10$). La caracterización de las soluciones estuvo dada por las siguientes especificaciones:

Disolución A (silicato sódico)

4.2 gr de NaOH, 60 mL de H_2O , 6.0 gr de SiO_2

Disolución B. (Silicato de Aluminio)

4.2 gr de NaOH, 20 mL de H_2O , 1.7 gr de Al

El gel fue conseguido al añadir lentamente la disolución B a la A y tuvo como concentración de $\text{pH}=14$. Posteriormente fue sometido a una autoclave entre 100-140 °C bajo una presión de 274 PIS. Luego, el gel fue centrifugado y secado por un periodo de tiempo que varió entre 8 y 10 horas a una temperatura de 120 °C.

Para el estudio de las propiedades estructurales e identificación de las fases presentes en la zeolita se obtuvieron espectros de difracción de rayos X, usando un difractor de haz rasante marca Phillips (goniometer PW 1820) y variando 2θ entre 20° y 60°.

A partir de espectroscopía electrónica de barrido (SEM), en modo ambiental, se obtuvo información del crecimiento de cristales sobre la superficie de la muestra. La zeolita fue molida y pulverizada para luego ser depositada sobre la cápsula dispuesta en el equipo para su medición.

3. Resultados y discusión

En la Figura No. 1 se presenta el espectro de EDAX correspondiente a la zeolita $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$

+ A^* con $\text{A}^* = \text{SiO}_2$, Al, permitiendo un análisis elemental de los átomos que componen la muestra. A partir del análisis elemental de la zeolita, se obtiene que la muestra está constituida por aluminio (Al), silicio (Si), Calcio (Ca), sodio (Na), hidrógeno (H) y oxígeno (O). Los valores cuantitativos reportados del análisis anterior se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores cuantitativos de los componentes de la zeolita, obtenidos a partir de análisis EDAX.

% Elemento	Masa (gr)
O ₂	41.98
Na	13.42
Al	16.13
Si	27.67
Ca	0.49
S	0.32

De la Figura No.1 se puede observar la presencia de azufre, S, en una de las detecciones realizadas por análisis EDAX, lo cual puede estar relacionado con impurezas en la deposición del material. El valor asociado para este elemento es claramente mucho menor que los reportados para los demás elementos constitutivos de la zeolita. (Ver Tabla No. 1)

Teniendo en cuenta los valores obtenidos en la Tabla No. 1, es posible proponer la siguiente fórmula empírica para la asociación de la zeolita:



En donde $n\text{H}_2\text{O}$ sólo significa un número variable de moléculas de agua (H_2O). Esta fórmula quiere decir que, en promedio, a 58 átomos de sodio y 55 átomos de aluminio le corresponden 98 de silicio y 266 de oxígeno. De lo anterior se conoce entonces la composición elemental de la muestra, que en nuestro caso es la Zeolita. Sin embargo, si denotamos que la presencia de S es debida a impurezas en los procesos de fabricación de nuestra zeolita, no

intencionales, podemos reescribir nuestra fórmula de la siguiente manera:

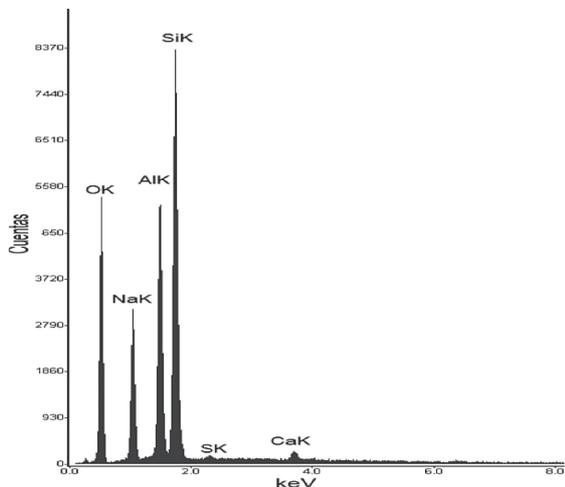


Figura 1. Espectro EDAX de composición de elementos de la zeolita $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{A}^*$ con $\text{A}^* = \text{SiO}_2, \text{Al}$.

Es importante recordar que, si bien las zeolitas se clasifican en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, su correcta clasificación y nomenclatura todavía está en proceso de cambio y refinamiento. Los tipos sintéticos nuevos de zeolitas se suelen designar con una letra o un grupo de letras como: **A, X, Y, L, ZSM**. Así, los tipos X y Y están estructural y topológicamente relacionados con una zeolita mineral y se les menciona a menudo como zeolitas del tipo Faujasita. [5]

Convencionalmente, para obtener una mayor precisión en la clasificación del tipo de zeolita, se utiliza el parámetro R, que es la razón entre el número de átomos de Si (y) y el número de átomos de Al (x) ($\mathbf{R} = \mathbf{y/x}$). Cuando el valor de R varía de 1 a 1.5 se trata de una zeolita X, pero oscila entre 1.5 y 3 en la zeolita Y.

En nuestro caso, el valor de R, teniendo en cuenta la relación empírica obtenida anteriormente, es de $\mathbf{R=1.78}$, lo cual es un indicativo de la presencia, por

ahora en forma preliminar, de una zeolita tipo Y. Sin embargo, recordemos además que los resultados del análisis elemental indicaron que esta zeolita contiene sodio además del aluminio, el silicio y el oxígeno. La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica local que se traduce en centros ácidos. Luego, la capacidad de intercambio iónica será alta. En las faujasitas, como ya se mencionó, en el caso de nuestra zeolita, dichos iones pueden ser Na, K, Ca, etc., los cuales se sitúan en la red de la zeolita.

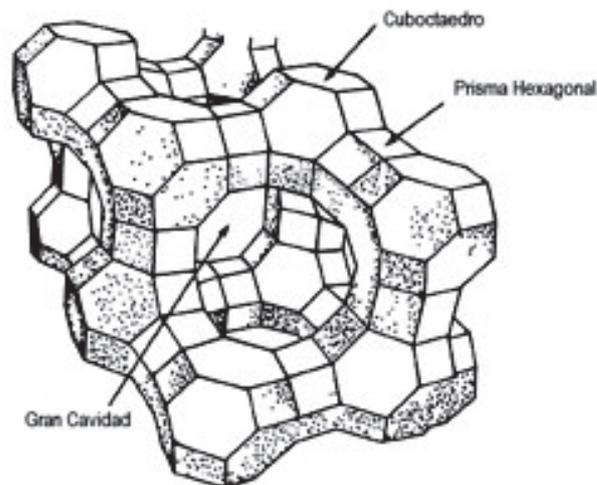


Figura 2. Diagrama esquemático de una estructura tipo Faujasita. [6]

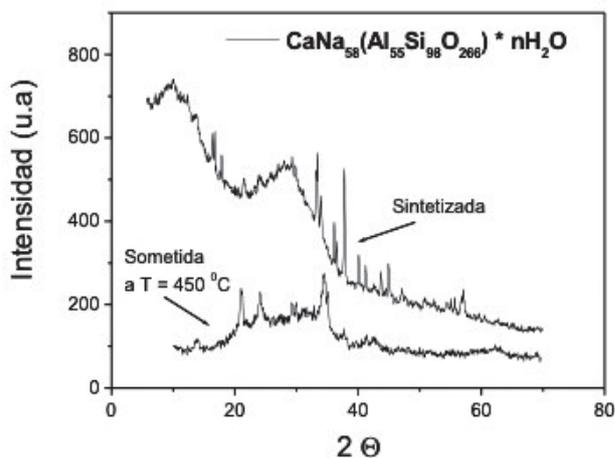


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la Zeolita $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, como fue depositada y posterior a una etapa de recocido a $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

La presencia de Ca, Na, corrobora lo reportado en la Tabla No. 1, obtenido a partir de análisis EDAX. De esta manera, para nuestro caso, la zeolita $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{A}^*$ con $\text{A}^* = \text{SiO}_2$, cuya fórmula empírica fue encontrada como representa, es clasificada como zeolita dentro del grupo de las Faujasitas.

En la Figura No. 3 se muestran los espectros de XRD obtenidos para la zeolita $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, correspondientes a la etapa inicial; esto es como fue depositada y posterior a un tratamiento térmico por 1 hora a $T=450^\circ\text{C}$.

A partir de la Figura No. 3 se puede observar claramente una evolución en los picos de difracción en la región de 2θ , comprendida entre 20 y 40 grados respectivamente. Se observa un desdoblamiento de pico ancho que sobresale en el espectro obtenido inicialmente, cuando fue depositada la zeolita en tres picos característicos y bien definidos asociados a estructuras de zeolitas como Mordenitas y Faujasitas del tipo X y Y. Un número mayor de picos es observado en estructuras de zeolitas MMZ y ZSM-5.

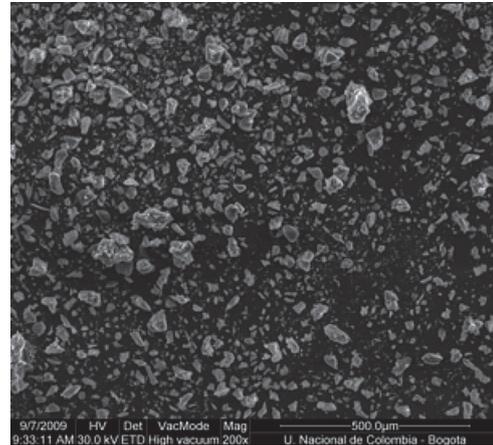
Los espectros de difracción revelan las fases correspondientes al crecimiento característico de las zeolitas. Teniendo en cuenta la evolución de los picos de difracción mostrados en la Figura No. 3, en la etapa posterior al recocido, es posible inferir nucleación y proceso de crecimiento característicos en la superficie a través de la deconvolución, usando la fórmula de Debye-Sherrer. [7]

En la Figura No. 4 se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se presenta a manera de aumento, un proceso de magnificación de las imágenes de la zeolita, tal como fue sintetizada.

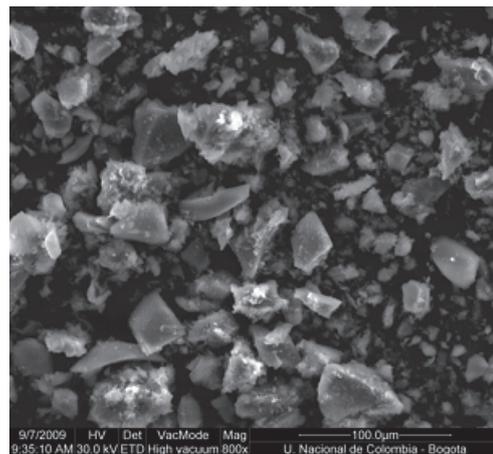
En la Figura No. 4-a) se puede observar de manera general la presencia de gránulos distribuidos uniformemente sobre la superficie del sustrato. Estos granos corresponden a la zeolita sintetizada sin el sometimiento a procesos de recocido. Se observa, a partir de la Figura 4-c) que la forma del grano se asemeja a la presencia de cuboctaedros definidos

con simetrías propias a estructuras de zeolitas tipo Faujasitas.

a)



b)



c)

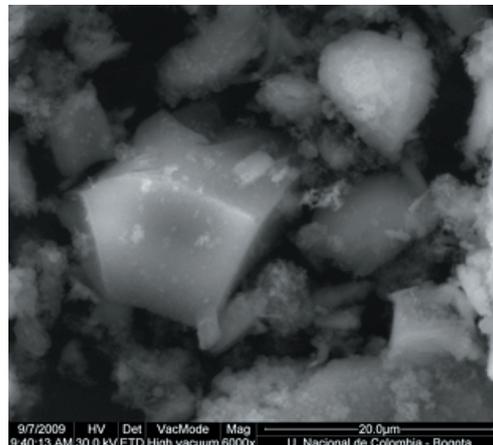


Figura 4. Micrografías SEM de la zeolita $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la etapa inicial como fue depositada. Las imágenes b y c corresponden a una magnificación de a)

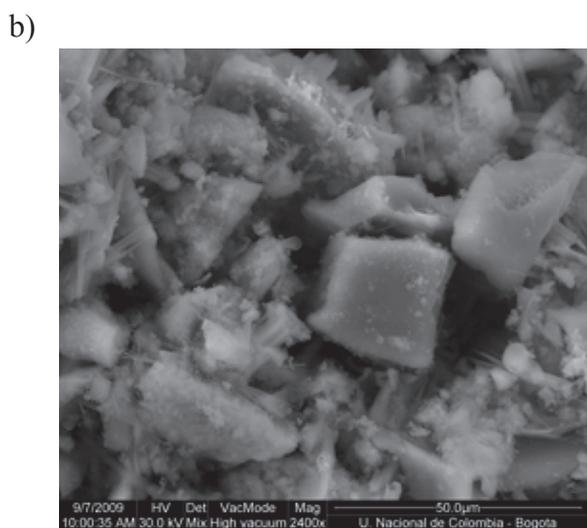
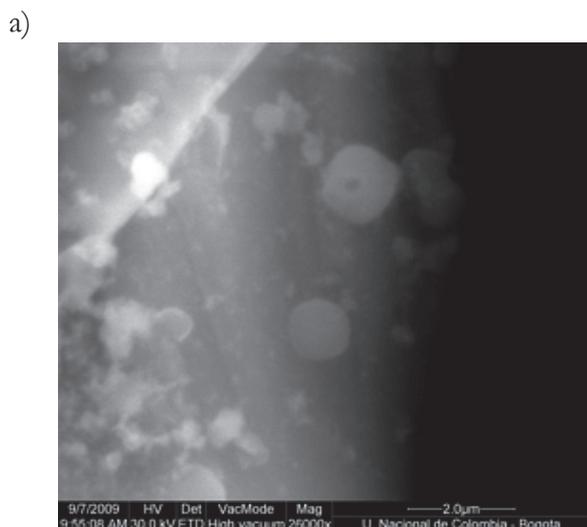


Figura 5. Micrografías SEM de la zeolita $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en la etapa al recocido. Las imágenes a y b corresponden a regiones diferentes en la muestra.

Lo anterior está relacionado con la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos; el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales, usualmente de sólo unas cuantas micras. En nuestro caso, el tamaño de estos cristales se encuentra alrededor de 10 micro-

nes. [8] La presencia de granos de menor tamaño es poco predominante en la muestra.

En la Figura No. 5 se presentan imágenes de SEM de la zeolita después de haber sido sometida a procesos de recocido a $T=450^\circ\text{C}$ por 1 hora. Luego de someter la zeolita al recocido se observa, a partir de la Figura No. 5-b), grandes cadenas que se organizan en una mezcla de láminas y capilares que crecen perpendiculares a la superficie y cuyo tamaño se encuentra alrededor de 5 micras. Una vez formados los pequeños núcleos de zeolita, el crecimiento de los cristales es rápido y con cierto grado de homogeneidad. La presencia de cristales en forma esférica, aglomerados en núcleos de mayor constitución que se observan en la Figura No. 5-a), pueden ser atribuidos al crecimiento de zeolitas tipo P.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis y estudio de la cinética de formación de zeolitas $\text{CaNa}_{58}(\text{Al}_{55}\text{Si}_{98}\text{O}_{266}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a partir de las reacciones A: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ y B: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}$. De los espectros de difracción de rayos X, fue posible evidenciar las fases de crecimiento e identificación de los picos característicos asociados al grupo de zeolitas faujasitas. La presencia de fases de otros minerales, productos de la reacción, es evidenciada en el crecimiento de las muestras.

Una mayor resolución de los picos de difracción del espectro de XRD fue obtenida posteriormente cuando la zeolita fue sometida a procesos de recocido, a $T=450^\circ\text{C}$, por espacio de una hora.

Micrografías de SEM permitieron el estudio de la morfología de la superficie y se observó que algunas regiones son gobernadas por crecimiento de cristales, caracterizados por valores en el tamaño de grano alrededor de 20 micras.

Agradecimientos: Este trabajo fue realizado en colaboración con los grupos de Materiales Nanoes-

estructurados de la Universidad Nacional de Colombia y el grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de la Universidad de la Amazonía.

Referencias

1. Qingyu Guan, Xiaozhen Hu, Deyi Wu, Xiao Shang, Chun Ye, Hainan Kong, *Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash*, Fuel 88 (2009) 1643–1649
2. Jiajun Zheng, Xiwen Zhang, Yan Zhang, Jinghong Ma, Ruifeng Li, Structural effects of hierarchical pores in zeolite composite, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 264–269
3. Carlos A. Rios R., Craig D. Williams, Clive L. Roberts, *A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites*, Fuel 88 (2009) 1403–1416
4. Inada M, Eguchi Y, Enomoto N, Hojo J. *Synthesis of zeolite from coal ashes with different silica–alumina composition*. Fuel 2005; 84:299–304
5. Rayalu S, Meshram SU, Hasan MZ, *Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash*, J Hazard Mater 2000;77:123–31
6. Pedro Bosch, Isaac Schifter, *La zeolita, una piedra que hierve*, D.R. Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V. México, 1988
7. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wesley, Reading, MA, 1978), p. 283
8. Fernandez-Jimenez A, Palomo A. *Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: effect of the activator*. Cem Concr Res 2005; 35:1984–92.