

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA TIPO SODALITA CON CLORURO COMO ANION DE COMPENSACIÓN

F. Ocanto<sup>1\*</sup>, C. Linares<sup>1</sup>, C. Urbina de N.<sup>2</sup>, R. Álvarez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición.

<sup>2</sup> Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Biología, Centro de Microscopía Dr. Mitsuo Ogura

\*Autor de correspondencia: ocanof@uc.edu.ve

### RESUMEN

Se estudió la influencia de la concentración de NaOH en la síntesis de la clorosodalita. La síntesis se realizó utilizando la zeolita X como fuente de aluminio y silicio, a 80°C y presión autógena por 40 h. La caracterización del sólido obtenido a una concentración 3M en NaOH por las técnicas de IR y DRX, indicaron la presencia de una mezcla de zeolita X y clorosodalita. Los estudios de MEB permitieron observar la zeolita clorosodalita alrededor de los cristales característicos de la zeolita X y también se observaron cristales “aislados” de la misma zeolita. Para las otras concentraciones de NaOH estudiadas (8 y 16M) se obtuvo una total transformación de la zeolita X a clorosodalita, observándose una mejor definición de los microcristales los cuales se encuentran dispuestos en forma maclada. Los resultados de EDX, determinaron la presencia de cloro en los sólidos sintetizados lo que confirmó la obtención de la clorosodalita. Los análisis de área superficial realizados a los sólidos obtenidos proporcionaron evidencia adicional sobre la síntesis de la clorosodalita, debido a que los valores obtenidos, para los sólidos sintetizados, a 8 y 16M fue en promedio de 17 m<sup>2</sup>/g, los cuales son muy inferiores al obtenido para la zeolita X (650 m<sup>2</sup>/g). Esta diferencia es debida al bloqueo de los poros de la clorosodalita por los aniones de compensación presentes en su estructura. Los resultados nos permiten concluir que es posible la obtención de clorosodalita a concentraciones superiores de 3M en NaOH.

**Palabras claves:** Zeolitas, cancrinita clorosodalita, basicidad, síntesis.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SODALITE WITH CHLORIDE AS COMPENSATION ANION

### SUMMARY

The influence of the concentration of NaOH in the synthesis of the chlorosodalite was studied. The synthesis was carried out using zeolite X as source of aluminum and silicon, to 80°C and autogenous pressure for 40 h. The characterization of solid obtained to a 3M concentration in NaOH by the techniques FT-IR and XRD, indicated the presence of a mixture of chlorosodalite and zeolite X. SEM studies allow observing the chlorosodalite zeolite around characteristic crystals of zeolite X as well as “isolated” crystals of the same zeolite. For the other concentrations of studied NaOH (8 and 16M) a total transformation of zeolite X to chlorosodalite, was observed a better definition of the microcrystals in a twin arranged. The EDX results, determined the chlorine presence in synthesized solids what confirm the obtaining of chlorosodalite. Superficial area result provided an additional evidence about the synthesis of the chlorosodalite, because the values obtained for 8 and 16M were of 17 m<sup>2</sup>/g in average, which are very inferior to those obtained for zeolite X (650 m<sup>2</sup>/g), this difference can be due to the blockage of pores of the chlorosodalite by the compensation anions of its structure. These results allow concluding that it is possible to obtain chlorosodalite to concentration higher than 3M in NaOH.

**Keywords:** Zeolites, cancrinite, chlorosodalite, basicity, synthesis

### INTRODUCCION

Las zeolitas tipo cancrinita y sodalita presentan una relación Si/Al = 1, siendo unas de las pocas que presentan aniones de compensación en su estructura; por lo que no es extraño que la sodalita pueda ser sintetizada bajo condiciones similares a la cancrinita. La formación de

una estructura en preferencia a la otra generalmente resulta, entre otros factores, de la simetría, la carga del anión y la basicidad del medio. Aniones con triple eje de rotación como el nitrato y el carbonato generalmente propician la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que iones monoatómicos como el

cloruro y aniones con baja simetría como el caso del nitrito generan la estructura octaédrica de la sodalita. Un factor adicional es que los aniones divalentes propician la formación de la cancrinita, posiblemente debido a la fuerte interacción con los cationes produciendo aglomerado de iones con triple simetría, lo cual favorece la formación de la estructura hexagonal [1]. La concentración de NaOH en el gel de reacción es también un factor importante en la síntesis de estos sólidos. Altas concentraciones de base (16M), producen preferentemente la sodalita; mientras que concentraciones medias de NaOH, conducen a la formación de cancrinita.

La zeolita tipo sodalita puede ser descrita por la fórmula general  $M_8[ABO_4]_6X_2$ , donde M es un catión monovalente, como  $Na^+$ ,  $Li^+$  y  $Ag^+$  [1]. A y B son especies capaces de formar tetraedros (Al y Si) y X puede ser una variedad de aniones mono y divalentes. La estructura está basada en una caja octaédrica truncada formada por la unión de átomos de Si y Al enlazada tridimensionalmente [2]. El acceso y la salida a estas cajas es controlado por anillos de seis miembros formado por tetraedros de Al y Si, de manera que, aunque átomos y moléculas pequeñas, como el agua, pueden atravesarlos por una lenta difusión activada, los aniones son atrapados fuertemente en la estructura una vez que ingresan a ella. Estos anillos de seis miembros están unidos siguiendo la secuencia ABCABC....ABC, como lo muestra la Fig. 1.

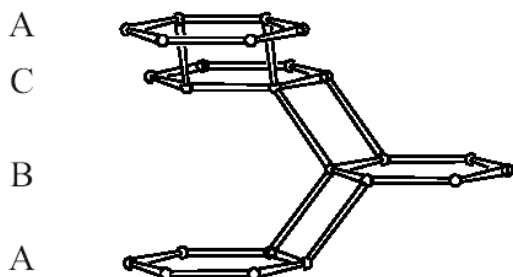


Fig. 1. Secuencia ABC-ABC de la Sodalita

La sodalita más conocida y caracterizada es aquella donde el anión monovalente está en el centro de la caja

$\beta$  y coordinado a iones sodio, formando aglomerados tetraédricos  $M_4X$  en la caja  $\beta$ . La sodalita natural con cloruro, cristaliza en el sistema cúbico,  $a_0 = 8,87 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $P\bar{4}3n$ , con una composición de la celda unidad de  $[NaAlSiAlO_4]_6 2NaCl$ ; en la cual los ocho sodios son estructuralmente equivalentes y el cloruro está en el centro del octaedro truncado.

Debido al descubrimiento de propiedades óptica electrónica [3, 4] en la clorosodalita natural, se intentaron fabricar dispositivos con este tipo de material. Las aplicaciones industriales de la clorosodalita natural, estaban limitadas por el almacenamiento de la materia prima, las impurezas presentes en el material y alto costo de extracción entre otras [5]. Bajo estos argumentos, las condiciones de síntesis de la clorosodalita fueron estudiadas, especialmente aquellas relacionadas con la basicidad del medio.

### METODOLOGÍA

La metodología utilizada para la síntesis de los sólidos de interés fue la reportada por Linares y col. [6]. La zeolita X, previamente caracterizada (relación Si/Al = 1,3) se utilizó como fuente de silicio y aluminio. Esta zeolita fue finamente pulverizada; luego se prepararon soluciones a concentraciones diferentes de NaOH (3, 8 y 16M), y en el mismo envase, se mezcló con 1,5 gramos de cloruro de sodio. Posteriormente, un gramo de la zeolita X fue impregnada con 10 mL. de las soluciones previamente preparadas. Los envases de Teflón se colocaron en estufa por 40 horas a 80°C sin agitación. Transcurrido el tiempo de reacción, los sólidos obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada hasta  $pH \approx 7$ , y secados a 80°C por 18 horas. Los sólidos sintetizados a las 3 concentraciones de NaOH se denotaron como Cl<sub>1</sub> (3M), Cl<sub>2</sub> (8M) y Cl<sub>3</sub> (16M) respectivamente.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR-TF), área superficial BET, microscopía electrónica de barrido

(MEB) y análisis elemental por EDX. Los estudios de DRX fueron realizados en un difractor SIEMENS (D500S), operado bajo las siguientes condiciones: radiación de cobre  $\text{CuK}(\alpha)$  1,542 Å, velocidad del goniómetro de 2 $\theta$ /min, e intervalo de trabajo entre 5° y 80° (2 $\theta$ ). Las medidas de fisisorción se realizaron en un equipo Beckman Coulter SA 3100, usando BET como método de análisis, el cual utiliza nitrógeno como gas absorbente. Para desalojar cualquier especie adsorbida, los sólidos fueron sometidos a un tratamiento previo. La presencia de grupos funcionales fue determinada por IR-TF, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Pelkin Elmer (410) con transformada de Fourier. La muestra se corrieron entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ . Los análisis químicos se realizaron usando la señal de RX característicos con un detector dispersivo de energía (EDX) acoplado a una microsonda de electrones; trabajando con un voltaje acelerador de 20 kV. La morfología de los sólidos obtenidos se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de 20 kV de aceleración.

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los sólidos sintetizados fueron estudiados por la técnica de IR con el propósito de seguir la transformación de la zeolita X al sólido de interés sodalita. La zeolita sodalita puede ser identificada eficientemente por espectroscopía de IR, debido a que presenta bandas características las cuales son únicas para esta zeolita. La figura 2, muestra los espectros IR de los sólidos sintetizados a las diferentes concentraciones de NaOH. En estos espectros se pudo determinar que para una concentración de NaOH de 3M se observó poca transformación de la zeolita X de partida al sólido de interés clorosodalita ya que al comparar los espectros de IR de la zeolita X y el sólido denotado como  $\text{Cl}_1$ , se observan muy pocas diferencias entre ellos. Lo que refuerza que no hubo transformación es que en ambos espectros está presente una banda a 560  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica de la zeolita X. Flanigen [7] indica que la diferencia fundamental entre los espectros

IR de la zeolita X y la sodalita, es la ausencia en esta última de la banda a 560  $\text{cm}^{-1}$ , así como la forma y la complejidad de las bandas comprendidas entre 400-500  $\text{cm}^{-1}$  y el estiramiento simétrico en la región de 650-800  $\text{cm}^{-1}$  observada en la sodalita. Para las otras concentraciones estudiadas 8 y 16M, se aprecian las bandas características de este sólido. Cabe destacar que las bandas que caracterizan a este tipo de sólido pueden diferir, dependiendo de las condiciones del método de síntesis empleado [8,9].

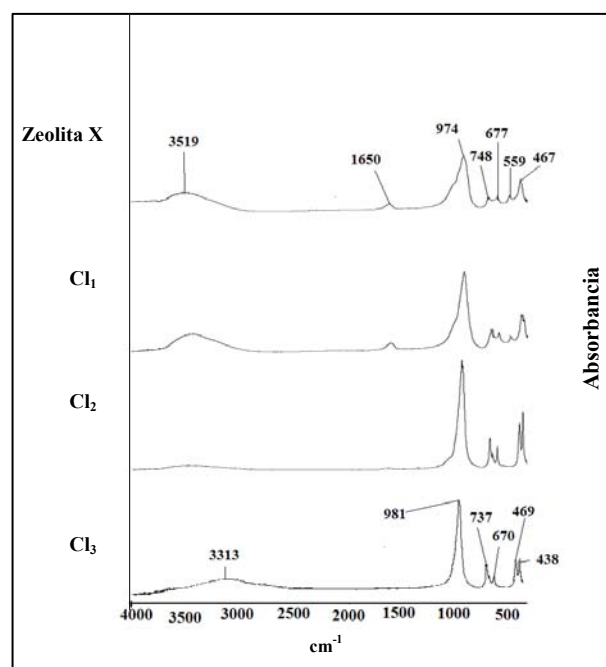


Figura 2. Transformación de la zeolita X al sólido de interés a diferentes concentraciones de NaOH.  $\text{Cl}_1$  (3M),  $\text{Cl}_2$  (8M) y  $\text{Cl}_3$  (16M)

Es importante resaltar que en esta zeolita también se observa una banda en la región de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la oclusión de moléculas de agua en el interior de las zeolitas [10], dicha banda se presenta solamente a una concentración de NaOH de 3M, sin embargo existe una diferencia notable a las concentraciones de 8 y 16M de NaOH, ya que esta banda desaparece totalmente. Este resultado puede atribuirse a una transformación incompleta a clorosodalita, quedando restos de zeolita X, resultado que fue verificado por DRX y área superficial específica. La ausencia de esta banda a

concentraciones de 8 y 16M, puede indicar una mejor formación y obtención de la clorosodalita. Weller [1] encontró que dependiendo del tipo de anión que se utilice se puede sintetizar la cancrinita ó la sodalita; así el cloruro, por ser un anión monoatómico, dirige la formación de sodalita. La formación de sodalita se debe a la presencia de los iones cloruro e hidróxido de sodio los cuales generan la formación de la sodalita.

Para complementar los estudios realizados por IR-TF, se empleó la técnica de DRX. Como puede observarse en la Figura 3, a una concentración 3M de NaOH existe poca transformación de la zeolita X al sólido de interés, ya que en el difractograma correspondiente, se puede notar una mezcla de zeolita X con hidroxisodalita debido a la baja concentración de NaOH, la cual no fue lo suficientemente elevada para disgregar los enlaces Al-O y Si-O, y formar la zeolita deseada [3].

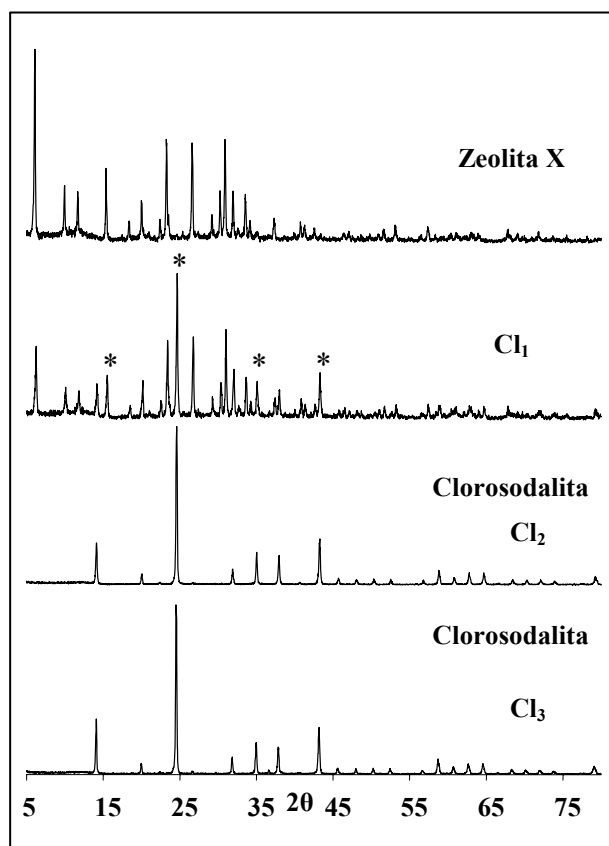


Figura 3. Transformación de la zeolita X al sólido de interés seguida por DRX. Para el sólido Cl<sub>1</sub>, los asteriscos representan picos de clorosodalita el resto de los picos corresponden a zeolita X.

Al aumentar la concentración de NaOH, se observa la transformación total de la zeolita X a clorosodalita, ocurriendo en este caso una disolución completa de los enlaces antes mencionada.

Barrer y col [11], trabajando con caolinita, en presencia de hidróxido de sodio y usando aniones como: nitrato, molibdato o cromato de sodio a 100 °C obtuvieron la formación de cancrinita, siendo el más activo el nitrato, mientras aniones como bromuro o cloruro conllevaron a la formación de sodalita, lo cual refleja que el material de partida (caolinita o zeolita X) sólo actúa como fuente de silicio y aluminio, y el anión utilizado es el que asegura la formación de la sodalita o la cancrinita.

La presencia de todos estos aniones tiende a acelerar la síntesis por acción del efecto director, donde la sal se asocia a las especies de aniones de aluminosilicatos en solución. Estos complejos pueden ser los precursores para la nucleación y crecimiento del cristal de cancrinita para el caso de nitrato, y de sodalita, en el caso del ión cloruro.

Mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) se pudo determinar la morfología y el tamaño promedio de los cristales bajo las condiciones de síntesis antes descritas, a fin de corroborar los resultados obtenidos por las técnicas de espectroscopía de IR y DRX. La figura 4, es la micrografía correspondiente a la zeolita X de partida. En ella se observa la formación de aglomerados cristalinos de forma regular, con un tamaño promedio de  $2,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

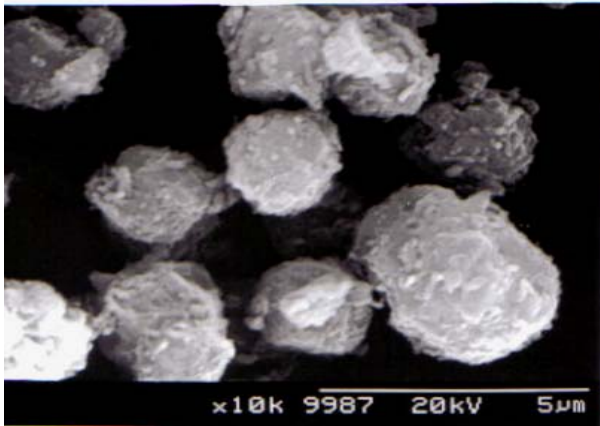


Fig. 4. Micrografía de la zeolita X de partida, donde se puede apreciar una morfología regular de aglomerados cristalinos.

En cuanto a las micrografías del sólido obtenido a una concentración 3M en NaOH, se pudo observar la presencia de una mezcla de zeolita X y clorosodalita, esta última se observa alrededor de los cristales característicos de la zeolita X de partida. Comparando las figuras 5 y 6 con la figura 4 se observa el cambio del tamaño de granos, esto puede ser atribuido a la transformación parcial de la zeolita X a clorosodalita. En la zeolita X el tamaño de grano es muy pequeño, de tal manera que en esta muestra sólo fue posible observar aglomerados policristalinos. Para la muestra sintetizada a 100% en cloruro, se observan cristales “aislados” como los indicados por flechas (Fig. 6). Se determinó un tamaño de aglomerados entre 2-5  $\mu\text{m}$  y de cristales “aislados” de 0,5  $\mu\text{m}$  (500 nm).

Para las otras concentraciones se obtuvo una total transformación de la zeolita X a la clorosodalita. Las figuras 7 y 8 muestran la morfología del sólido sintetizado a 16M. El tamaño promedio de los cristales obtenido para esta concentración fue de  $1,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos por MEB para todas estas concentraciones de NaOH, ratifican lo arrojado por las técnicas de DRX e IR antes descritas.



Figura 5. Micrografía del sólido obtenido a una concentración de NaOH de 3M.

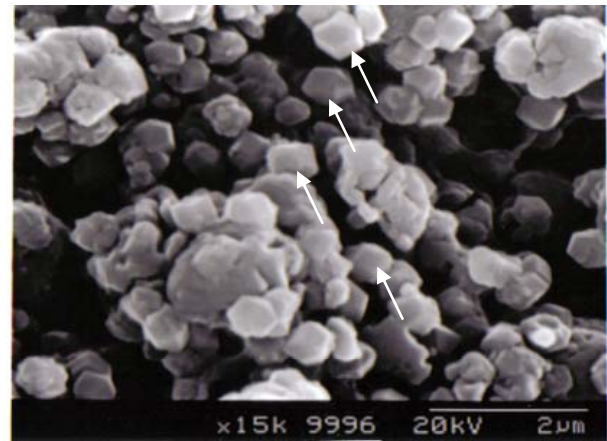


Figura 6 Micrografía del sólido obtenido a una concentración de NaOH de 3M.

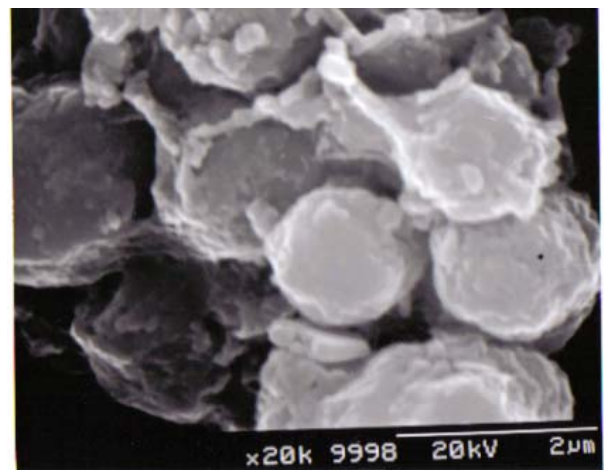


Fig. 7. Micrografía de la síntesis del sólido obtenido a una concentración de NaOH de 16M.

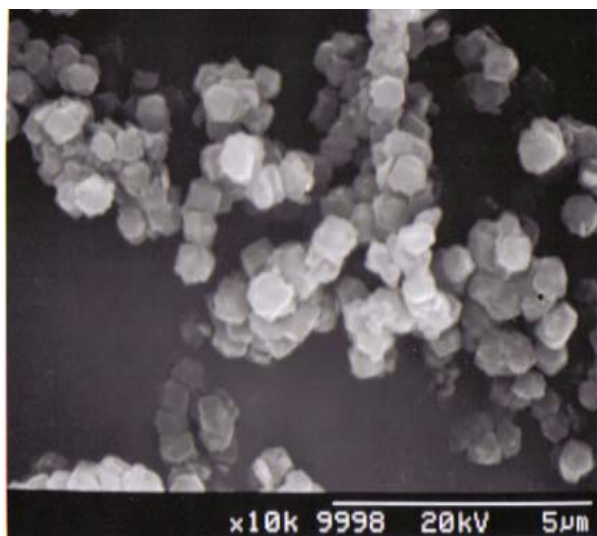


Fig. 8. Micrografía de la síntesis del sólido obtenido a una concentración de NaOH de 16M.

Por otra parte, los resultados de EDX, determinaron la presencia de cloro en la muestra, lo que confirma que efectivamente que el sólido sintetizado es clorosodalita (Fig. 9).

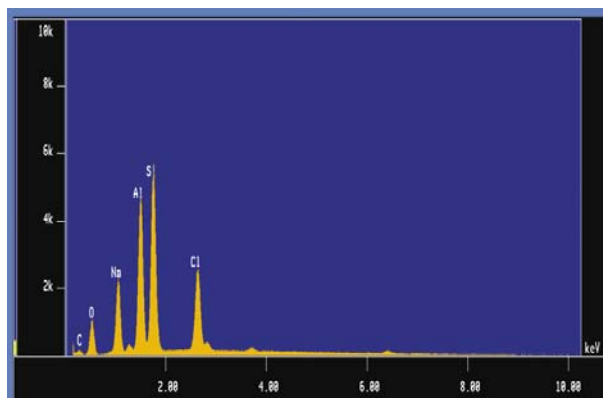


Fig. 9. Espectro de EDX para el sólido sintetizado con 3M de NaOH

Los resultados obtenidos usando la técnica de área superficial de los sólidos sintetizados arrojan valores bajos  $\approx 17 \text{ m}^2/\text{g}$ . (Tabla 1) este resultado es debido al taponamiento de los poros que ejercen los aniones en el interior de la zeolita [11]. Esta técnica es útil ya que por medio de ella se puede distinguir la zeolita X y la zeolita clorosodalita, ya que sus áreas son diferentes [12].

En nuestro caso la zeolita X presentó un área superficial de  $631 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que los sólidos de interés presentan valores promedio de  $17 \text{ m}^2/\text{g}$  para la concentración de 8 y

16M a excepción del sólido sintetizado a 3M en NaOH para la cual el valor obtenido es intermedio debido a la transformación parcial de la zeolita X a clorosodalita.

Tabla.1. Área superficial obtenidas para los sólidos sintetizados.

| Sólido    | Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|-----------|--|
| $Cl_1$    | 395  |
| $Cl_2$    | 17   |
| $Cl_3$    | 18   |
| Zeolita X | 631  |

Utilizando estos datos es posible verificar la presencia o ausencia de la zeolita X. Para todas las zeolitas sintetizadas, la transformación de zeolita X a clorosodalita fue completa a excepción de la muestra 3M, donde el área superficial fue de  $395 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que confirma lo discutido por las otras técnicas, que para esta síntesis se observó una mezcla de zeolita X e hidroxisodalita. En la tabla 1 se puede observar, que a medida que aumenta la concentración de NaOH, disminuye, en general y de forma progresiva, el área superficial del sólido sintetizado, lo cual indica la transformación de la zeolita X a sodalita. También se puede observar que los valores más bajos corresponde a 16M en NaOH, este resultado, y lo observado por las otras técnicas discutidas anteriormente, nos permite concluir que los sólidos obtenidos a 16M presentan una mayor cristalinidad que los sintetizados a concentraciones más diluidas de NaOH.

## CONCLUSIONES

A una concentración 3M en NaOH se obtuvo una mezcla de clorosodalita y zeolita X; sin embargo para concentraciones de 8 y 16M de la base la transformación es total.

La concentración de NaOH, es un factor primordial en la síntesis, ya que a medida que se aumenta la concentración de la misma en el medio se ve favorecida la transformación hacia la clorosodalita.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al CDCH de la Universidad de Carabobo por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 2385-2004, al FONACIT, por el financiamiento otorgado bajo el proyecto: F-2001000774 y al Centro de Microscopía Electrónica Dr. Mitsuo Ogura Facultad de Ciencias, UCV. Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis. Proyecto Lab. 2001001442 por la realización de los análisis.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Weller M. (2000) "Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 4227-4240.
- [2] Barrer, R.; Cole, J. (1970) "Chemistry of soil Minerals. Part VI. Synthesis, Properties, and Crystal Structure of Salt-filled Cancrinites". *J. Chem. Soc. (A)*. pp. 1516-1523.
- [3] Faughnam, B.; Gorog, J.; Heyman, M.; Shidlovsky, J. (1973) "*Cathodocromic Materials and Applications*". IEEE. Vol. 61. Pp. 927-941.
- [4] Todd, L.; Starkey, C. (1977) "High brightness high resolution projection CCTR". *International Electronic Devices Meetings*, IEEE, New York. pp. 80A-80D
- [5] U.S Patent 4.490.286, (1984)
- [6] Linares C, Madriz S, Goldwasser M. and Urbina de Navarro C. (2001) "A novel method for the synthesis of cancrinite type zeolites" *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol.135, pp. 331-339.
- [7] Flanigen, E.; Khatami, H.; Syzmansky, H. (1971) "Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks", *Adv. Chem. Series*. Vol. 101. pp. 201.
- [8] Barnes M, Addai-Messan J. and Gerson A. (1999) "A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixture and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 31, pp. 303-319.
- [9] Stein A, Ozin G, Macdonald P, Stucky G. and Jelinek R. M (1992) "Silver, Sodium Halosodalites: Class A Sodalites". *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 114, No. 13, pp. 5171-5186
- [10] Hackbarth K, Fechtelkord T, Stief F. and Bulh. J. (1999) "Synthesis and crystal structure of carbonate cancrinite  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$  grown under low-temperature hydrothermal conditions". *Microporous and Mesoporous Mater.* Vol. 30, pp. 347-358.
- [11] Barrer R, Cole J. and Villiger H. (1970) "Chemistry of soil Minerals. Part VII. Synthesis, Properties, and Crystal Structure of Salt-filled Cancrinites". *J. Chem. Soc. (A)*. pp. 1523-1531.
- [12] Barnes M, Addai-Messan J. and Gerson A. (1999) "The mechanism of the sodalite to cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 31, pp. 287-302.