

Cristalización de Zeolitas de Baja Relación Si/Al obtenidas con Relaciones Variables de SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ y H₂O/SiO₂

N. Herrera^{a*}, N. Ortega^a, C. Urbina de Navarro^a, M. Matjushin^b, M. J. Pérez-Scott^b

^aUniversidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Mitsuo Ogura”. Caracas, Venezuela.

^bUniversidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, Venezuela.

*Corresponding author, E-mail: nsherreq@gmail.com.

Recibido: 12-01-2022 Aceptado: 17-02-2022

Publicado: 31-03-2022

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron varias series de zeolitas del tipo A, a fin de usarlas como sustitutos de fosfatos en la formulación de detergentes. Las mismas se prepararon a partir de un silicato de sodio nacional, variando algunos parámetros de síntesis, tales como el tiempo de cristalización y las relaciones molares Na₂O/SiO₂ (0,8-1,6), SiO₂/Al₂O₃ (1-3) y H₂O/SiO₂, para estudiar la influencia de estos parámetros en el tamaño, forma y la fase obtenida; para ello, los productos de síntesis se caracterizaron mediante DRX, determinación de las áreas superficiales y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Palabras claves: zeolitas, cristalización, caracterización, morfología, microscopía electrónica.

Crystallization of Zeolites with Low Si/Al Ratio obtained by Variable Ratios of SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/SiO₂ and H₂O/SiO₂

ABSTRACT

In the present work, several series of type A zeolites were synthesized in order to use them as substitutes for phosphates in the formulation of detergents. They were prepared from a national sodium silicate by varying some synthesis parameters such as crystallization time and molar ratios Na₂O/SiO₂ (0.8-1.6), SiO₂/Al₂O₃ (1-3) and H₂O/SiO₂, to study the influence of these parameters on the size, shape and phase obtained, for which the synthesis products were characterized by XRD, determination of surface areas and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: zeolites, crystallization, characterization, morphology, electron microscopy.

INTRODUCCIÓN

Las Zeolitas son aluminosilicatos que generan una estructura cristalina conformada por la combinación de tetraedros del tipo TO₄ de aluminio y silicio, los cuales, al enlazarse a través de sus átomos de oxígeno, forman canales o cavidades que generalmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes de compensación. Las zeolitas son clasificadas como sólidos microporosos, definidos por la IUPAC, como sólidos que poseen poros menores a 20 Å. Sin embargo, han sido clasificadas por su tamaño de poro en tres grupos: zeolita de poro grande (6Å < θ < 9Å), zeolita de poro mediano (5Å < θ < 6Å) y zeolita de poro pequeño (3Å < θ < 5Å) [1]. El diámetro de poro y la relación Si/Al determinan las posibles

aplicaciones de las zeolitas, pudiendo ser utilizadas, por ejemplo, como adsorbentes, intercambiadores iónicos y como catalizadores, en numerosos procesos industriales de refinación. La zeolita tipo A presenta una relación Si/Al de 1, por lo que se le considera entre las de baja relación Si/Al; pertenece al sistema cúbico, con la siguiente fórmula de la celda unitaria: Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.27H₂O; y está conformada por dos tipos de poliedros: un cubo simple (D4R), C4-C4 y un octaedro truncado formado por 24 tetraedros, denominado también “caja β” o “caja sodalita”. Estos dos poliedros acoplados integran la estructura característica de la zeolita tipo A, la cual encierra la denominada “supercaja α”, que le otorga un diámetro interno de 11,4 Å y una abertura de poro de

4.2 Å, en la Figura 1 se presenta un modelo de la estructura cristalina [1]. Debido a las excelentes propiedades como intercambiadores iónicos de las zeolitas del tipo A, éstas han sido utilizadas como sustitutos de los fosfatos en detergentes siendo el objetivo principal del presente trabajo la preparación de zeolitas A para este uso [1-5].

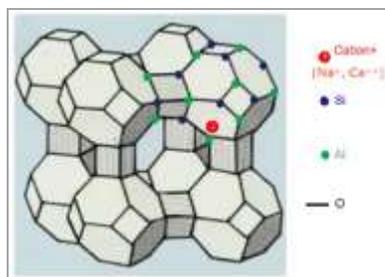


Fig. 1. Estructura de la zeolita A

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo se sintetizaron varias series de zeolitas del tipo A, a fin de usarlas como sustitutos de fosfatos en la formulación de detergentes, por lo que, para el uso que se pretende dar a este material, fue fundamental estudiar la influencia sobre el tamaño, forma y la fase obtenida de los parámetros de síntesis, tales como las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,8-1,6), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1-3), $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y el tiempo de cristalización. Se utilizó una fuente nacional de silicio y una fuente de aluminio comercial, empleando el método Sol-Gel [6,7].

Se realizaron estudios de difracción de Rayos X (DRX), a fin de identificar las fases cristalinas que pudieron haberse formado durante las síntesis realizadas. Los patrones de difracción se tomaron entre (2θ : 5° y 50°); el porcentaje de cristalinidad de cada sólido se calculó comparando la sumatoria de las intensidades de sus picos ubicados entre (2θ : 15° y 35°), con la sumatoria de las intensidades de los picos ubicados entre (2θ : 15° y 35°) de la muestra más cristalina de cada serie. Se determinaron las áreas superficiales a través de la adsorción física de gases por método gravimétrico usando una termobalanza y $\text{N}_2(\text{l})$ como adsorbato. La morfología se observó a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con analizador del tipo dispersivo de energía (EDX).

Síntesis de las zeolitas

Se utilizaron los siguientes reactantes: silicato de sodio nacional (Glasven), aluminato de sodio INC Pharmaceuticals, hidróxido de sodio (98%) en pellets (BDH Chemical Ltd) y agua bidestilada variándose los siguientes parámetros de síntesis: tiempo de cristalización y las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0,8-1,6), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1-3) y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (30-150) [3]. En la figura 2 se muestra el esquema empleado para la preparación de las zeolitas.



Fig. 2. Procedimiento empleado para la síntesis de las zeolitas A.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la serie de zeolitas obtenidas con una relación $H_2O/SiO_2 = 72$, $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ y variando la relación Na_2O/SiO_2 (0,8-1,6) parámetro éste de interés ya que la misma representa la alcalinidad del medio de síntesis necesario para la reacción y tiene una influencia importante en la característica de la fase obtenida, los análisis de MEB mostraron resultados como los que se observan en la Figura 3. La Fig. 3a corresponde al sólido sintetizado con la relación ($Na/Si = 0,8$), se observan cubos de tamaños variables entre (3-15) μm de bordes

rectos, así como la presencia de cristales maclados. En la Fig. 3e se muestra el sólido obtenido para la relación ($Na/Si = 1,6$), se observan cubos bien definidos de 1-7 μm , así como la presencia de algunos agregados formados por láminas en forma de ovollo, los cuales se asocian a la formación de la fase hidroxisodalita (señalada por la flecha) la cual ha sido reportada por otros autores [8,9]. Se observó una disminución en el tamaño promedio del material zeolítico a medida que se aumenta la relación Na_2O/SiO_2 .

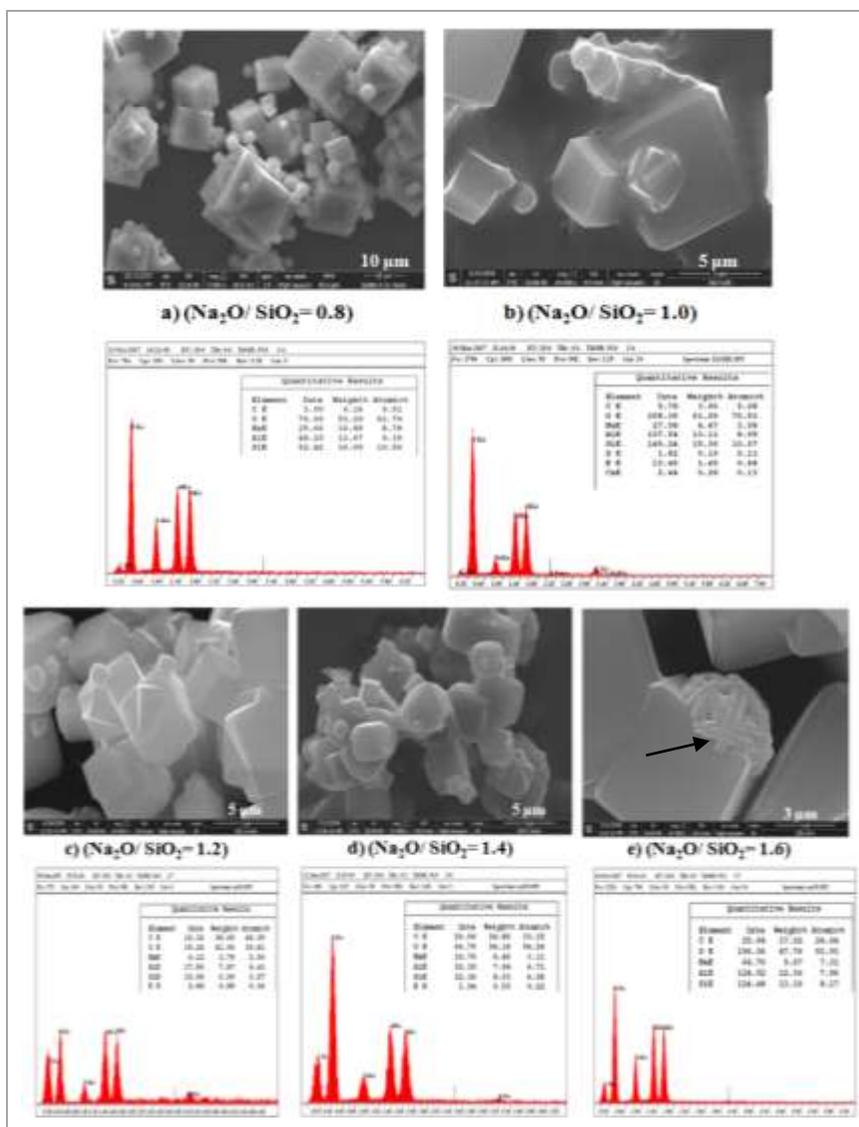


Fig. 3. Imagen MEB de la serie sintetizada con diferentes relaciones Na_2O/SiO_2 y sus correspondientes análisis EDX.

La Figura 4 muestra el gráfico correspondiente a la cinética de cristalización para esta serie, en ella se muestra claramente que al aumentar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ disminuye el tiempo de cristalización, lo cual se atribuye al efecto mineralizador de los grupos OH^- que favorece la formación del gel en concordancia con lo reportado por

otros autores [10,11], es interesante hacer notar que el tiempo de cristalización disminuye pero también el tamaño promedio de los cristales lo cual es indicio de la formación más rápida de muchos núcleos cristalinos para la formación rápida del material zeolítico [12].

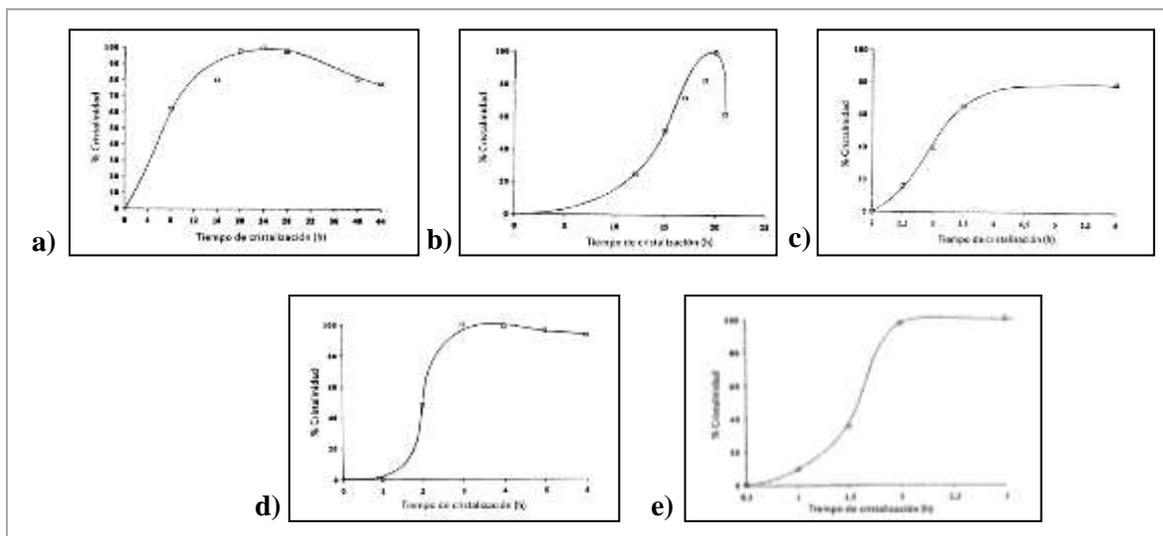


Fig. 4. Cinética de cristalización de la serie sintetizada con diferentes relaciones $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.
a) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,8$; b) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,0$; c) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,2$; d) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4$ y e) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,6$.

Para los sólidos sintetizados variando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1-3) manteniendo la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 72$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4$, se muestran imágenes en la Figura 5. La Fig. 5a corresponde a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, la misma permite ver la presencia de una gran cantidad de cristales de forma cúbica de bordes biselados y redondeados con una distribución de tamaños comprendida entre (1–8) μm , se encontró el mismo rango de tamaño para el sólido sintetizado con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ en los cuales es posible observar cristales de diversos tamaños, de morfología cúbica de bordes biselados y redondeados y algunos cristales maclados, mostrados en la Fig. 5b. Una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ generó un material muy pequeño, Fig. 5c, cuyo tamaño está por debajo de 0,3 μm (300 nm) y en la misma es posible ver pequeñísimos cubos. El análisis mediante DRX evidencia la formación de zeolita tipo A como fase

única para las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ y 2. Para el sólido sintetizado con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ el patrón de DRX, mostrado en la Fig. 6c, no permitió identificar la fase obtenida y su forma podría estar en concordancia con el tamaño muy pequeño del material. En la figura 6 se muestran los patrones de DRX para una zeolita tipo A comercial tomada como patrón y la zeolita tipo A sintetizada con la relación Si/Al igual a 1, el patrón de difracción de DRX de esta última, indica la alta cristalinidad del material obtenido. Así mismo, el análisis elemental efectuado mediante EDX reporta una relación atómica Si/Al alrededor de 1 para los sólidos obtenidos a partir de una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ o 2, lo cual es esperado para la zeolita A, mientras que para el sólido correspondiente a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ el % atómico en promedio está cerca de 2,5, muy alejado para este tipo de sólido.

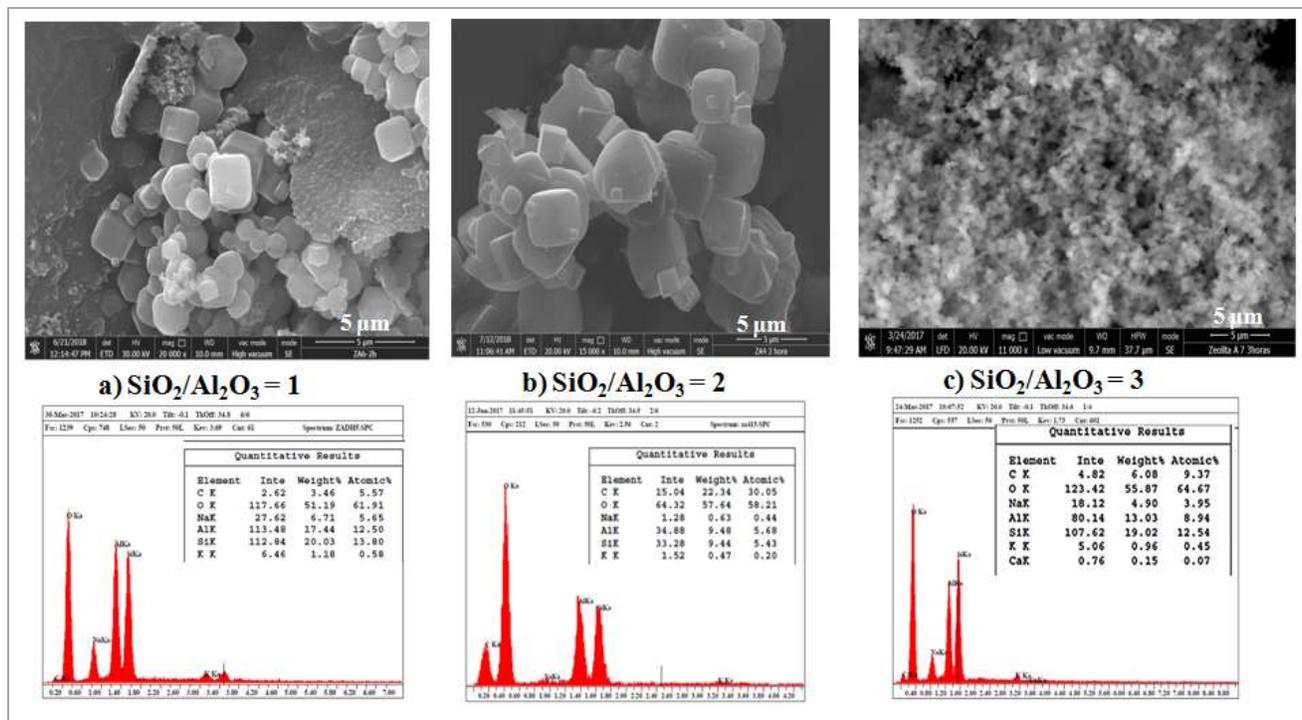


Fig. 5. Imagen MEB con análisis EDX de las series sintetizadas con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

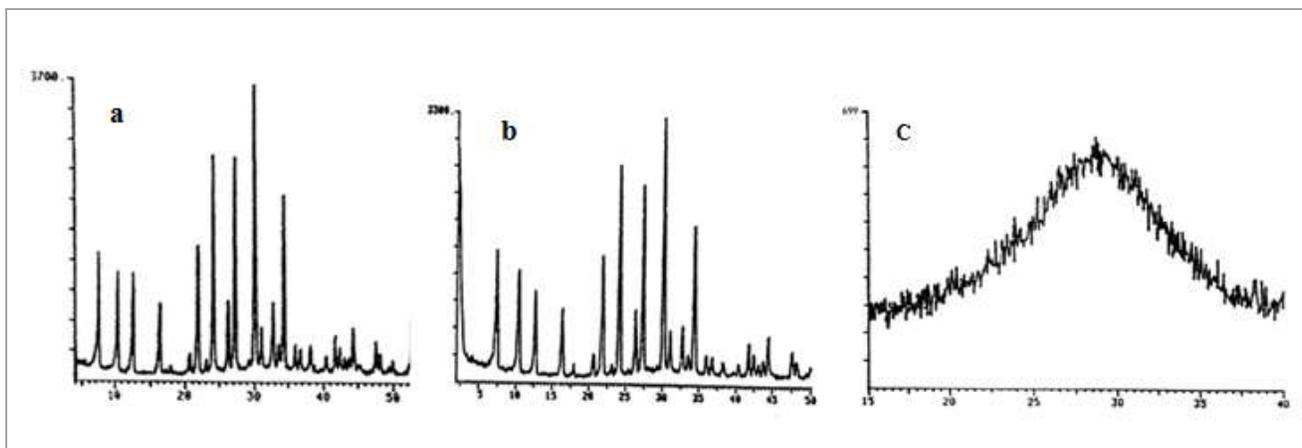


Fig. 6. DRX. a) Zeolita A Comercial, b) Zeolita A (Si/Al=1), c) Zeolita A (Si/Al=3).

El efecto de la variación de la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ se traduce en que al aumentar ésta, el tiempo de cristalización aumenta. En todos los casos se obtiene la zeolita del tipo A, en las condiciones de síntesis utilizadas ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,4$ y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$). En la figura 7 puede verse la modificación de la morfología al variar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, pasando de cristales con bordes redondeados a

bordes biselados. Este resultado obtenido por MEB indica que la condición $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 108$ no es favorable para el uso que se pretende dar a la zeolita A obtenida en esta investigación es decir como sustituto de fosfatos en la formulación de detergentes para lo cual es más apropiado zeolitas con bordes redondeados como los mostrados en la figura 7a.

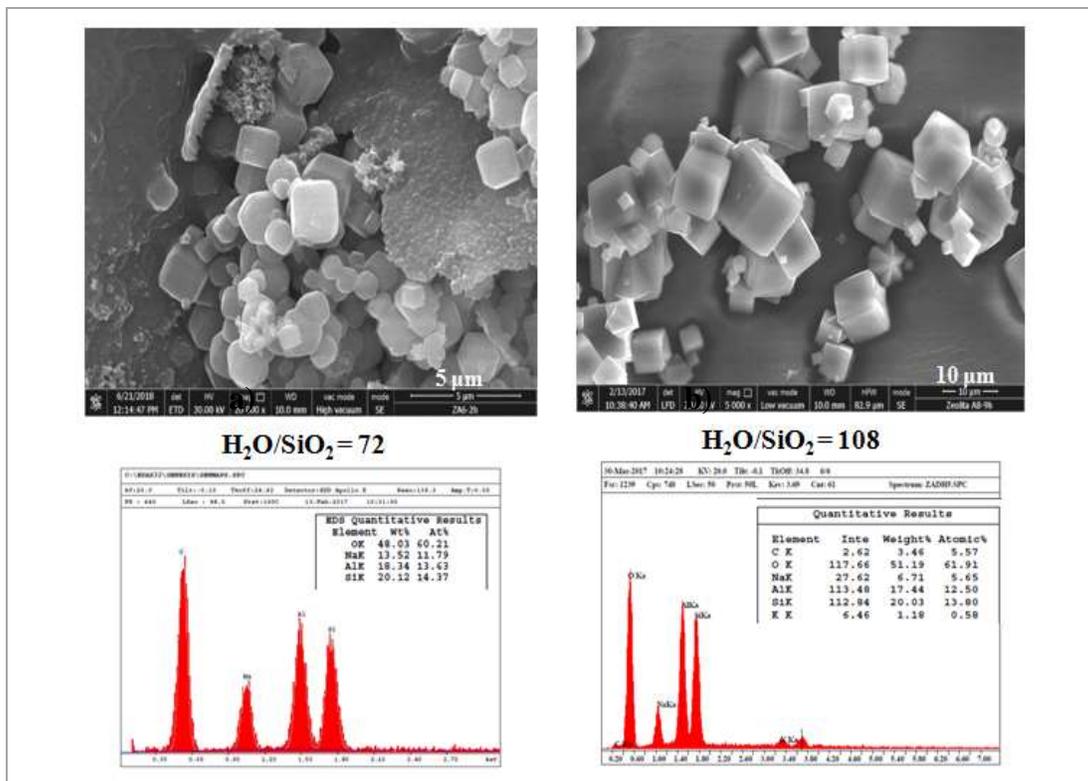


Fig. 7. Imagen MEB con análisis EDX de las series sintetizadas con diferentes relaciones H₂O/SiO₂.

La cinética de cristalización obtenida se muestra en la Figura 8, para las relaciones H₂O/SiO₂ más altas (108 y 144 h) se incrementa fuertemente el tiempo de cristalización lo cual puede atribuirse a que al aumentar la concentración de agua las especies reactantes presentes en el gel de síntesis están más alejadas entre sí disminuyendo la probabilidad de choques efectivos. Se determinó un

aumento del tamaño de los cristales formados en la relación H₂O/SiO₂ = 144 con respecto a los obtenidos para las otras relaciones, probablemente relacionado a un mayor tiempo de reacción.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los resultados presentados en el presente trabajo.

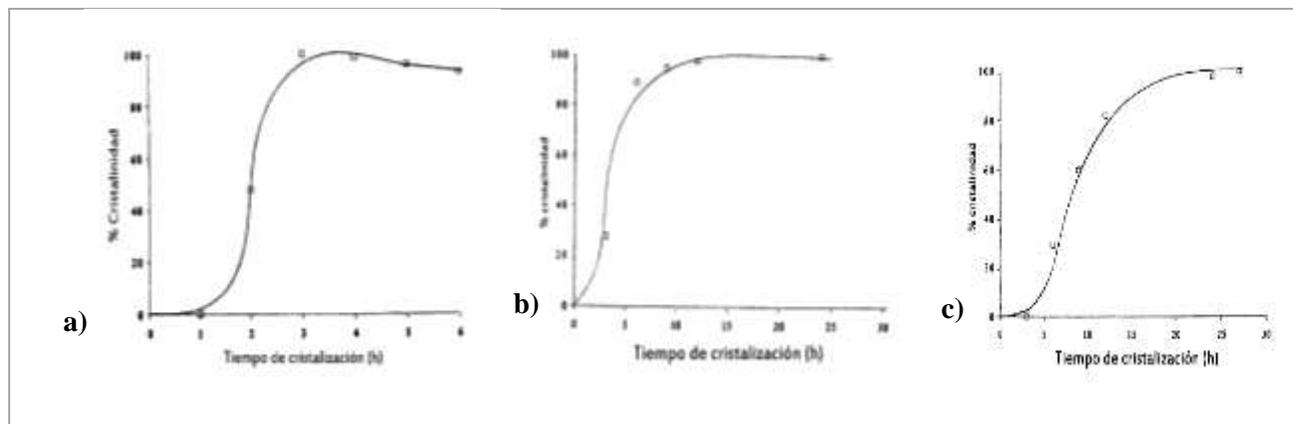


Figura 8. Cinética de cristalización de la serie sintetizada con diferentes relaciones H₂O/SiO₂.
 a) H₂O/SiO₂ = 72; b) H₂O/SiO₂ = 108; c) H₂O/SiO₂ = 144.

Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos.

Serie	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/SiO ₂	Tiempo de Cristalización (horas)	Tamaño de cristales (µm) ±1	Área Superficial Específica (m ² /gr)
1	2	72	0,8	24	(3-15)	615
2	2	72	1,0	20	(1-8)	530
3	2	72	1,2	6	(1-8)	570
4	2	72	1,4	3	(1-5)	560
5	2	72	1,6	2	(1-7)	570
6	1	72	1,4	5	(1-8)	600
7	3	72	1,4	5	(< 0,1)	ND
8	2	108	1,4	12	(1-9)	ND
9	2	144	1,4	25	(1-15)	ND

ND: no se midió

CONCLUSIONES

En las condiciones de síntesis utilizadas, fue posible obtener zeolita del tipo A con diferentes % de cristalinidad. Los estudios mediante MEB fueron determinantes para escoger cuáles condiciones de síntesis producen cristales con la forma (cristales de bordes redondeados) y tamaño (menores tamaños) apropiados para ser utilizadas como aditivos en detergentes. La caracterización mediante DRX de los productos de síntesis, fue de gran utilidad en el presente trabajo, puesto que permitió determinar los tiempos óptimos de cristalización para las diferentes series preparadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura", Facultad de Ciencias, UCV.

REFERENCIAS

- [1] Giannetto G. (1990) "Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales" Editorial Innovación Tecnológica, pp. 351.
- [2] Curi A., Granda W., Lima H., Sousa W. (2006) "Las

Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros" *Información Tecnológica* 17(6): 111-118.

- [3] Covian I. (1991) "Síntesis de zeolita 13X para su uso en detergentes" Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas.
- [4] Villaquirán-Caicedo M., Mejía-De Gutiérrez R., Gordillo-Suárez M., Constanza-Gallego N. (2016) "Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano" *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(1):109-118.
- [5] Martínez D., Cicumía C. (2016) "Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de cenizas volantes de carbón", Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Colombia.
- [6] Gates B., Katzer J., Schuit G. (1979) "Chemistry of Catalytic Process" Mc. Graw Hill, pp.45.
- [7] Matjushin M. (1993) "Síntesis y Caracterización de la zeolita A" Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV.
- [8] Chandrasekhar S., Pramada P.N. (1999) "Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin"

Journal of Porous Materials 6(4):283-297.

- [9] García-López A. (2018) "Desarrollo de las bases para la producción de sólidos adsorbentes en Venezuela con materia prima y tecnología nacional" Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela.
- [10] Kostinko J. (1983) "Factors influencing the synthesis of zeolite A, X, and Y" *Intrazeolite/Chemistry ACS Symposium Series* 218:1-19.
- [11] Liu X., Wang Y., Cui X., He Y., Mao J., (2013) "Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals" *Powder Technology* 243:184-193.
- [12] Rayalu S., Meshram S.U., Hasan M.Z. (2000) "Highly crystalline faujasitic zeolites from fly ash" *J. Hazard Mater.* 77:123-31.