

SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLITICOS MEDIANTE LA RUTA DE LOS ATRANOS

Valerio Choque Flores^a, Mario Blanco^b, Pedro Crespo^a, Saul Cabrera^a

^aGrupo Química Teórica y del Estado Solido. Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), UMSA, La Paz- Bolivia. ^bInstituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), Universidad Mayor de San Andrés-UMSA, Campus Universitario, Cota-Cota Calle N° 27, La Paz-Bolivia

Keywords: atrane, alcoxide, hydrothermal conditions, EPMA characterization.

ABSTRACT

In the present work we want use the atrane metod to materials zeolitic synthesis in hydrothermal conditions to metallic alcoxides and the characterization to XRD and electronic microscopy (EPMA). On the temperatura funtion, also we study of the A zeolitic synthesis process.

Corresponding author: valerio_choque@yahoo.es

RESUMEN

En el presente trabajo se pretende utilizar el método de los atranos para la síntesis de materiales zeolíticos bajo condiciones hidrotermales partiendo de alcoxidos metálicos y su caracterización mediante DRX y microscopia electrónica EPMA. En función de la temperatura, también se estudio el proceso de síntesis de una zeolita del tipo A.

INTRODUCCION

Durante los últimos 100 años, muchos investigadores en el mundo han desarrollado estudios sobre cerámicas, polímeros y metales, cuyos resultados se han constituido en la base para que la Ciencia de Materiales sea actualmente una disciplina científica lo cual permitió desarrollar dos nuevos campos la síntesis de materiales y las técnicas de fabricación de materiales específicos ^[1-2]. Uno de los campos en ciencia de materiales con un alto desarrollo, es el de los materiales porosos, estos creados ya sea por la naturaleza ó por diseño científico, han encontrado gran utilidad en muchos aspectos de la vida humana. Un factor importante durante la síntesis es las estructuras de los poros las cuales pueden ser formadas en el espacio de cristalización ó en tratamientos subsecuentes dándole formas del tipo: cilíndrica, de ranuras, de cono ó de botella, estas formas en muchos casos están definidas por el tamaño promedio de poro ^[2-4]. Para la síntesis de estos materiales se utilizan técnicas como el de precipitación o de alteración hidrotermal. Como referente, en procesos de alteración hidrotermal que ocurren en la naturaleza, las arcillas naturales pueden sufrir con el tiempo, fenómenos de reestructuración, que conducen a la formación de nuevos sólidos con propiedades que pueden ser muy diferentes a la arcilla originales. De hecho el proceso puede generar diversas zeolitas naturales ^[5-7] que a nivel laboratorio, ha permitido desarrollar la síntesis de zeolitas a partir de arcillas naturales bolivianas ^[5-9]. Durante el proceso hidrotermal suceden procesos del tipo sol-gel. En la síntesis de nuevos materiales si el precursor es un alcóxidos metálicos se tiene el inconveniente de que la velocidad de precipitación es rápida lo cual no da tiempo a una reestructuración adecuada. Una manera de controlar el tiempo de precipitación es mediante el metodo de los atranos, lo cual el uso de los compuestos atrano permite variando concentraciones o incluso el pH afectar y en muchos casos favorecer las reacciones de hidrólisis y a la vez la homogeneidad del producto resultante posterior a la condensación dado que la velocidad con la que se formará será mucho menor y sin posibilidades de competir frente a las reacciones de hidrólisis ^[10-12]. Por otro lado dentro de los materiales zeolíticos utilizados en la industria, se puede mencionar a: la ZSM-5, zeolita Y y zeolita A, las cuales cuales son aplicados y utilizados especialmente en procesos catalíticos. En el presente trabajo se muestra la síntesis de materiales zeolíticos en función de la relación molar silicio/aluminio a partir de del método de los atranos.

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de zeolitas mediante compuestos órgano metálicos, parte primero de la formación de complejos metálicos mediante un alcóxido metálico $M(OR)_x$ con un quelante como es la TEA (trietanolamina) ^[12] según la siguiente reacción química:



Donde se forma un complejo del catión con la Trietanolamina llamado "atrano". Si el alcóxido usado es de aluminio, el complejo se llama "alumatrano", si el alcóxido es de silicio, se llama "silatrano". Una vez obtenido el complejo cuya concentración es conocida, se procede a la síntesis de zeolitas de la siguiente manera: Se toma volúmenes conocidos de silatrano y alumatrano dependiendo de la relación silicio /aluminio de la zeolita a obtenerse, estos volúmenes se calculan en función de la relación molar de Si/Al de la zeolita a sintetizarse. Se transfieren a un vaso de teflón que es parte de la bomba hidrotermal y se añaden los reactivos necesarios 1.5 g $NaHCO_3$ e $xNaOH$ ($x = g NaOH$) para la síntesis de estas zeolitas bajo las condiciones de temperatura y tiempo requerido para la síntesis se mide el pH antes y después de la síntesis como en el caso anterior. La caracterización estructural se realizó mediante Difracción de Rayos X (Rigaku-Geigerflex) con espectros en un rango $2\theta = 0^\circ - 60^\circ$ a $2^\circ/\text{min}$. Los datos de microanálisis EPMA y microscopia SEM se realizaron en un equipo Phillips-SEM 515.

La Tabla No. 1, muestra las condiciones de síntesis de los materiales propuestos bajo condiciones de temperatura, tiempo y concentración del NaOH.

Tabla No. 1. Condiciones de síntesis de zeolitas.

MUESTRA	Si/Al	Tiempo/h	Temperatura/°C	Masa NaOH /g
MA1	2/1	96	200	1,01
MA2	2/1	96	200	1,02
MA3	4/1	96	200	1,02
MB1	1/1	96	200	12,0
MB2	1/1	96	200	12,0
GV2	1/1	24	100	3,0
GV3	1/1	24	120	3,0

RESULTADOS, DISCUSION

Los resultados de la Tabla No. 2 mediante difracción de rayos X (DRX) nos permiten observar la caracterización de estos materiales, en cuya mezcla existen picos máximos asignados a las fases del tipo analcima y cancrinita.

Tabla No. 2. Datos del % de cada fase mediante los tres picos principales de DRX.

Muestra	Relaciones Molares (Si/Al)	Analcima				Cancrinita			
		P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
MA1	2/1	83.7	80.0	78.0	70.0	16.3	20.0	22.0	30.0
MA2	2/1	80.0	75.0	72.5	65.0	20.0	25.0	27.5	35.0
MA3	4/1	84.8	80.7	80.6	76.9	15.2	19.3	19.4	23.1

Los resultados de la Tabla No. 2 muestran que la fase MA3 presenta como fase mayoritaria a la analcima en un 85%.

La Figuras No. 1 muestra el difractograma de RX asignada a la muestra MA3.

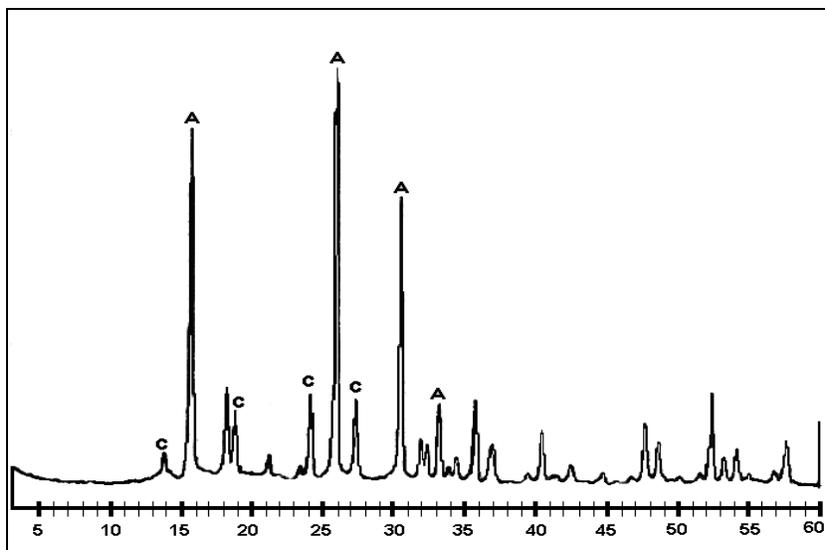


Figura No. 1. Espectro de DRX de un producto del tipo MA3. Donde: A; es un material tipo analcima. C; es un material tipo cancrinita

Se puede observar en la Figura No. 1. que la muestra MA3 bajo condiciones de temperatura y tiempo, presenta una mezcla de fases las cuales son cristalinas cuya fase mayoritaria es la analcima.

Asimismo la Figura No. 2, nos muestra el difractograma de la muestra MB2 observándose una mezcla de fases asignandas a la analcima y la cancrinita en mayores contenidos.

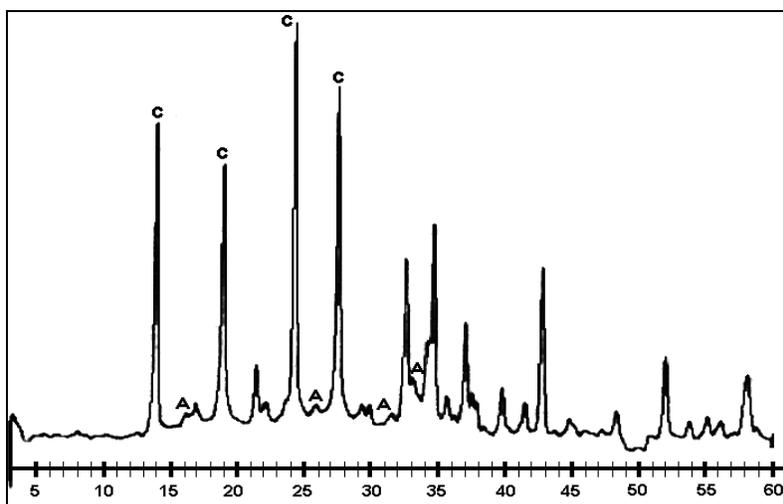


Figura No. 2. Espectro de DRX de una muestra MB2 tipo cancrinita en Donde: A corresponde a un material tipo analcima y C corresponde a un material tipo cancrinita.

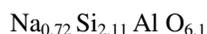
Durante la síntesis se pudo observar la formación de dos fases: a relaciones molares Si/Al = 2/1 y 4/1 se obtiene mayoritariamente analcima y en minoría cancrinita. A relaciones molares Si/Al = 1/1 como mayoritario la cancrinita y minoritario analcima. La formación de analcima se ve favorecida con contenidos mínimos de NaOH (1,0 g) mientras que la formación de la cancrinita se ve favorecida con contenidos mayoritarios de NaOH (12,0 g).

Estas muestras por tener un mayor porcentaje de estos materiales zeolíticos fueron caracterizados mediante microanálisis EPMA. Los resultados de la muestra MA3 se reportan en la Tabla No. 3.

Tabla No. 3. Relaciones molares de la muestra MA3

PUNTOS	Si/Al	Al/Al	Na/Al
1	2.2201	1	0.6289
2	2.093	1	0.7401
3	2.1457	1	0.7594
4	2.0546	1	0.7058
5	2.0266	1	0.7503
Promedio	2.108	1	0.7170

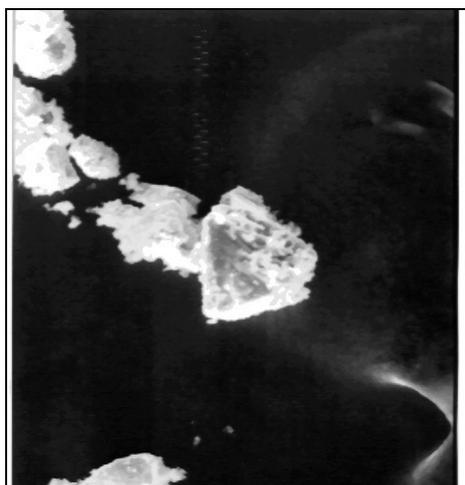
Según los datos de la Tabla No. 3 y realizando el respectivo balance de carga, la fórmula que presenta este tipo de material es la siguiente:



Consistente con la fórmula promedio de la analcima que es la siguiente:



La Figura No. 3 muestra la imagen de SEM de la muestra MA3 tipo analcima.

**Figura No. 3.** Imagen de SEM de la muestra MA3 tipo analcima. Donde se observa las partículas con poca simetría.

El estudio de SEM muestra que las partículas son poco simétricas, si bien se identifica a los planos, no se identifica otro tipo de partículas. Similar proceso ocurrió con la muestra MB2 en cuya Tabla No. 4. Se muestra las relaciones molares de la muestra MB2.

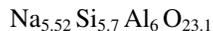
Tabla No. 4. Relaciones molares de la muestra MB2 tipo cancrinita

PUNTOS	Si/Al	Al/Al	Na/Al
1	0.9494	1	0.9007
2	0.9251	1	0.9356
3	0.9570	1	0.9335
4	0.9742	1	0.9343
5	0.9392	1	0.8977
Promedio	0.949	1	0.9204

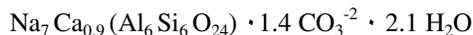
Estos datos nos ayudan a proponer que la Fórmula de este compuesto es la siguiente:



Consistente en una relación molar Si/Al = 0.95 y realizando el balance de carga y multiplicando por 6 podemos ver que la fórmula es la siguiente:



Ésta es consistente con la fórmula de la cancrinita, en donde la relación Si/Al = 1/1.



La imagen de SEM de este producto además de confirmar que se trata de una Cancrinita también nos confirma la homogeneidad de este producto (Figura No. 4), donde las imágenes nos indican que el material obtenido posee una alta morfología de partículas casi esféricas.

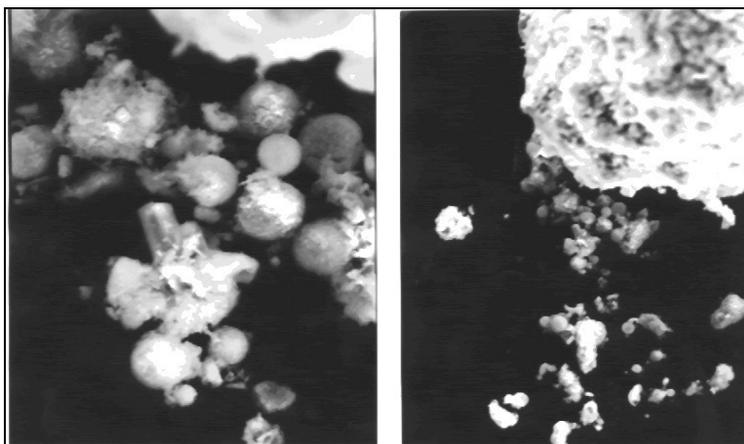


Figura No. 4. Imagen de SEM de la muestra tipo cancrinita en donde se observa una sola fase a) a x600 b) a x1200

Asimismo se pretendió sintetizar un material zeolítico a menores temperaturas hidrotermales. La Figura No. 5 muestra los DRX de las muestras GV2 y GV3.

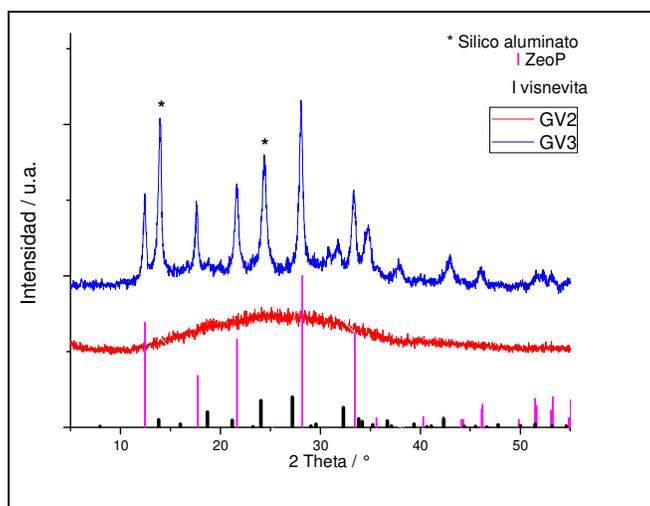


Figura No. 5. DRX de las muestras GV2 y GV3.

Se puede observar que al utilizar menores tiempos de síntesis no se favorece la cristalización del material obteniéndose un material amorfo. A un tiempo de 24 horas y una temperatura de 120°C se obtiene mayoritariamente la zeolita P la cual viene asociada con una mezcla de un material identificado como visnevitita y otro material posiblemente un silico-aluminato.

Los resultados nos permite proponer que efectivamente mediante el método de los atranos es posible sintetizar zeolitas abriendo de esta manera un campo de estudio para la obtención de otros materiales zeolíticos las cuales sugieren ser un potencial importante aplicado a nivel industrial.

CONCLUSIONES

- a) Es posible sintetizar materiales zeolíticos mediante la ruta de los atranos lo cual nos permite abrir un campo de estudio de estos materiales.
- b) A una relación Si/Al=1/1 y una temperatura de 200 °C se favorece la cancrinita.
- c) A una relación Si/Al= 4/1 2/1 y 200 °C se favorece la analcima.
- d) La obtención de la Zeolita P requiere tiempos mayores del proceso hidrotermal las cuales favorecen una mejor reestructuración.

A menores tiempos de proceso hidrotermal se obtienen materiales amorfos.

REFERENCIAS

- [1]. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, Chapman and Hall, London, 1990, p. 86.
- [2]. Segal David, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**(8), 1297-1305.
- [3]. *Mater. Sci. Forum.: Soft Chemistry Routes to New Materials*, volume 152-153, ed. J. Rouxel, M. Tormoux and R. Brec Trans Tech Publications, Basle, 1994.
- [4]. S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamuya, T. Matsuzawa and C. Liaw, *Chem Lett.*, 1976, p. 551.
- [5] Choque Valerio et al, *Rev. Bol. Quim.* Vol. 16, (2001) 10.
- [6] Slaby Ewa, *Acta Geologica Polonica*, Vol. 49 (1999), No. 1, pp. 25-65.
- [7] Choque Valerio et al, *Rev. Bol. Quim.* 17 (2000) 15.
- [8] Choque Valerio, et al, *Rev. Bol. Quim.* 21 (2004) 6.
- [9] Choque Valerio et al, *Rev. Bol. Quim.* 21 (2004) 11.
- [10]. J. Livage, M. Henry and C. Sánchez, *Prog. Solid St. Chem.*, 1988, **18**, 259.
- [11]. C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, New York, 1976.
- [12]. Brinker C., Scherer G., *Sol Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, New York, 1990, p. 108.