

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PAR ANIÓNICO $\text{NO}_3^- - \text{Br}^-$ EN LA SÍNTESIS DEL SISTEMA CANCRINITA – SODALITA

Freddy Ocanto ^{1*}, Nelkis Acosta ¹, Carlos Felipe Linares ¹, Caribay Urbina de Navarro ²

1: Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Apartado postal 3336.

2: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Biología, Centro de Microscopía “Dr. Mitsuo Ogura”. Avenida Los Ilustres. Caracas.

* e-mail: ocantof@uc.edu.ve

Recibido: 16-Feb-2007; Revisado: 10-Oct-2007; Aceptado: 12-Nov-2007

Publicado On-Line: 05-Dic-2007

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se estudió la influencia de la composición aniónica nitrato-bromuro en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita utilizando diferentes concentraciones de NaOH (3, 8 y 16 M) y diferentes relaciones en peso $\text{NaNO}_3/\text{NaBr}$ comprendidos entre 0 y 100%. La síntesis se realizó a partir de la zeolita X, a 80°C y presión autógena por 40 h. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por: espectroscopía infrarroja (IR-TF), difracción de rayos X (DRX), análisis elemental por EDX y área superficial (AS). Con 100% de bromuro y una concentración de NaOH de 3M se generó hidroxisodalita con remanentes de zeolita X sin reaccionar, mientras que a 8 y 16 M se observó la transformación a bromosodalita. Para 25% de NaNO_3 en el gel de reacción y a concentraciones de 3 y 16 M en NaOH, se evidenció la influencia del bromuro, ya que se obtuvo mezcla cancrinita nitrada y bromosodalita. Para el resto de las relaciones $\text{NaNO}_3/\text{NaBr}$ estudiadas (50, 75 y 100% p/p) y para todas las concentraciones de hidróxido utilizadas se obtuvo cancrinita nitrada como producto final. La técnica de EDX corroboró estos resultados. En las condiciones de trabajo, bajo las cuales se realizó esta investigación, no se evidenció la presencia de una fase intermedia cancrinita-sodalita.

Palabras Claves: Síntesis de zeolitas, Cancrinita nitrada, Bromosodalita, Efecto de la basicidad

Abstract

The influence of the anionic nitrate bromide composition in the synthesis of the cancrinite-sodalite system using different concentrations of NaOH (3, 8 and 16 M) and different $\text{NaNO}_3/\text{NaBr}$ ratio (0 -100%) was studied. The synthesis was carried out with zeolite X at 80°C and autogenous pressure during 40 hours. The obtained solids were characterized by: infrared spectroscopy (FT-IR), powder X-ray diffraction (XRD), elemental analysis using EDX and surface area (SA). To 100% bromide and 3 M NaOH hydroxysodalite containing unreacted zeolite X was obtained, while at 8 and 16 M NaOH bromosodalite was the final product. At 25% NaNO_3 and 3 and 16 M NaOH in the reaction gel, the bromide influence was observed because a mixture of nitrated cancrinite and bromosodalite was obtained. For other $\text{NaNO}_3/\text{NaBr}$ ratio (50, 75 and 100% w/w) and for all the hydroxide concentrations nitrate cancrinite was obtained as the final product. These results were supported by EDX analyses. In the present work none cancrinite-sodalite intermediary phase was obtained.

Keywords: Synthesis of zeolites, Nitrate-cancrinite, Bromosodalite, Effect of the basicity

1. INTRODUCCION

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

A diferencia de los estudios efectuados por Barrer *et al.* [2], pocos investigadores han mostrado interés en combinar, en forma metódica, cargas de aniones en los geles de reacción y a concentraciones límites, que favorezca, como se explicó anteriormente, la formación de cancrinita, sodalita o una fase intermediaria entre ambas zeolitas. Es por ello que este trabajo representa una contribución al estudio del sistema cancrinita-sodalita utilizando diferentes porcentajes en peso de las sales sódicas de bromuro y nitrato a tres concentraciones de NaOH determinadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología utilizada para la síntesis de los sólidos de interés fue la reportada por Linares *et al.* [3]. 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 16 M), y en el mismo envase se mezclaron las sales sódicas de los aniones nitrato y bromuro a diferentes porcentajes en peso (0, 25, 50, 75 y 100% en NaNO_3 de manera tal que la cantidad total en gramos se mantuviese en 1,5 g). Posteriormente, un gramo de la zeolita X fue impregnada con 10 mL de la solución básica previamente preparada. 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 un pH cercano a 7 y secados a 80°C por 18 horas.

Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (IR-TF), área superficial BET y análisis elemental por EDX. Los estudios de DRX fueron realizados en un difractómetro SIEMENS *D500S*, operado bajo las siguientes condiciones: radiación de cobre $\text{CuK}(\alpha)$ 1,542 Å, velocidad del goniómetro de 20/min, e intervalo de trabajo entre 5° y 80° (2θ). Las medidas de fisiadsorción se realizaron en un equipo BECKMAN COUTTER *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 por transformada de Fourier PELKIN ELMER *410*. Las muestras se corrieron entre 4000 y 250 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.

Finalmente, la nomenclatura utilizada para identificar cada síntesis fue la siguiente: $(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)_B$ % NO_3 , donde:

B: concentración de NaOH

% NO_3 : porcentaje de NaNO_3 en la mezcla.

Por ejemplo: $(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)_3$ 75 NO_3^- es un sólido (cancrinita o sodalita) con 75% de nitrato de sodio y 25% de bromuro de sodio, sintetizada a una concentración 3M de NaOH.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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: cancrinita ó sodalita. Las zeolitas cancrinita y sodalita pueden ser identificadas eficientemente por espectroscopía de IR, debido a que presentan bandas características que son únicas para cada zeolita. La Figura 1, muestra los espectros IR de los sólidos utilizando una concentración de 3M en NaOH y diferentes porcentajes en peso de NaNO_3 . Estos espectros son muy similares a los obtenidos a 8 y 16 M en NaOH (Figura 2). Se puede observar en ambos espectros de IR, donde únicamente existe nitrato en el gel de reacción, la desaparición de las bandas de la zeolita X en el intervalo de los 700-500 cm^{-1} y la aparición de las bandas características de la estructura de la cancrinita asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas del los enlaces T-O-T en la misma región (681, 626 y 575 cm^{-1}) [4]. Los espectros también proporcionan evidencia de la presencia de nitrato en los sólidos sintetizados, debido a la aparición de una banda a 1429 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración asimétrica de este grupo y es característica de la zeolita cancrinita nitrada [5], este hecho nos permite comprobar la

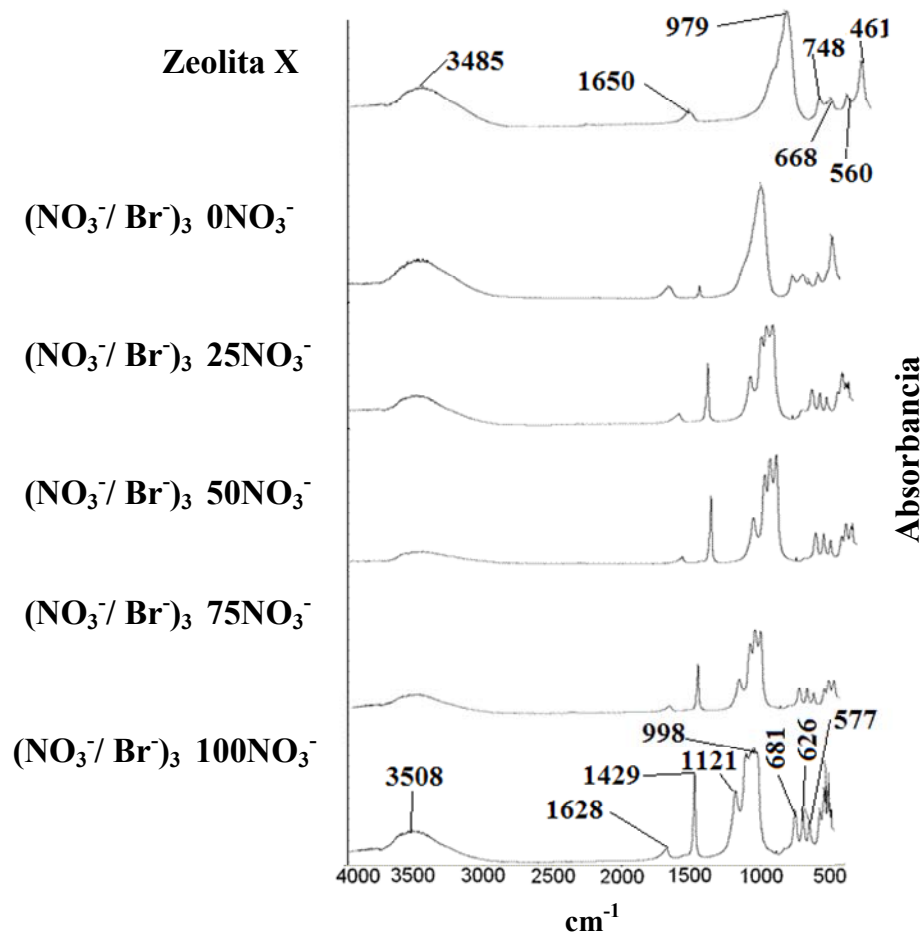


Figura 1. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ a una concentración de 3 M en NaOH.

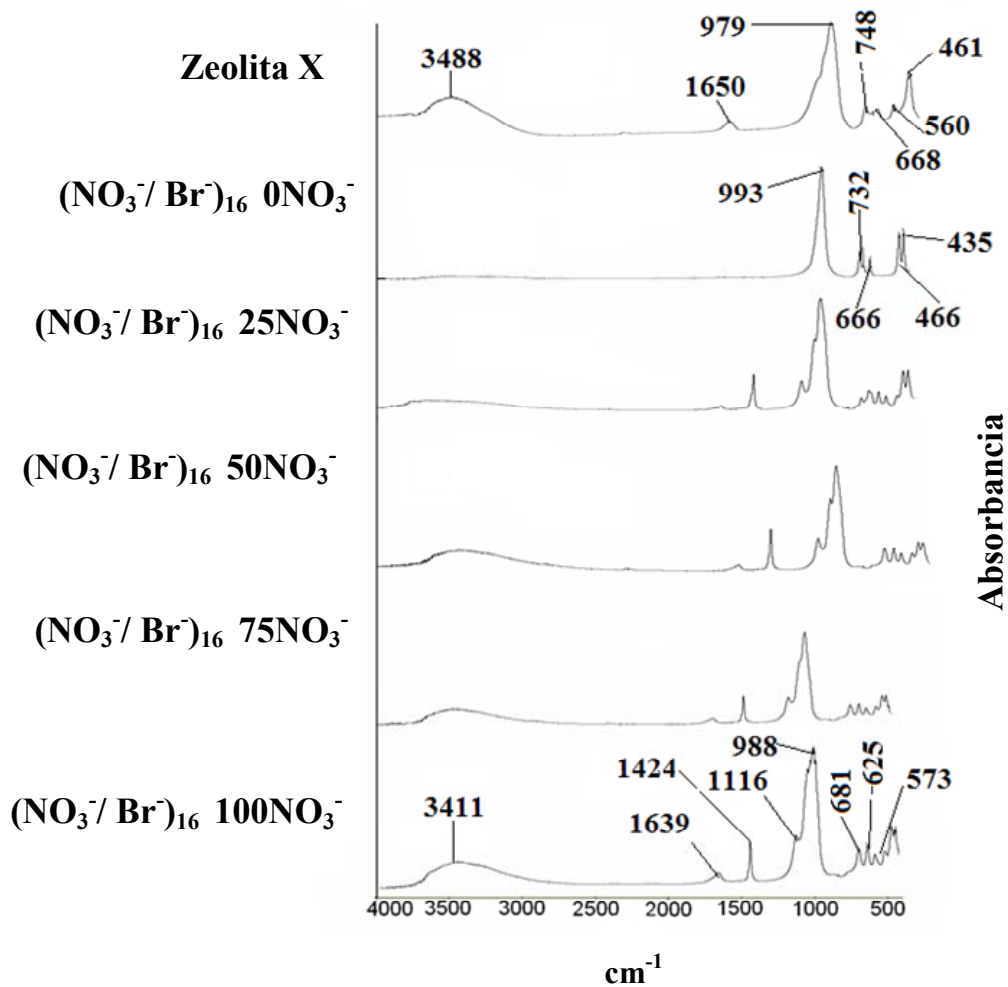


Figura 2. Espectros de IR de la síntesis de los sólidos a partir del par aniónico $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ a una concentración de 16 M en NaOH.

formación de esta zeolita. Concentraciones inferiores a 100% en nitrato dirigen, de igual forma, la transformación de la zeolita X en cancrinita. Como se puede ver, los resultados obtenidos por la técnica de infrarrojo nos permiten inferir que el bromuro pareciera no ejercer mayor influencia cuando el nitrato se encuentra presente por lo menos a concentraciones superiores a 25%. La concentración de NaOH no parece ejercer tampoco una marcada influencia en la transformación del sólido de partida a cancrinita, cuando el nitrato está presente en el gel de reacción. Se notaron algunas diferencias en la región entre los 1000-900 cm^{-1} a concentraciones de 3M (Figura 1), esto se atribuye posiblemente a una mejor cristalización, debido a que las condiciones de mineralización son menos drásticas en comparación a concentraciones superiores de 8 y 16 M de NaOH.

Para los sólidos obtenidos con 100% bromuro y a una concentración de NaOH 3M se observó poca transformación de la zeolita X de partida al sólido de interés bromosodalita. Si se comparan los espectros de IR de la zeolita X y el sólido obtenido con 0% de bromuro en el gel de reacción, se observan muy pocas diferencias, pero lo que refuerza que no hubo transformación de la zeolita X, es que en ambos espectros está presente una banda a 560 cm^{-1} , la cual es característica de la zeolita X. Flanigen *et al.* [5] indica que la diferencia fundamental entre los espectros IR de la zeolita X y la sodalita, es la ausencia de esta última banda, así como la forma y la complejidad de las bandas comprendidas entre 400- 500 cm^{-1} y el estiramiento simétrico del enlace T-O-T en la región de 650-800 cm^{-1} observada en la sodalita.

Cuando se utilizan estas mismas condiciones experimentales, pero usando cloruro como anión de compensación se observa la transformación parcial a clorosodalita [6], por lo que se deduce que el cloruro presenta mayor poder moldeante que el bromuro hacia la formación de la sodalita correspondiente, esto posiblemente está relacionado con el mayor tamaño del bromuro.

Para concentraciones de 8 y 16 M, y 100% de bromuro en el gel de reacción, se observa la aparición de bandas en 701, 732, 466 y 435 cm^{-1} , características de la bromosodalita [7,8] y la desaparición de la banda a 560 cm^{-1} asignada a la zeolita X.

Los espectros IR de las halosodalitas son muy parecidos [9] y sólo presentan diferencias

importantes en la región del infrarrojo entre 50 y 200 cm^{-1} . Para el caso particular del bromuro, la vibración Na-Br está asignada a 68 cm^{-1} , y la poca intensidad de la misma se debe a que estos iones no están formalmente enlazados entre sí, pero están unidos a la caja sodalítica por fuerzas electroestáticas [9], tales bandas no pudieron ser observadas en nuestros espectros debido a la limitación de nuestro equipo de IR. Es por ello que para elucidar completamente que tipo de sodalita se formó se recurrió a la técnica de DRX y análisis químico por EDX, como se discutirá mas adelante. En estos espectros (Figuras 3 y 4) se puede ver que al aumentar la concentración de NaOH, se obtiene una mejor definición de las bandas correspondientes a esta singular zeolita.

Es importante destacar, que en el espectro IR de la zeolita X, se observa una banda en la región de 1600 cm^{-1} , que corresponde a la oclusión de moléculas de agua en el interior de las zeolitas [10], esta banda sólo se observa cuando se realiza la síntesis con 100% de bromuro y una concentración de 3M en NaOH, ya que la misma desaparece totalmente a concentraciones de 8 y 16 M. Este resultado puede atribuirse a una transformación incompleta hacia la formación de sodalita, quedando restos de zeolita X, cuyas cavidades tienen la capacidad de ocluir el agua en su interior, resultado que fue verificado por DRX.

Los resultados anteriores son concordantes con los reportados por Weller [1], quien encontró que, dependiendo del tipo de anión utilizado, se puede sintetizar la cancrinita o la sodalita; así el bromuro, por ser un anión monoatómico, dirige la formación de sodalita, mientras que el nitrato, por ser un anión con triple eje de rotación, conlleva preferentemente, a la formación de cancrinita. Por medio de esta técnica no se evidenció la formación de una fase intermedia entre la sodalita y la cancrinita.

Para complementar los estudios realizados por IR-TF, se empleó la técnica de DRX. Como se puede observar en la Figura 3, a una concentración 3M de NaOH y con 100% de bromuro, existe poca transformación de la zeolita X al sólido de interés. Observándose unos pequeños picos que son característicos de hidroxisodalita. Esta nueva sodalita es formada por 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 (bromosodalita) [3]. Para 25% en NaBr y 3M de NaOH (Figura 3), se observa un

pequeño pico correspondiente a restos de zeolita X.

En cuanto a los sólidos sintetizados a 16 M en NaOH (Figura 4), se puede observar que para un 25% de bromuro en el gel de reacción hay una mezcla de bromosodalita con cancrinita nitrada, esto en base a los picos señalados con un asterisco. En el caso particular de las señales que aparecen a ángulo 2θ de 24 y 43, es evidente que la intensidad de estos picos es mayor que las reportadas para la cancrinita (obsérvese el difractograma obtenido a 100% de nitrato en la misma Figura 4). Esto puede deberse a la contribución de la bromosodalita que cocrystaliza con la cancrinita nitrada. Por otra parte, de todos los sistemas estudiados anteriormente por nuestro grupo de investigación en los cuales hay presencia de nitrato y otro anión en el gel de reacción, es el primer caso en que se encuentra una mezcla de zeolitas (a excepción de aquellos casos donde aparece la zeolita de partida) [6,11], sin embargo no es de extrañar que esto pudiera suceder ya que Barrer *et al.* [2], para una mezcla equimolar de estos aniones encontró resultados similares al reportado en este caso particular.

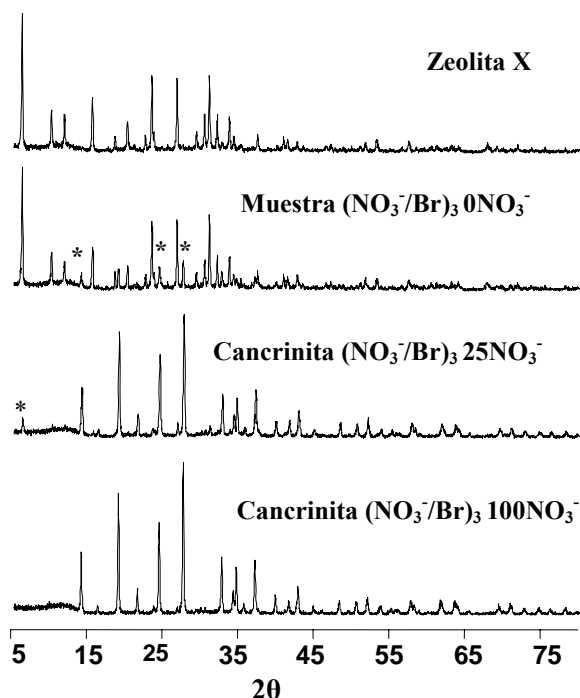


Figura 3. Transformación de la zeolita X al sólido de interés seguida por DRX a partir del par aniónico $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ a una concentración de 3 M en NaOH. Los asteriscos representa picos de hidroxisodalita, el resto de los picos corresponden a la zeolita X.

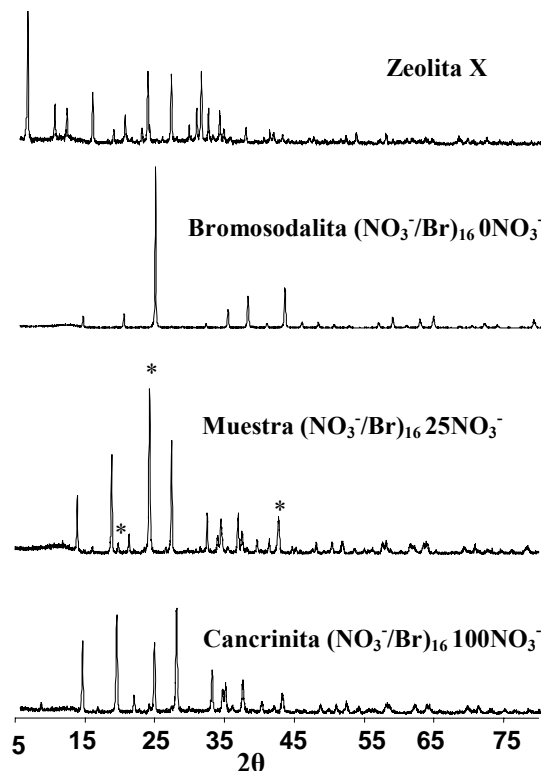


Figura 4. Transformación de la zeolita X al sólido de interés seguida por DRX a partir del par aniónico $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$ a una concentración de 16 M en NaOH. Los asteriscos representa picos de bromosodalita el resto de los picos corresponden a la cancrinita nitrada

Los resultados obtenidos a baja y alta concentración de base y bajos porcentajes de nitrato en el gel de reacción, pudieran ser indicativos de que para este sistema existe una relación óptima de estos factores para obtener la cancrinita, a diferencia del sistema sintetizado con NaCl, que aún a 2% de NaNO_3 se obtiene cancrinita de nitrato pura [6].

Es importante mencionar que a partir de la técnica de EDX se corroboraron los resultados obtenidos por IR y DRX para los sólidos sintetizados con 100% de bromuro, indicando la ausencia del bromo en los sólidos sintetizados a una concentración de NaOH 3M, la cual favorece la formación de la hidroxisodalita (Figura 5).

En la Figura 6, se muestra el espectro de EDX del sólido sintetizado a 16 M, el cual es similar al obtenido a 8 M, y los obtenidos para $(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)_3 25\text{NO}_3^-$ y $(\text{NO}_3^-/\text{Br}^-)_{16} 25\text{NO}_3^-$, en donde se observa claramente la presencia de bromo. El software disponible en el equipo utilizado trabaja con la línea La^1 del bromo (1,480 keV) y la línea Ka^1 del aluminio (1,487 keV), por lo que la cuantificación no se pudo realizar debido al solapamiento de las

líneas mencionadas. Sin embargo la presencia en el espectro de EDX de las líneas $K\alpha^1$ (11,907 keV) y $K^{\beta 1}$ (13,290 keV) del bromo confirman de una manera cualitativa la presencia de este elemento.

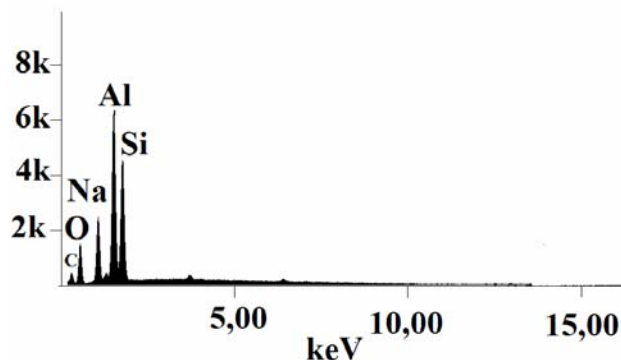


Figura 5. Espectro de EDX del sólido sintetizado con 100% de NaBr, a una concentración de 3 M en NaOH

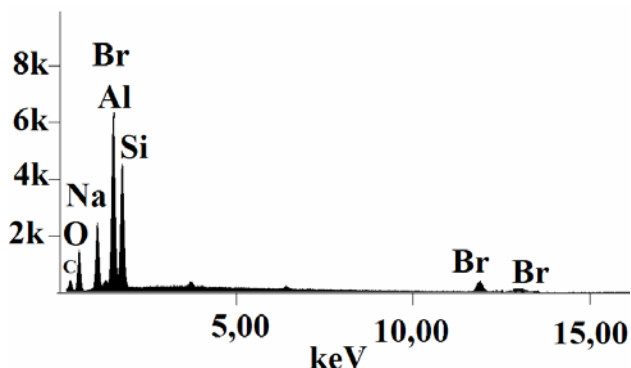


Figura 6. Espectro de EDX del sólido sintetizado con 100% de NaBr, a una concentración de 16 M en NaOH

Los resultados obtenidos usando la técnica de área superficial de los sólidos sintetizados arrojan valores bajos entre 10 y 51 m^2/g . (Tabla 1) este resultado es producto del taponamiento de los poros que ejercen los aniones en el interior de la zeolita [2]. Las zeolitas tipo cancrinita y la sodalita no pueden ser diferenciadas por esta técnica, debido a que sus áreas superficiales son muy similares [12], sin embargo estas zeolitas se pueden distinguir fácilmente de la zeolita X ya que esta última presenta un alto valor de área superficial.

En nuestro caso, la zeolita X mostró un área superficial de 631 m^2/g , mientras que los sólidos de interés presentan valores promedio de 20 m^2/g . Utilizando estos datos es posible verificar la presencia o ausencia de la zeolita X. Para las zeolitas sintetizadas, la transformación de zeolita X a cancrinita o sodalita fue completa, a excepción de las muestras sintetizadas a 3 M con 100 y 25% en

bromuro de sodio donde el área superficial fue de 446 y 51 m^2/g respectivamente, lo cual confirma lo discutido por las otras técnicas. Es decir, para estas síntesis se observó una mezcla del material de partida con hidroxisodalita y cancrinita según el caso. Para la síntesis realizada a 16 M con 25% en bromuro, se genera una mezcla de productos (cancrinita y bromosodalita), con un área superficial baja, como es de esperarse para estos sólidos. 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 cancrinita o sodalita. También se puede observar que los valores más bajos corresponden a 16M en NaOH, este resultado, y lo observado por las otras técnicas discutidas anteriormente, nos permite concluir que estos sólidos presentan una mayor cristalinidad que los sintetizados a concentraciones más diluidas de NaOH [3,13].

Tabla 1. Áreas superficiales obtenidas para los sólidos sintetizados bajo el par aniónico ($NO_3^- - Br^-$)

Par aniónico: $NO_3^- - Br^-$	Área superficial (m^2/g)	Producto ^a
(NO_3^- / Br^-) ₃ 0 NO_3^-	446	ZX, [H]
(NO_3^- / Br^-) ₃ 25 NO_3^-	51	Can, [ZX]
(NO_3^- / Br^-) ₃ 50 NO_3^-	36	Can
(NO_3^- / Br^-) ₃ 100 NO_3^-	25	Can
(NO_3^- / Br^-) ₈ 0 NO_3^-	34	Bsod
(NO_3^- / Br^-) ₈ 100 NO_3^-	26	Can
(NO_3^- / Br^-) ₁₆ 0 NO_3^-	10	BSod
(NO_3^- / Br^-) ₁₆ 25 NO_3^-	17	[Bsod], Can
(NO_3^- / Br^-) ₁₆ 100 NO_3^-	18	Can
Zeolita X	631	

a: ZX: zeolita X, Can: cancrinita, H: hidroxosodalita, Bsod: bromosodalita, []: menor proporción

4. CONCLUSIONES

Con 100% de bromuro, se obtuvo formación de bromosodalita para concentraciones de NaOH 8 y 16M, sin embargo a una concentración de 3M de la base, se observó una mezcla de zeolita X con hidroxisodalita.

A 25% en nitrato y concentraciones de NaOH de 3 y 16M, se observó un efecto inhibitor del bromuro hacia la síntesis de la cancrinita. Mientras que a 100,

75 y 50% en nitrato se obtuvo cancrinita, independientemente de la concentración de la base y del otro ion acompañante. No obstante los mejores resultados se obtuvieron con 100% en nitrato para el sistema aniónicos bajo estudio.

Finalmente, bajo las condiciones de estudio no se evidenció la formación de una fase intermedia entre la zeolita cancrinita y la sodalita

5. 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 de EDX.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Weller M, *J Chem. Soc, Dalton Trans* 2000; (23): 4227-4240.
- [2] Barrer R, Cole J, Villiger H, *J Chem Soc A* 1970; 1523-1531.
- [3] Linares C, Madriz S, Goldwasser M, Urbina de Navarro C, *Stud Surf Sci Catal* 2001; **135**: 331-339.
- [4] Buhl J-C, Stief F, Fechtelkord M, Gesing TM, Taphorn W, Taake C, *J Alloy Compd* 2000; **305** (1-2): 93-102.
- [5] Flanigen EM, Khatami H, Syzmanski HA, *Adv Chem Series* 1971; **101**: 201-208.
- [6] Ocanto F, Linares C, Urbina de Navarro C, Álvarez R, *Acta Microscópica* 2005; **14** (1-2): 15-21.
- [7] Armstrong JA, Dann SE, *Micropor Mesopor Mat* 2000; **41** (1-3): 89-97.
- [8] Stein A, Ozin GA, Macdonald PM, Stucky GD, Jelinek R, *J Am Chem Soc* 1992; **114** (13): 5171-5186.
- [9] Miller MF, Bradley EB, Todd LT, *Infrared. Phys* 1985; **25** (3): 531-541.
- [10] Hackbarth K, Gesing ThM, Fechtelkord M, Stief F, Bulh J-C, *Micropor Mesopor Mat* 1999; **30** (2-3): 347-358.
- [11] Ocanto F, Linares C, Álvarez R, Brikgi M, Urbina de Navarro C, "Síntesis y Caracterización de Zeolita Tipo Sodalita con Cromato como Anión de Compensación". En *Proceedings del VIII Interamerican Electron Microscopy Congress*. La Habana (Cuba): Confederación Interamericana de Sociedades de Microscopia Electrónica (CIASEM), 2005, Memorias digitales.
- [12] Barnes MC, Addai-Messan J, Gerson AR, *Micropor Mesopor Mat* 1999; **31** (3): 287-302.
- [13] Burton A, Feuerstein M, Lobo RF, Chan JCC, *Micropor Mesopor Mat* 1999; **30** (2-3): 293-305.