

Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas nitradas, a partir de materia prima no convencional, utilizando un diseño estadístico factorial 2^3

Freddy Ocanto^{*,a}, Carlos F. Linares^a, Caribay Urbina de Navarro^b, Edith Figueredo^c, Rosa García^a

^aLaboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

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

^cLaboratorio de Química General. Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela

Resumen.-

La zeolita tipo cancrinita nitrada se sintetizó a partir de un catalizador agotado proveniente de la industria petrolera como fuente de aluminio, un silicoaluminato comercial (SiO_2) y nitrato como anión de compensación, aplicando un diseño experimental factorial 2^3 a fin de obtener, de una manera clara y concisa, la influencia en la síntesis, de las variables: tiempo de reacción, temperatura y concentración de NaOH. Los resultados obtenidos fueron estadísticamente analizados, encontrándose que el tiempo de síntesis es el factor más importante en la obtención de este tipo de zeolitas. Adicionalmente, se concluyó que el empleo de un catalizador agotado, puede ser utilizado como una fuente de aluminio en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita, representando una alternativa viable para la minimización de estos desechos.

Palabras clave: Cancrinita, Catalizador agotado, Diseño experimental factorial, Zeolitas.

Synthesis of nitrated cancrinite-type zeolites, from unconventional raw materials, using a 2^3 factorial statistical design

Abstract.-

A nitrated cancrinite-type zeolite was synthesized from a spent catalyst from the oil industry as source of aluminum, a commercial aluminosilicate provider (SiO_2) and nitrate as anion compensation, using a design 2^3 factorial experimental to obtain in a clear and concise manner, the influence of variables in the reaction synthesis: reaction time, temperature and concentration of NaOH. The results were statistically analyzed and it was found that the synthesis time is the most important factor to obtain such zeolites. Additionally, it was concluded that a spent catalyst can be used as an aluminum source in the synthesis of zeolites cancrinite, representing a viable alternative for the minimization of this waste.

Keywords: Cancrinite, Catalyst used, Factorial experimental design, Zeolites.

Recibido: Marzo 2012

Aceptado: Julio 2012.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos más comunes para sintetizar zeolitas se basan en la combinación de diversos

materiales de partida tales como: arcillas, silicatos de sodio, óxidos e hidróxidos de aluminio en presencia de hidróxido de metales alcalinos, tratadas en condiciones hidrotérmicas a presión autógena o no, en periodos de minutos a días. La síntesis de estos materiales puede ser, en algunos de los casos, extremadamente costosa debido a los reactivos utilizados. En la actualidad se estudian

* Autor para correspondencia

Correo-e: ocantof@uc.edu.ve (Freddy Ocanto)

nuevas rutas de síntesis donde los materiales de partida no sean los que rutinariamente se emplearían, ejemplo de ello es la síntesis de la NaP1, herschelita, Linde F y chabazita potásica, las cuales son sintetizadas utilizando subproductos de la combustión del carbón producidos en centrales térmicas [1, 2, 3].

Nuestro grupo de investigación ha sintetizado zeolitas tipo cancrinita a partir de la zeolita X [4]. Esta última zeolita, a pesar de su amplia disposición en el mercado, puede ser más valiosa que el material sintetizado a partir de ella. En busca de nuevos materiales de partida como fuente de silicio y aluminio, nos planteamos realizar la síntesis de este sólido utilizando como material de partida un catalizador ya empleado en la Refinería El Palito (Estado Carabobo, Venezuela) a fin de obtener con ello, una alternativa útil que permita el reciclaje del mismo. De esta manera, se contribuye a la minimización de unas 295.000 toneladas de catalizadores que son desechadas después de su agotamiento.

Venezuela, país cuya economía está sustentada en la industria petrolera, posee un gran número de refinerías. Así, sólo en la Refinería El Palito en el estado Carabobo, se procesan 5,5 millones de toneladas de petróleo por año, lo que demuestra que se deben generar una importante cantidad de catalizadores agotados. Este hecho implica un fuerte impacto ecológico, ya que poco de este material es reciclado.

En esta investigación se pretende realizar aportes fundamentales en la implementación de una nueva ruta de síntesis de zeolitas tipo cancrinita nitradas partiendo de catalizadores agotados con composición básica en Al_2O_3 . De esta manera, se contribuye con dos objetivos básicos: minimización de los desechos generados por la industria petrolera y abaratamiento en la síntesis de esta singular zeolita.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La presente investigación se basó en el estudio experimental de la síntesis de zeolita tipo cancrinita a partir de un catalizador agotado utilizado en la reformación catalítica, proveniente de la

industria petrolera cuyo principal componente es alúmina, y un producto comercial proveedor de silicoaluminato cuyo principal componente es el óxido de silicio. Para ello se aplicó un diseño experimental factorial a fin de obtener, de una manera más clara y concisa, la influencia de algunas variables tomadas en cuenta sobre la cantidad y la calidad de cristales de cancrinita que fuesen sintetizados a partir de las muestras ya antes mencionadas. Luego de la aplicación de lo antes expuesto, se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos a través de un software para cálculos estadísticos (STATGRAPHICS Centurion XV), siendo la variable de respuesta el promedio de los picos característicos de la zeolita cancrinita nitrada-

2.1. Identificación y selección de los factores y niveles que influyen en la síntesis de la zeolita cancrinita

La bibliografía [4-11] determina que en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita, los factores con mayor influencia para obtener este material zeolítico son: temperatura, concentración de NaOH y tiempo de síntesis. Se recomienda utilizar temperaturas bajas de síntesis para obtener zeolitas con una baja relación Si/Al. De la misma manera, la concentración de NaOH influye en la aparición de una mezcla de productos, y por último, pero no menos importante, el tiempo de síntesis influye en la formación de cristales más definidos.

2.2. Identificación de los niveles correspondientes a cada factor

Tabla 1: Factores y niveles seleccionados para el desarrollo del diseño factorial aplicado.

Factores	Nivel I	Nivel II
Temperatura (°)	60	100
Concentración de NaOH (M)	8	10
Tiempo de síntesis (h)	30	60

A fin de determinar los niveles correctos para la obtención de zeolita cancrinita, se realizaron un conjunto de síntesis preliminares, variando en

cada una de ellas los valores de cada factor, de los resultados previos obtenidos se escogieron los niveles reportados en la Tabla 1.

2.3. Selección del arreglo ortogonal

Una vez seleccionados los factores que intervinieron en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita a partir del catalizador agotado y el silicoaluminato, y de los niveles con los cuales se trabajarían, se escogió el arreglo ortogonal, es decir se realizaron todas las combinaciones posibles entre los niveles de los factores en estudio (Tabla 2).

2.4. Síntesis de zeolita cancrinita

Se identificaron 8 envases de teflón de la siguiente manera: 1, a, b, c, ab, ac, bc y abc, con 1,59 gramos de NaNO_3 y una solución de NaOH de 8 ó 10M, tal como se reporta en la Tabla 2. Posteriormente se adicionó el catalizador agotado y el silicoaluminato comercial, a fin de obtener una relación $\text{Si/Al} = 1$. Los recipientes previamente cerrados, se colocaron en una estufa a 80 y 100°C a tiempos de cristalización de 30 y 60 horas. Transcurrido el tiempo de cristalización para cada reacción, se filtró y lavó los cristales de zeolita cancrinita hasta pH neutro y secados en una estufa a 80°C, posteriormente los sólidos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), IR-TF y área específica

3. Análisis y Discusión de Resultados

Al observar los espectros IR de los sólidos obtenidos bajo las condiciones de síntesis establecidas por el diseño factorial empleado (Figuras 1 y 2), se distingue la transformación de los materiales de partida a otro material, ya que las bandas presentadas por la mezcla en el intervalo de $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ desaparecen, presentando nuevas bandas en la región antes descrita y una banda a 1430 cm^{-1} . Al comparar estos resultados con los reportados por Barnes [10], se pudo identificar la zeolita cancrinita nitrada. Estos resultados demuestran que los niveles de temperatura, tiempo de cristalización y la concentración de NaOH seleccionados favorecen la obtención del tipo de la cancrinita nitrada.

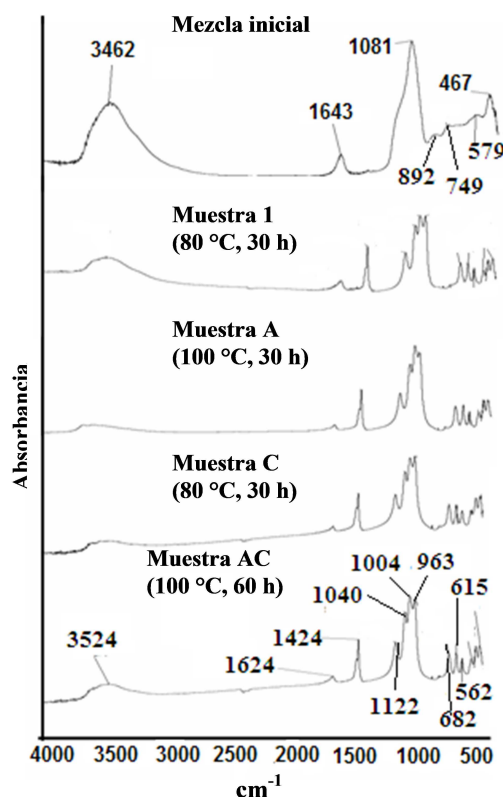


Figura 1: Espectros de IR de la síntesis de los sólidos obtenidos a una concentración de NaOH 8 M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

En general, se puede observar, que a los niveles mayores de concentración de base, temperatura y tiempo de síntesis, la intensidad y definición de las bandas es mayor, lo cual confirma la importancia de estos factores en la síntesis de zeolitas cancrinita. Un incremento de estos parámetros permite la aparición de una mayor cantidad de cristales y una mejor definición de los mismos (Muestra ABC).

Para complementar los estudios realizados por IR-TF, se efectuaron análisis por DRX.

En los difractogramas de los sólidos obtenidos (Figuras 3 y 4), se observa la transformación de los materiales de partida a zeolita cancrinita nitrada, ya que de la poca definición de picos presentada por la mezcla inicial, emergen nuevos picos cuyos valores son semejantes a los reportados en la literatura.

En estos difractogramas se puede observar que para los factores definidos para el nivel II, (Tabla 1), hay un incremento del grado de cristalinidad de la zeolita cancrinita, en comparación a

Tabla 2: Arreglo ortogonal para el diseño factorial de 2^3 aplicado en la síntesis de zeolitas cancrinitas a partir de una mezcla de SiO₂ y un catalizador agotado de reformación catalítica.

Corrida	Combinaciones obtenidas	Factores		
		Temperatura (°)	Concentración de NaOH (M)	Tiempo (h)
1	1	80	8	30
2	a	100	8	30
3	b	80	10	30
4	ab	100	10	30
5	c	80	8	60
6	ac	100	8	60
7	bc	80	10	60
8	abc	100	10	60

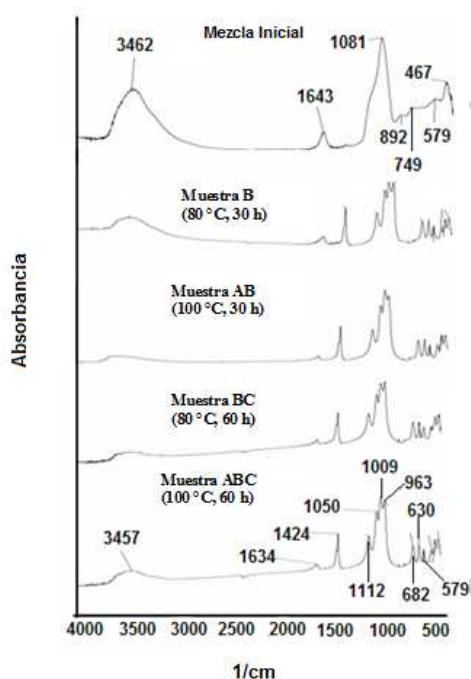


Figura 2: Espectros de IR de la síntesis de los sólidos obtenidos a una concentración de NaOH 10 M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

los del nivel I (Tabla 1), este hecho se evidencia en una mayor intensidad y definición de los picos en los difractogramas de las muestras sintetizadas a las condiciones experimentales definidas para el nivel II.

Una de las características más relevantes presentadas por las zeolitas es la microporosidad. Si

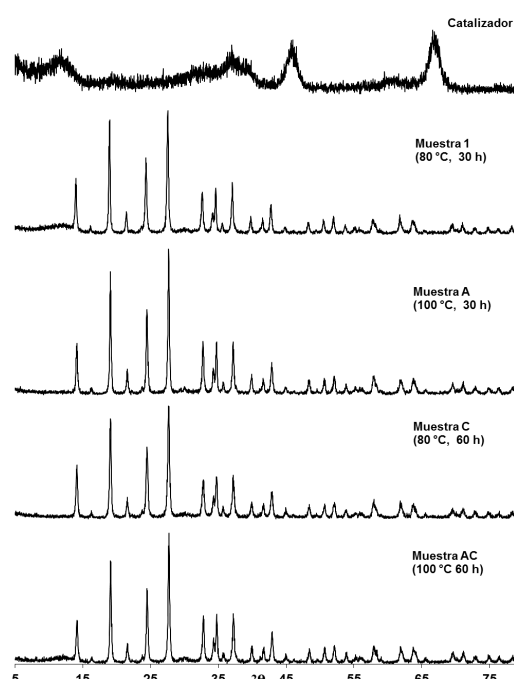


Figura 3: Síntesis de los sólidos obtenidos a una concentración de NaOH 8M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

bien cada tipo de zeolita no posee un valor exacto del área específica, esta medida puede indicar si realmente ha ocurrido una transformación de la materia prima dentro del proceso de síntesis.

En general, los valores del área específica de los sólidos obtenidos señalan la transformación de la mezcla de partida al sólido de interés (cancrinita nitrada), debido a la diferencia de área

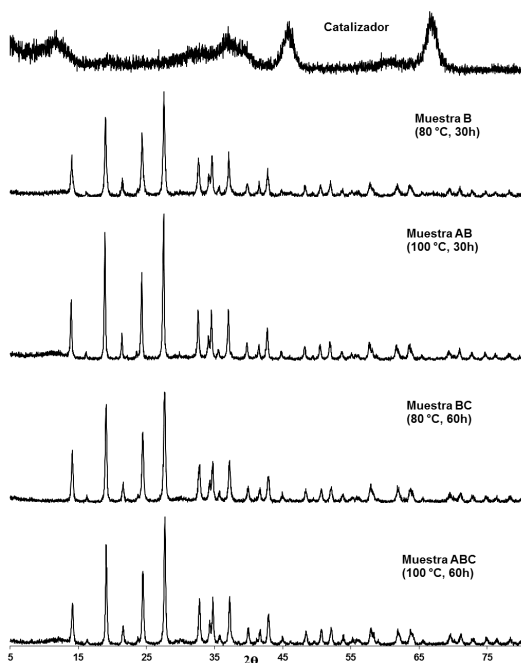


Figura 4: Síntesis de los sólidos obtenidos a una concentración de NaOH 10M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

Tabla 3: Área específica de los sólidos sintetizados a una concentración de NaOH de 8M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

Muestra	Área específica (m ² /g)
1 (80° C, 30 h)	89
A (100°C, 30 h)	76
C (80°C, 60 h)	63
AC (100°C, 60 h)	50
Mezcla Inicial	111

Tabla 4: Área específica de los sólidos sintetizados a una concentración de NaOH de 10M con condiciones de tiempo y temperatura variable.

Muestra	Área específica (m ² /g)
B (80° C, 30 h)	66
AB (100°C, 30 h)	42
BC (80°C, 60 h)	42
ABC (100°C, 60 h)	41
Mezcla Inicial	111

específica de la mezcla inicial y las muestras analizadas. Al comparar los valores de las Tablas 3 y 4, se puede ver que a mayor concentración de base, el área específica de las muestras analizadas disminuye, este hecho se debe a que el proceso de despolimerización es más efectivo, lo que trae como consecuencia un mejor efecto de nucleación y posterior precipitación de los cristales de la zeolita deseada. Estos resultados apoyan a los obtenidos mediante IR-TF y DRX.

De acuerdo a las reglas de Ostwald, la primera fase para la formación de cristales en solución es termodinámicamente la menos favorable y sólo con el tiempo esta fase incrementa su estabilidad [8]. Al analizar la influencia de este factor sobre el área específica de los sólidos obtenidos, se puede confirmar lo descrito en el párrafo anterior para las muestras sintetizadas a 60 horas, cuyas áreas superficiales fueron menores que para aquellas zeolitas sintetizadas a 30 horas. Esta disminución es el resultado del bloqueo de los poros de la zeolita sintetizada por los aniones que se encontraban en solución [5]–[11] y del aumento del grado de cristalinidad de la zeolita cancrinita sintetizada.

En lo que respecta a la temperatura, la misma presenta un comportamiento similar a los dos factores anteriormente descritos, demostrando con ello, que ésta también presenta un efecto en el incremento en la tasa de polimerización de los enlaces Si-O-Al y en la cristalización de la zeolita cancrinita.

Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación utilizando zeolita X, como fuente de silicio y aluminio, concentración en NaOH 8M y composición en nitrato igual al 100 % y este método de síntesis propuesto, se pudo observar gran similitud entre los espectros de IR y los difractograma de los productos obtenidos para los métodos de síntesis empleados. Adicionalmente, se observó que el valor del área superficial de la cancrinita nitrada sintetizada a partir de zeolita X fue de 26 m²/g, valor que es mucho menor a los reportados por las cancrinitas nitradas sintetizadas a partir de la mezcla inicial (Tablas 3 y 4). Este hecho está estrechamente relacionado con el material de

partida de la síntesis, debido a que es mucho más fácil romper los enlaces Al-O-Si de un material zeolítico o feldespatoide que los enlaces presentados por grupos Si-O-Si amorfos, ya que los grupos aluminatos presentes en la estructuras de los primeros son mucho más reactivos [11]. Así, mientras más fácil es el rompimiento de los enlaces (Si-O, Al-O), entonces el tiempo de cristalización será mucho menor, logrando una mayor cristalinidad.

3.1. Análisis de la varianza y efectos presentados por los factores que influyen en la síntesis de zeolitas cancrinitas:

Los valores obtenidos para la intensidad promedio de los picos de difracción de rayos X ($2\theta = 14,06; 19,02; 24,39; 27,56; 32,67; 34,63; 37,11$), se procesaron utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XV, a fin de determinar los efectos de las variables principales y sus interacciones.

Tabla 5: Efectos estimados y sus errores estándares para el diseño 2^3

Efecto	Valor estimado	Error estándar
Promedio	666,37	1,70
A: Temperatura	41,23	3,40
B: Conc. NaOH	81,65	3,40
C: Tiempo	87,65	3,40
AB	-5,72	3,40
AC	6,65	3,40
BC	36,24	3,40
Bloque	-0,12	3,40

Al observar la Tabla 5, es posible visualizar que el tiempo de cristalización es el de mayor magnitud, seguido de la concentración de NaOH y por último de la temperatura; por lo tanto es posible inferir que el tiempo de cristalización es el factor que más influye en la síntesis estudiada. Por otra parte, se puede observar que de las interacciones posibles entre los diferentes factores, el efecto de la concentración sobre el tiempo (efecto BC) también es importante, mientras el efecto de la temperatura sobre la concentración

presentó un valor negativo. Esto podría interpretarse como una manera de indicar que al aumentar simultáneamente la temperatura y la concentración de NaOH disminuye la cristalinidad de la zeolita tipo cancrinita, tal vez, porque el proceso de cristalización ocurre rápidamente sin dar la oportunidad del crecimiento de los cristales. Por otro lado, la interacción de la temperatura (A) con el tiempo de cristalización (C), y según los resultados obtenidos, parece no tener mayor influencia entre ellos, posiblemente debido a que en las condiciones a las cuales se realizó la síntesis, la mayor contribución del tiempo de cristalización minimiza u opaca el efecto de temperatura en la cristalinidad del sólido obtenido (obsérvese que la relación de efectos $C/A \approx 2$).

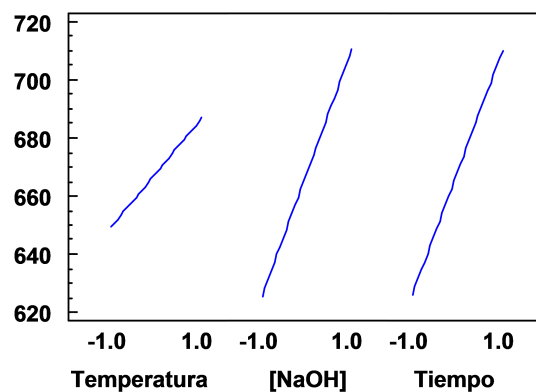


Figura 5: Efecto de los principales factores que influyen sobre la síntesis de la zeolita tipo cancrinita

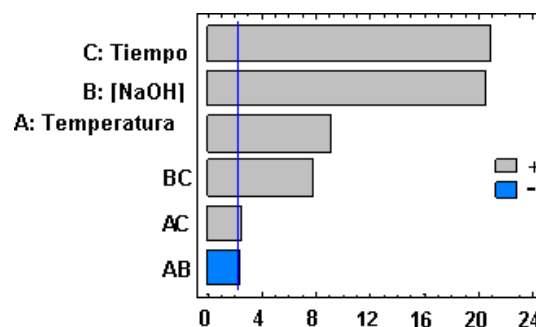


Figura 6: Análisis por la estandarización por pareto de la síntesis de la zeolita tipo cancrinita.

La Figuras 5 y 6 expresan la influencia de los niveles sobre las variables respuestas. Para todos los casos, un nivel positivo (1, 0) representa

un aumento en la cristalinidad de los sólidos estudiados. Es conocido en la literatura que aumentos de temperatura, tiempo y concentración de NaOH pueden influir positivamente en la obtención de cristales más perfectos en la síntesis de zeolitas ricas en aluminio

Tabla 6: Análisis de varianza para las variables estudiadas

Variable	SC	gl	MC	F_{Cal}
A	6800,48	1	6800,48	147,17
B	26663,6	1	26663,6	577,01
C	30731,8	1	30731,8	665,05
AB	130,76	1	130,76	2,83
AC	176,62	1	176,63	3,82
BC	5254,08	1	5254,08	113,70
Bloque	0,06	1	0,06	0,00
Error	369,68	8	46,21	

SC: Suma de cuadrados, gl: Grados de libertad, Mc: Media de cuadrados.

Para corroborar las apreciaciones anteriores se realizó el análisis de varianza mostrada en la Tabla 6, la cual permite determinar cuál de estos efectos es estadísticamente significativo. Para que un efecto pueda considerarse estadísticamente significativo, el F calculado debe ser considerablemente mayor que el F-teórico (F_0), el cual para nuestro caso es $F(0,01, 1,8)$ fue 11,26.

Aunque Bicking [12], recomienda no usar los resultados estadísticos para establecer relaciones fisicoquímicas, sino como herramienta para la mejora de procesos, se podría especular sobre las razones que explican el comportamiento de las variables estudiadas:

- **Tiempo de reacción:** la mayor influencia del tiempo de reacción para la síntesis realizadas es muy probable debido a que se está partiendo de material amorfo y es más fácil romper los enlaces Al-O-Si del material zeolítico o feldespatoide que los enlaces presentados por grupos amorfos, debido principalmente a que los grupos aluminatos presentes en la estructuras zeolíticas, son mucho más reactivos [11]; y tal como se mencionó anteriormente, la primera fase para la formación de

cristales en solución es termodinámicamente la menos favorable y sólo con el tiempo esta fase incrementa su estabilidad [8].

- **Concentración de NaOH:** la influencia de la concentración de NaOH, en el proceso de síntesis de la zeolita es un factor determinante para la nucleación y posterior obtención de los cristales de zeolita, ya que a medida que la concentración de OH^- aumenta, también lo hace la digestión de los materiales de partida (fuente de Si y Al) por lo que la despolimerización del material partida se realiza rápidamente.
- **La temperatura y el tiempo de síntesis:** la temperatura y el tiempo de síntesis son dos factores cuyo efecto se ve reflejado tanto en la aparición de un tipo determinado de zeolita como en la cantidad y calidad de los cristales obtenidos. La temperatura, al igual que la concentración de NaOH, incide directamente sobre la despolimerización de los materiales de partida, es decir sobre el rompimiento de los enlaces de Si-O y Al-O presentes en la misma, ya que acelera el rompimiento de los enlaces, pero, por los resultados obtenidos en el análisis de varianza pareciera que el mayor efecto es el tiempo.

También es de recordar que para la síntesis de zeolita con baja relación Si/Al, como es el caso de la zeolita cancrinita, el intervalo de temperatura recomendada es de 25 a 120°C, en este estudio se varió de 80 a 100°C, por lo que no resulta extraño que este factor no tuviera una gran influencia en la síntesis como el tiempo de cristalización y la concentración de OH^- .

El incremento en la concentración de OH^- puede acelerar el crecimiento de los cristales y disminuir el período de inducción para la formación de núcleos, este efecto puede atribuirse en parte, a una mayor cantidad de reactivo disuelto por el álcali. Esto ayuda a un crecimiento más rápido de los núcleos a partir de un mayor número de encuentros o choques entre las especies precursoras en la solución.

4. Conclusiones

La aplicación de diseños factoriales, permitió determinar de una forma mucho más sistemática, el efecto de las variables que intervienen en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita.

La concentración de NaOH, la temperatura y el tiempo, muestran un efecto estadísticamente significativo sobre la cristalinidad de las zeolitas tipo cancrinita sintetizadas.

La concentración de NaOH y el tiempo de síntesis fueron factores que afectaron la obtención de zeolitas tipo cancrinita a partir de silicoaluminato de sodio y catalizador agotado, es decir que la respuesta dada en el nivel de un factor depende del nivel seleccionado del otro factor.

El tiempo de síntesis fue el factor más importante en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita. El segundo factor de importancia fue la concentración de NaOH.

El empleo de un catalizador agotado usado en procesos de la refinación petrolero, puede ser utilizado como una fuente de aluminio en la síntesis de zeolitas tipo cancrinita, y representa una alternativa viable para la minimización de estos desechos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCH-UC por el financiamiento recibido.

Referencias

- [1] Juan, R., Hernández, S., Querol, X., Andrés, J. y Moreno, N. (2002). "Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 299-304.
- [2] Umaña, J. (2002). "Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón". Tesis doctoral no publicada, Universidad Politécnica de Cataluña.
- [3] Chang, H.; Shih, W. (2000) *Ind. Eng. Chem. Res.* "Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions". 39, 4185-4191.
- [4] Linares, C., Madriz, S., Goldwasser, M. y Urbina de Navarro, C. (2001). "A novel method for the synthesis of cancrinite type zeolites" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135, 331-339.
- [5] Barrer, M.; Beaumont, R; Colella, C. (1970) "Chemistry of soil Minerals. Part VII. Synthesis, Properties, and Crystal Structure of Salt-filled Cancrinites". *J. Chem. Soc. (A)*. pp. 1523-1531.
- [6] Zheng, K., Gerson, A., Addai-Mensah, J. and Smart, R. (1997). "Bayer process plant scale: transformation of sodalite to cancrinite *Journal Crystal Growth*". 171 (1), 197-208.
- [7] Hackbarth, K., Gesing, T., Fechtelkord, M., Stief, F. and Buhl, 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". *J. Microporous and Mesoporous Mater.* 30 (2), 347-358.
- [8] Cundy, C. and Cox, P. (2005). "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism". *Microporous and Mesoporous Mater.* 82 (1), 1-78.
- [9] Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez Fuente, G. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas Venezuela. (2000).
- [10] 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 Mater.*, 31 (3), 287-302.
- [11] Schott, J. and Oelkers, H. (1995) "Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity". *Pure and Apply. Chem.* 67 (6), 903-910.
- [12] Bicking, M., Hayes, T., Kiley, J. and Deming, S. (1993). "An Experimental Design Approach to the Optimization of Supercritical Fluid Extraction for the Determination of Oil and Grease in Soil". *J. Chromatographic science*. 31, 170-176.