

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ANIONES SOBRE ZEOLITAS SINTÉTICAS MODIFICADAS CON SURFACTANTES

CARLOS VILLAVICENCIO¹, AURORA MOLINA², LENYS FERNÁNDEZ¹

¹Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Laboratorio de Electroanálisis,
Apdo. 89000, Caracas 1080A, Venezuela.

²Universidad Simón Bolívar, Departamento de Ciencias de los Materiales, Laboratorio de Metalurgia Extractiva,
Apdo. 89000, Caracas 1080A, Venezuela. e-mail: carlosr.villavicencio@gmail.com

Recibido: noviembre de 2008

Recibido en forma final revisado: junio de 2009

RESUMEN

El presente trabajo contempla el estudio bajo condiciones hidrotérmicas en medio alcalino de la síntesis de zeolitas, utilizando como materia prima caolín previamente seleccionado entre diversos aluminosilicatos de procedencia venezolana y el cual fue calcinado durante 1,5 horas a la temperatura de 700°C. La optimización de la síntesis se llevó a cabo variando parámetros como concentración de NaOH 2,0 M, temperatura y tiempo de cristalización 90°C durante 3 horas. Con fines comparativos, se llevó a cabo la síntesis de la zeolita A pura, siguiendo el procedimiento de la Asociación Internacional de Zeolitas (AIZ). Todos los productos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis químico elemental por espectrometría óptica de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (EEA-PIA), y espectroscopia infrarrojo (IR-TF). Por otra parte, las aplicaciones de las películas de zeolita sintetizada en dichas condiciones saturadas con calcio y sodio, por separado, y modificada por los surfactantes catiónico denominado bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) y no iónico llamado Triton X-100, para la posterior modificación de la superficie electródica de carbón vítreo (CV) en la detección por oxidación de compuestos fenólicos, por voltametría cíclica, presentaron mejoras en la respuesta voltamétrica a pH 9,2 y 9,6 comparadas con la del carbón vítreo sin modificar, atribuido a los efectos del pH y de los surfactantes en la superficie de la zeolita.

Palabras clave: Zeolita, Caolín, Síntesis, Tratamiento hidrotérmico, Modificación superficial, Surfactante, Electroodos modificados con zeolitas, Voltametría cíclica, Detección, Censores electroquímicos.

STUDY OF ANION ADSORPTION ON MODIFIED SYNTHETIC ZEOLITES WITH SURFACTANT

ABSTRACT

This work concerns the study of the synthesis of zeolites under hydrothermal conditions in an alkaline medium, using, as raw material, kaolin previously selected from various aluminosilicates from Venezuela and which was heated for 1.5 hours at a temperature of 700°C. The optimization of the synthesis was conducted by varying parameters such as concentration of NaOH 2.0 M, temperature and time of crystallization at 90°C for 3 hours. For purposes of comparison, we carried out the synthesis of pure zeolite A, according to the procedure of the International Association of Zeolites (IZA). All products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), elemental chemical analysis by emission spectroscopy (ICP-AES) and infrared spectroscopy (FT-IR). On the other hand, the applications of zeolite films synthesized in these conditions saturated with calcium and modified by surfactants named cetyltrimethylammonium bromide (*CTAB*) and non-ionic named Triton X-100, for the subsequent modification of the glassy carbon electrode surface (GC) in the detection by oxidation of phenolic compounds, by cyclic voltammetry, showed improvements in the voltammetric response to pH 9.2 and 9.6 compared with that of the unaltered glassy carbon, attributed to the effects of the surfactants and pH on the surface of the zeolite.

Keywords: Zeolite, Kaolin, Synthesis, Hydrothermal treatment, Surface modification, Surfactant, Zeolite modified electrodes, Cyclic voltammetry, Detection, Electrochemical sensing.

INTRODUCCIÓN

Las *zeolitas* son aluminosilicatos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, caracterizados por ser microporosos, hidratados y altamente cristalinos cuya estructura forma cavidades ocupadas por cationes grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible en el cristal, reportado por Breck (1974); Walcarius *et al.* (1997); Tomlinson (1998); y más recientemente, Granada *et al.* (2006).

La estructura de las zeolitas consiste en un esqueleto o armazón basado en una extensa red tridimensional de tetraedros TO_4 , siendo T iones de Si o Al principalmente. La variada disposición o configuración espacial de los tetraedros origina un patrón continuo conformado por espacios vacíos y canales de tamaño discreto, lo cual le confiere una elevada área superficial y capacidad para la discriminación molecular, tanto de tamaño y forma, razón por la cual se les conoce como tamices moleculares (Granada *et al.* 2006), tal como se muestra en la figura 1.

Como consecuencia de la sustitución de Al por Si la estructura se carga negativamente por la diferencia entre los tetraedros $[(AlO_4)^{5-} \text{ o } (AlO_2)^-]$ y $[(SiO_4)^4- \text{ o } (SiO_2)]$, descritos en los trabajos de Granada *et al.* (2006). Estos sitios negativos son equilibrados por contraiones, generalmente cationes alcalinos y alcalinotérreos, que pueden ser sustituidos por otros cationes, así, proporcionando zeolitas con la propiedad de intercambio iónico.

La estructura particular que tienen las zeolitas las dotan de extraordinarias propiedades que le permiten actuar como catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes. Debido a ello, éstas han sido utilizadas en una amplia gama de aplicaciones que incluyen el control de la contaminación de agua y aire, fabricación de detergentes, tratamiento y manejo de desechos radioactivos, purificación por deshidratación o/y separación de gases, control de minerales en agricultura, refinación de petróleo, etc., reportados por Breck (1974) y Virta (1990). De hecho, en los últimos 50 años, estos materiales han constituido los catalizadores más importantes en la industria petroquímica. Más recientemente, las aplicaciones de las zeolitas como tamices moleculares han tenido un creciente interés para el reconocimiento, discriminación y organización de átomos, moléculas e iones, especialmente en dispositivos fotoquímicos y fotoelectroquímicos reportados a partir de Walcarius *et al.* (1997). El surgimiento de los electrodos modificados con zeolita está incluido en este campo.

La temperatura de metacaolinización desempeña un papel importante en la determinación del tipo de zeolita formada en la reacción hidrotérmica. Mientras más elevada es la temperatura de calcinación, más rápida es la conversión a zeolita p.e. hidroxisodalita HS. La temperatura de calcinación (T_c), a su vez depende del origen de la caolinita cruda, influyendo ambos en los cristales de la zeolita, los cuales no aparecen separados sino en la forma de aglomerados grandes, indicando que el proceso de formación es diferente de cuando los reactivos sintéticos (silicato de sodio y alumi-

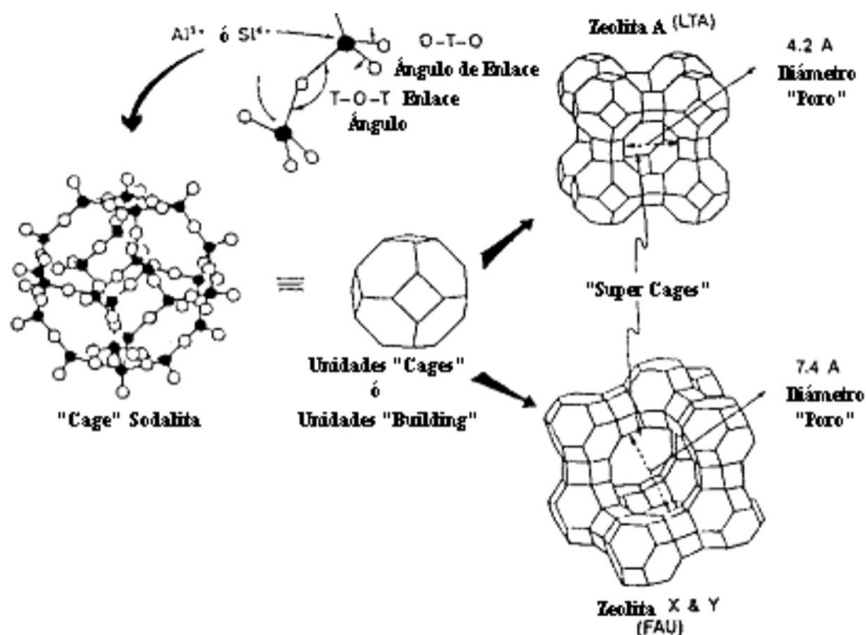


Figura 1. Estructuras de esqueleto de las zeolitas *linde A* y *faujasita* (X o Y), resultante de la interconexión de unidades "building", "cages" *sodalita*, obtenidas por arreglos espaciales de los tetraedros TO_4 (T = Si o Al).

Los nodos de la línea del trazado representan los átomos tetraédricos (pertenecientes al tetraedro) y las líneas contiguas los átomos de oxígeno (Walcarius *et al.* 1997).

nato de sodio) se disuelven enteramente en la solución de hidróxido de sodio antes del tratamiento hidrotérmico, reportado por Vitar (1990).

Breck (1974) y Tomlinson (1998), reportaron en términos generales, que la composición química del sistema define el tipo de zeolita que se puede producir, bajo determinadas condiciones de procesamiento. Se ha divulgado en los trabajos de Breck (1974), y desarrollados extensamente por los trabajos Kikuchi (1990), que la conversión de la arcilla a la zeolita y sus estructuras dependen de la cristalinidad inicial de la arcilla, y que la síntesis de zeolitas es altamente susceptible a las condiciones químicas del proceso principalmente por: la proporción, tipo y naturaleza de los materiales reactivos iniciales, tales como sólidos amorfos o geles; concentración necesaria de los reactivos promotores que se introduzcan, ya que requieren de un alto grado de sobresaturación de los componentes del sistema (gel y líquido sobrenadante) y concentración del álcali, pH, introducido en la forma de hidróxido metálico alcalino para proporcionar tanto el mineralizador como el patrón; la temperatura, el tiempo y tratamiento de reacción tanto de pre-cristalización o envejecido (formación del gel), como de cristalización son determinantes en la formación de la nueva fase. La temperatura de cristalización proporciona la energía necesaria para la formación de los núcleos a partir del gel.

La relación de proporcionalidad molar SiO_2/Al_2O_3 , también es determinante en la producción de la zeolita, estableciendo así el cociente de proporción molar Si/Al presente en la estructura cristalina de la zeolita, y por consiguiente en el tipo de zeolita obtenida, aspectos reportados por Kikuchi (1990) y Weitkamp & Puppe (1999).

Aiello & Barrer (1970), reportaron que la temperatura y el tiempo de calcinación influyen notablemente en la transformación del caolín, logrando hacer colapsar la fase cristalina de la caolinita sin promover la formación de la fase más estable de la mulita, estando afectadas por el nivel de cristalinidad y la presencia de otras fases y elementos no pertenecientes a la estructura cristalina de la caolinita.

Las zeolitas son catalizadores heterogéneos extremadamente versátiles y tienen un gran número de aplicaciones académicas e industriales en catálisis ácida. Costa *et al.* (2008) han estudiado la influencia del tipo de marco estructural de la zeolita, la relación $Si:Al$ de la zeolita, la temperatura de reacción y la concentración de sustrato sobre la velocidad de reacción. Las zeolitas microporosas y los (órgano) sílices ordenados mesoporosos han sido ampliamente utilizados como modificadores de electrodos debido a sus propiedades atractivas (el intercambio de iones y la selectividad de tamaño de las zeolitas, nanoreactores bien orde-

nados conteniendo un elevado número de centros activos ampliamente accesible en (órgano) sílices mesoporosos). Estas propiedades han sido inteligentemente combinadas a determinados procesos redox para mejorar la respuesta de los electrodos modificados resultantes o diseñar nuevos sistemas de detección electroquímica. Walcarius (2008), reportó las aplicaciones electroanalíticas de electrodos modificados con zeolitas.

Como método alternativo para la caracterización de estructuras arcillosas y zeolíticas, se encuentra el empleo de su capacidad de adsorción e intercambio iónico. El intercambio de iones es un proceso mediante el cual, los iones estabilizadores de carga que se mantienen sobre un sólido poroso, prácticamente insoluble, son intercambiados por iones de una solución que se pone en contacto con el sólido. El estudio de la adsorción reversible de cationes y aniones, según el tratamiento específico aplicado mediante procedimientos químicos convencionales, permite caracterizar tanto las estructuras como los iones involucrados.

Se ha demostrado que electrodos compuestos, incorporando zeolita *Y*, en su forma de sodio, fueron capaces de inducir la electro-oxidación de fenol, también se ha establecido que el intercambio de sodio por protones deteriora gravemente la capacidad del electrodo para oxidar fenol, indicando que la composición del catión intercambiable de la zeolita es muy importante en el rendimiento del electrodo. Lemos *et al.* (2008), estudiaron la influencia de la naturaleza y el contenido de cationes en la zeolita, como litio, sodio, potasio, calcio y praseodimio, y en el electrolito soporte como sodio, potasio, cesio o amonio (NH_4^+). Para esta electro-oxidación de fenol, probablemente, debido a su influencia en la transferencia de masa de fenol dentro de electrodos compuestos de zeolita/grafito y, a los efectos de tráfico moleculares originado en el proceso de intercambio iónico se producen simultáneamente con la electro-oxidación, en la que el último de los cuales, tiene menos influencia. La presencia de estos cationes, como cationes compensantes en la zeolita, tiene una influencia directa en el rendimiento del electrodo, pero el contenido de catión en el electrolito también influye en esta acción. Aunque seguramente los procesos de intercambio iónico se producen durante las mediciones, no es significativo en comparación con la difusión del fenol en el electrodo.

Hernández (2005), reportó que dentro de los métodos electroanalíticos propuestos para la determinación de las condiciones de reacción que se lleva a cabo durante la adsorción superficial de las zeolitas, se encuentra la *voltametría cíclica*. La voltamperometría o voltametría, es ampliamente empleada para la caracterización electroquímica de moléculas en términos de sus potenciales redox y para la investigación

cualitativa de reacciones químicas que involucren transferencia de electrones. Con esta técnica se obtiene información sobre un analito favoreciendo la polarización de un electrodo de trabajo y midiendo la intensidad de corriente generada en función del potencial aplicado.

El presente trabajo tuvo tres objetivos definidos. En primer lugar lograr la optimización de la síntesis de materiales con alto valor agregado y con múltiples aplicaciones (zeolitas) utilizando materia prima venezolana. Segundo, en relación al posterior uso que se le pueda dar a la zeolita, la cual al ser modificada superficialmente, estaría destinada al tratamiento de aguas industriales servidas con el objeto de remover aniones disueltos que pudieran afectar sistemas bióticos en general. Por último, la utilización de una técnica electroquímica donde el electrodo de trabajo (carbón vítreo) se modifique con dicho material y con el cual se estudie la adsorción de contaminantes derivados de compuestos fenólicos.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

En este apartado se describen todos los aspectos relaciona-

dos al procedimiento experimental, así como de los reactivos, materiales y equipos utilizados.

Reactivos, materiales y equipos

Para la síntesis se emplearon reactivos de grado analítico (según procedimiento de la Asociación Internacional de Zeolitas, AIZ), así como fuentes minerales, entre los cuales se seleccionaron la materia prima para la obtención de zeolitas, basado en algunos aspectos considerados en trabajos anteriores, reportados por Vaughan (1999) y Chandrasekhar & Pramada (1999), entre otros.

Caolín procedente de las minas de caolín ubicadas en la región venezolana del Km. 88 en el estado Bolívar, identificado como: *Cao 88*, el cual fue previamente activado térmicamente (metacaolín: *MetaCao 88*) dentro de una mufla a 700 °C por un tiempo de 1,5 horas para la síntesis de la zeolita correspondiente. La figura 2 muestra a) el difractograma de la muestra de caolín sin calcinar, b) la micrografía de la muestra de caolín sin calcinar, y c) el patrón de difracción de la muestra de caolín calcinado o activado térmicamente.

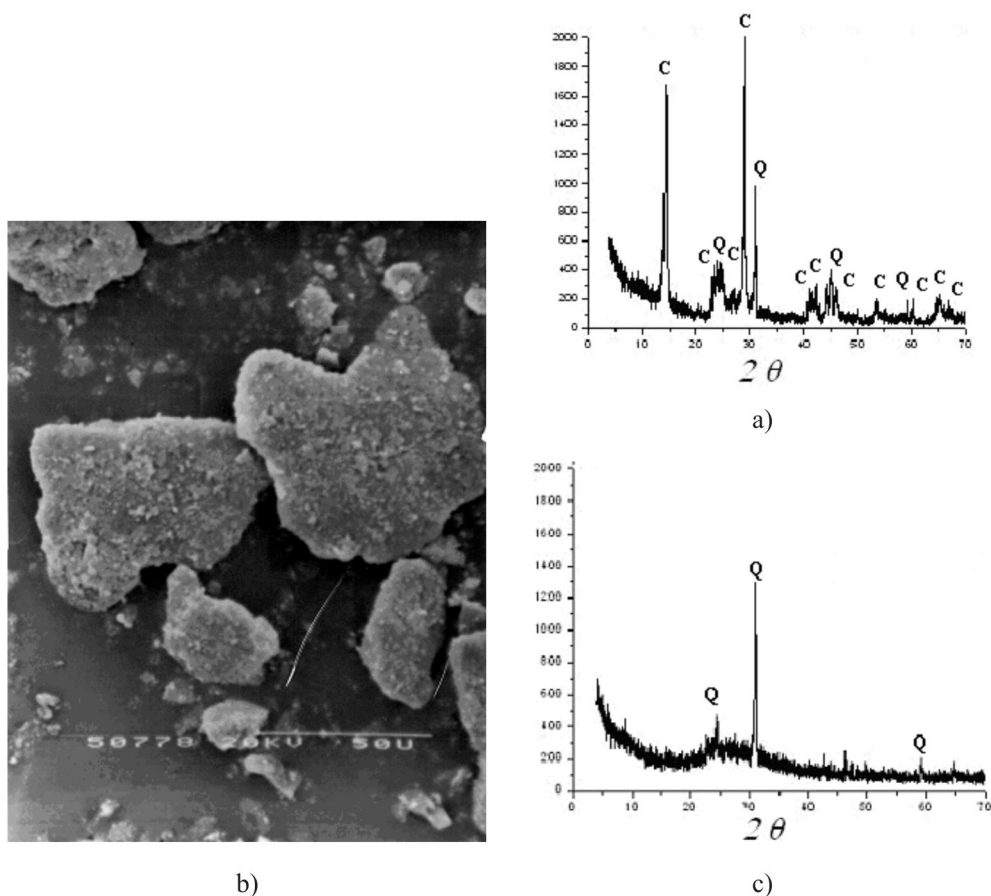


Figura 2. a) Patrón de Difracción de rayos X de la muestra *Cao 88*; C: caolinita, Q: cuarzo.

b) Fotomicrografía de MEB de: las partículas de caolín provenientes del Km. 88. c) Patrón de Difracción de rayos X de la muestra de caolín del Km 88 calcinado (metacaolín), identificado como *MetaCao 88*; Q: cuarzo.

La síntesis por tratamiento hidrotérmico (TH) se llevó a cabo en: baño de precisión con agitación mecánica y regulación electrónica "P-Selecta (España), Unitronic-Orbital C" para el proceso de cristalización por 3 horas a 90 °C.

La zeolita A sintetizada a partir del caolín bajo condiciones óptimas de concentración del mineralizador (NaOH : 2,0 M), temperatura y tiempo de cristalización nombradas anteriormente, fue identificada como *Zeo 2*. Las figuras 3 y 4 muestran el difractograma y las fotomicrografías, respectivamente, de la muestra *Zeo 2*.

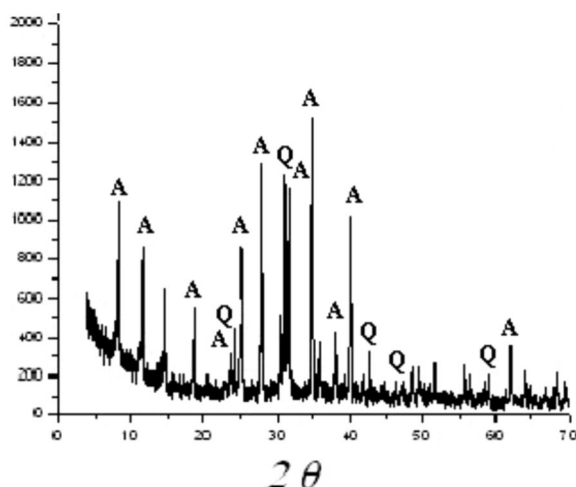


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la muestra *Zeo 2*; A: zeolita A y Q: cuarzo.

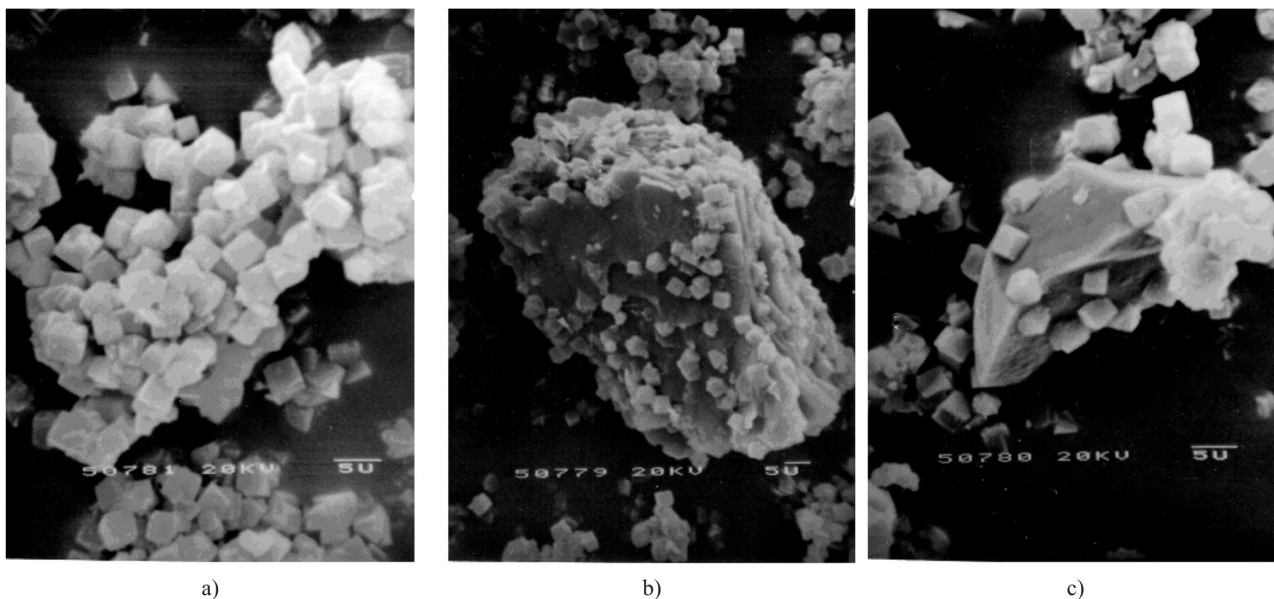


Figura 4. Fotomicrografías de MEB de: a) las partículas de zeolita A obtenidas bajo condiciones óptimas de síntesis (*Zeo 2*). b) partículas de zeolita *Zeo 2* formadas alrededor de conglomerados de caolinita; c) partículas de zeolita *Zeo 2* dispuestas alrededor de conglomerado de cuarzo no reaccionante.

La zeolita A sintetizada a partir de reactivos de pureza analítica, bajo condiciones hidrotérmicas altamente alcalinas, siguiendo el procedimiento de la IZA, identificada como Zeo A, es expuesta en la figura 5.

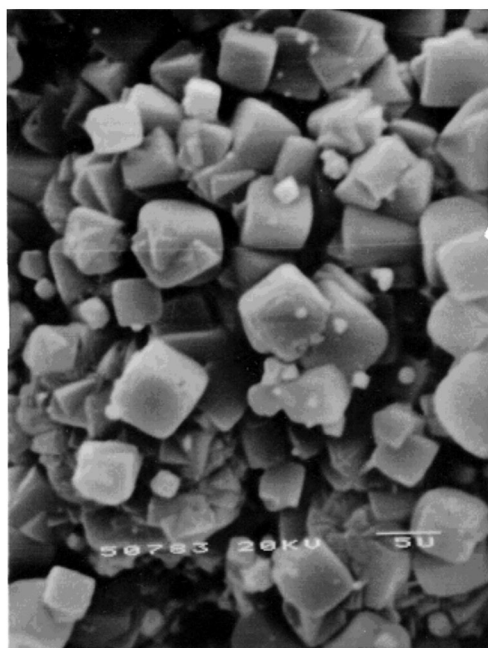
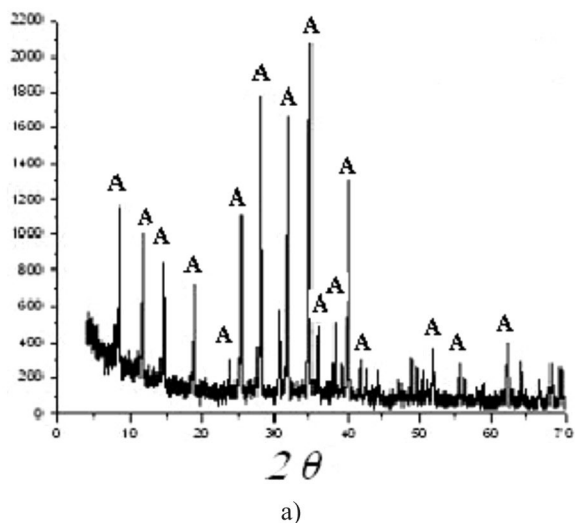


Figura 5. a) Patrón de difracción de la muestra de zeolita pura; A: zeolita A. b) Fotomicrografías de MEB de las partículas de zeolita A obtenidas bajo condiciones puras de síntesis.

Durante el procedimiento de Intercambio Catiónico, se emplearon los siguientes reactivos:

- Acetato de Amonio ($C_2H_7NO_2$); pureza: 98 %; suministrado por: Riedel-de Haën.
- Acetato de Sodio Trihidratado ($C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$); pureza: 99-101 %; suministrado por: Riedel-de Haën.

La modificación superficial de las zeolitas obtenidas, con los surfactantes empleados, se realizó primeramente, mediante intercambio iónico y saturación en soluciones de sales de los iones correspondientes y posteriormente por reacción en suspensión entre las partículas de zeolita y los surfactantes, utilizando los siguientes reactivos:

- Cloruro de calcio ($CaCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$); pureza: 84 %; procedencia: Riedel-de Haën.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio CTAB ($C_{19}H_{42}NBr$); pureza: 95 %; procedencia: Hopkin & Williams.
- Triton X-100 ($C_{94}H_{182}O_{41}$); pureza: 70 %; procedencia: Riedel-de Haën.

La modificación de la superficie electródica de carbón vítreo (CV) y los experimentos electroquímicos (voltamétricos) se realizaron empleando:

- Ciclohexano (C_6H_{12}); pureza: 99 %; suministrado por Merck.
- Perclorato de litio trihidratado ($LiClO_4 \cdot 3H_2O$); pureza: 99%; suministrado por Merck.
- 2-Clorofenol (C_6H_6OCl) y fenol (C_6H_6O); suministrado por Aldrich Chemicals.

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando la técnica de voltametría cíclica para la detección por oxidación del clorofenol, en:

- Celda convencional de un compartimiento y tres electrodos. Uno de ellos el electrodo de CV ($\text{Área} = 0,21 \text{ cm}^2$), sin modificar o/y modificado, como electrodo de trabajo; se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de $Ag/AgCl$ como electrodo de referencia. Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato modelo PAR-273A.
- Se empleó $LiClO_4$, como electrolito soporte. Todas las soluciones se prepararon con agua desmineralizada a una resistencia específica $\geq 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ y se purgaron con N_2 durante 15-20 minutos antes de hacer cada medición.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caolinita no es estable bajo condiciones altamente alcalinas y se pueden formar diferentes materiales zeolíticos. Según Zhao *et al.* (2004), sobre la alteración de la caolinita a la cancrinita y sodalita por depósito de residuos simulados

Hanford y su impacto en la retención de cesio, existen dos importantes procesos químicos implicados en la reacción entre la caolinita y las soluciones alcalinas: disolución de la caolinita, y la liberación de *Si* y *Al*, seguido por la formación de materiales zeolíticos. La similitud estructural entre zeolitas y feldspatoides explica la razón por la que pueden coexistir en los productos, y la fase cristalina dominante dependiendo de las condiciones de formación. La disolución de la caolinita se favorece a altas concentraciones de *NaOH*, que es revelante por la aparición de sodalita y cancrinita en la síntesis de los productos que en baja concentración de *NaOH*. Ríos *et al.* (2007) consideraron que la cancrinita parece más estable que la sodalita y sería el producto final, mientras que el material amorfo, la zeolita *LTA* y la sodalita serían la fase de transición. Sin embargo, la caolinita generalmente se convierte en una fase más reactiva (metacaolinita) mediante el calentamiento por encima de la temperatura de deshidroxilación. Los experimentos sobre la transformación química por deshidroxilación de caolinita entre 450 y 600 °C, resultan en la formación de metacaolinita. La descomposición de la metacaolinita, a una temperatura entre 980 y 1000 °C, produce un material amorfo a partir del cual cristaliza la mulita, que es coherente con los resultados obtenidos por Ríos *et al.* (2007). La transformación de la caolinita a metacaolinita es coherente con estudios anteriores, reportados por Milton (1956); Flank (1970); Murat *et al.* (1990), etc.

Cuando la caolinita se ha activado a alta temperatura, la nucleación y cristalización de las zeolitas *LTA* son esencialmente independiente de la densidad de defectos de la caolinita y la historia térmica de los precursores parece ser el principal parámetro de control, mientras que el proceso de formación de esta zeolita a partir de caolinita activada a menor temperatura muestra significativamente velocidades de reacción más rápido y energías de activación aparente más bajas.

La síntesis de la zeolita Linde tipo *A* (*LTA*) a partir de caolinita fue reportada por Ríos *et al.* (2009), por dos vías diferentes: (1) activación alcalina hidrotérmica convencional y (2) la fusión alcalina previa a reacción hidrotérmica, así como su nucleación y la historia de crecimiento. Usando el primer método, la co-cristalización de sodalita y cancrinita, probablemente a través de un intermediario zeolita *LTA* inestable, durante el tratamiento de caolinita en soluciones de *NaOH*. La adición de una fuente de *SiO₂* promueve la co-precipitación de varias fases zeolita, incluyendo zeolitas *LTA*, *X* y *P*, con restos de sodalita y cancrinita. Por fusión con *NaOH* seguido de reacción hidrotérmica, la caolinita es convertida en zeolita *LTA*, pareciendo estables termodinámicamente en las condiciones experimentales.

Al igual que el producto final (la zeolita *A*), las propiedades de estos minerales aluminosilicato (tanto la zeolita como el caolín) dependen de su estructura, composición química, etc. La figura 3 exhibe el difractograma de la muestra de zeolita *A* sintetizada bajo condiciones óptimas a partir de *Cao 88* calcinado, en la cual se pueden observar los picos de difracción característicos que indican la coexistencia de dos fases cristalinas correspondientes a la zeolita *A* formada bajo condiciones hidrotérmicas altamente alcalina y el cuarzo proveniente del material de partida, el cual es resistente en las condiciones de reacción de síntesis, aspectos también observables por MEB en la figura 4.

La diferencia entre la estructura inicial de la muestra de caolín, proveniente del Km. 88 del estado Bolívar e identificado como *Cao 88* (formado por pequeñas capas hexagonales de superficie plana; donde en su estructura cristalina de caolinita se distinguen dos láminas, una formada por tetraedros, en cuyos vértices se situarían los átomos de oxígeno y el centro estaría ocupado por el átomo de silicio, y otra formada por octaedros, en cuyos vértices se situarían los átomos del grupo hidróxido y el oxígeno, y en el centro el átomo de aluminio, además de presentar alto porcentaje de mineral cuarzo, constituido por cristales de silicato), activado térmicamente (calcinado: *MetaCao 88*) y la zeolita producida durante la reacción bajo tratamiento hidrotérmico (TH), correspondiente a la muestra *Zeo 2*, puede ser debida, entre otros factores, a la incorporación de sodio y agua de la solución de reacción dentro de la estructura.

Los resultados experimentales, relacionados con la síntesis de zeolitas, indicaron que a partir del *Caolín* del Km. 88 calcinado (*MetaCao 88*), es posible obtener zeolita metaestable tipo *A*; y su formación se optimizó a concentraciones molares de *NaOH* 2,0 M, temperatura de cristalización 90 °C durante 3 horas, caracterizada por poseer una elevada capacidad de intercambio iónico y morfología cúbica tal como la mostrada en la figura 4.

Como los aluminosilicatos porosos exhiben un amplio rango de contenido de aluminio, las propiedades de estos materiales han sido establecidas con la relación de proporcionalidad *Si/Al*. De tal manera que cuando la proporción *Si/Al* se incrementa, la actividad catalítica y las capacidades de intercambio iónico disminuyen, la resistencia ácida y la estabilidad térmica aumentan al igual que las propiedades superficiales de hidrofílico a hidrofóbico, aspectos reportados por Walcarius *et al.* (1997).

Cabe destacar, que la caracterización de los materiales se hizo desde los de partida (materia prima), de tal manera de predeterminedar y asegurar un proceso de alto rendimiento, que permitiera obtener como productos, materiales de un

nivel de pureza óptimo, y realizar las modificaciones necesarias al procedimiento establecido de tal manera de lograr un rendimiento práctico lo más cercano posible al teórico, minimizando el margen de errores experimentales.

La tabla 1 muestra la composición química de cada mineral empleado, en el cual se puede apreciar las cantidades principales de los elementos mayoritarios constituyentes de cada muestra, obtenido por análisis químico elemental mediante espectrometría óptica de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado ICP.

La tabla 2 suministra la relación de proporción molar de *Si* y *Al* que conforman la estructura cristalina de las muestras mencionadas. Nuevamente se verifica la cercanía entre los valores de dicha proporción en la zeolita pura y aquella producida a partir de la fuente mineral.

Estos resultados comprueban que el tamaño cristalino promedio es determinado por las condiciones de la reacción, por lo tanto, según la literatura divulgados por Imbert *et al.* (1994), el parámetro de celda (a_0) (condición de la red cristalina) y el cociente *Si/Al* de la zeolita *A* obtenida están afectados por la alcalinidad de la mezcla de reacción, entre otras.

Se pueden identificar las tres estructuras, mediante su caracterización por la espectroscopía FT-IR, donde las figuras 6a y 6c muestran los espectros correspondientes a los tres materiales, en los cuales se observan las diferencias de las bandas características debidas a las vibraciones de los enlaces de los grupos particulares del caolín respecto a las zeolitas, por ejemplo en (3621-3451) cm^{-1} , (1660-1630) cm^{-1} , y (1005-1000) cm^{-1} . Las figuras 6b y 6c muestran que no existen desplazamientos considerables de las bandas de absorción de la zeolita sintetizada a partir de *CaO 88* (*Zeo 2*), respecto a la zeolita sintetizada a partir de reactivos puros (*Zeo A*), lo que sugiere la existencia de una misma fase zeolítica en ambas muestras, además, no existen bandas de absorción considerables adicionales en ninguna de las muestras que impliquen la existencia de estructuras de otros compuestos presentes en alguna, a excepción de determinadas bandas alrededor de 2400 cm^{-1} (*Zeo 2*) presentes en el caolín, ni la posibilidad de comprobarse mediante MEB la coexistencia de la fase zeolítica con partículas de fase caolínica y cuarzo en la muestra *Zeo 2*. Por otra parte, la figura 6d muestra la zeolita óptima saturada con Ca^{2+} y modificada con CTAB, en la que se observa que el surfactante catiónico CTAB, por consistir en una macromolécula orgánica, sus enlaces experimentan mayor nivel de vibración, cuyas bandas solapan el resto de la correspondiente a la zeolita.

Tabla 1. Relación porcentual m/m de los elementos presentes en las muestras minerales sometidas a estudio.

Muestra/Elemento	% Na	% AL	% Si	% Ca	% K	% Fe	% Ba
<i>CaO 88</i>	0,05	19,82	17,71	0,03	0,49	0,19	
S	0,02	0,24	0,09	0,02	0,05	0,07	
<i>Zeo 2</i>	10,23	12,47	14,84	0,12	0,33	0,06	0,01
S	0,17	0,32	0,31	0,22	0,01	0,048	0,00
<i>Zeo A</i>	11,81	13,19	13,43	0,02	0,07		
S	0,06	0,18	0,18	0,01	0,00		

Tabla 2. Relación de proporcionalidad molar de *Si* y *Al* presentes en la red cristalina de las muestras *Zeo 2* y *Zeo A*.

	<i>Si/Al</i>	<i>SiO₂/Al₂O₃</i>
<i>Zeo 2</i>	1,14	3,88
<i>Zeo A</i>	0,98	3,26

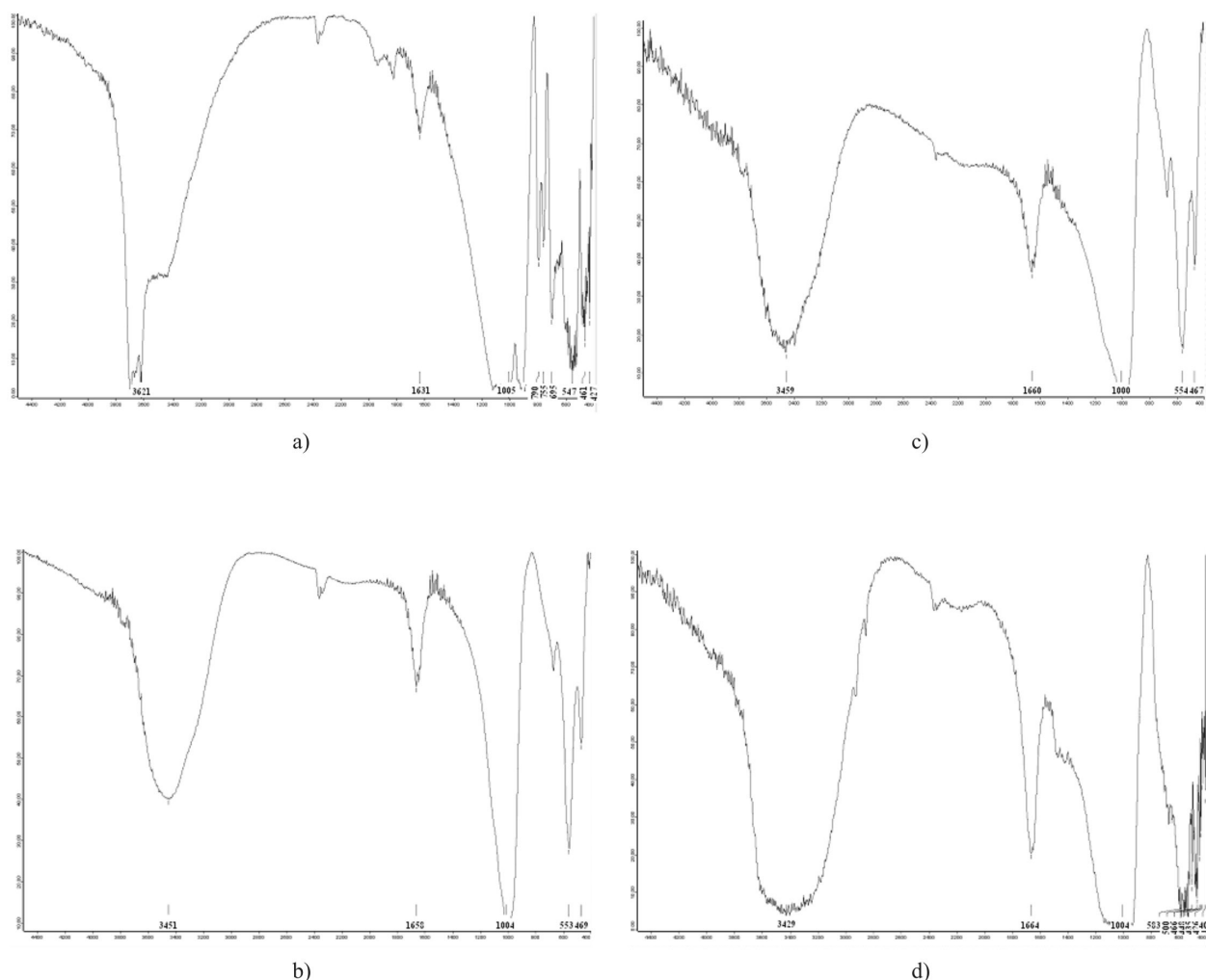


Figura 6. Espectros IR de: a) muestra de *Cao 88*; b) muestra de *Zeo 2*, c) muestra de *Zeo A* y d) *Zeo 2-Ca-CTAB*.

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla y la zeolita, se utilizaron dos métodos del acetato de amonio, el primero específicamente para arcillas, consiste en el intercambio de los cationes unidos débilmente a la estructura de la zeolita con los iones amonio NH_4^+ en solución bajo un ambiente acuoso alcalino. Posteriormente estos iones son liberados como amoníaco NH_3 por destilación y captados por condensación para su determinación por titulación en una solución de ácido bórico.

El segundo, reflejado en los resultados proporcionados en la tabla 3 que muestran la diferencia de la capacidad de intercambio iónico para el sodio, expresada en la cantidad porcentual masa/masa de los cationes Na^+ presente en la solución sobrenadante final, respecto a la solución blanco inicial de NH_4OAc , la cual se origina del intercambio de los cationes sodio por amonio en el mineral, y amonio por sodio en la solución, proveniente de la saturación por centrifugación del caolín y la zeolita con acetato de amonio NH_4OAc .

Tabla 3. Capacidad de Intercambio Catiónico en % m/m de las muestras minerales empleadas en el presente estudio.

<i>Muestra</i>	<i>% p/p Na (CIC)</i>
<i>Cao 88</i>	0,02
S	0,01
<i>Zeo 2</i>	0,10
S	0,04
<i>Zeo A</i>	0,20
S	0,17

Nota: S corresponde a la Desviación Estándar producto de las mediciones y cálculos del porcentaje de CIC en las muestras estudiadas.

Todos los datos de análisis cuantitativo y resultados obtenidos por triplicado, tanto del análisis químico elemental como la medición de CIC, suministrados en las tablas correspondientes, se realizaron por la técnica de EEA-PIA, y se proporcionan con la respectiva desviación estándar S calculada de la propagación de errores producidos en todas las mediciones.

Cabe destacar que en el fenómeno de CIC influyen notablemente factores y aspectos como el área superficial del mineral disponible para el intercambio así como la difusión de los elementos a intercambiar en la solución o medio circundante, los cuales no fueron estudiados los efectos producidos sobre la CIC.

Se observa que las zeolitas poseen mayor CIC que el caolín, lo cual puede ser atribuido a una mayor área superficial de las estructuras metaestables de zeolita *A*, debido a la geometría de la zeolita en la que los canales y poros están dispuestos tridimensionalmente en los clusters, mientras que la caolinita de geometría plana, presenta los canales entre las láminas apiladas.

Para y durante la modificación superficial de la zeolita, el surfactante empleado, con mejores resultados en la estabilización y adherencia de las películas de zeolita modificada sobre el electrodo de CV, el bromuro de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetil-amonio (CTAB), es un surfactante catiónico que ha demostrado gran afinidad por los compuestos fenólicos, según Feryal (2005). Con fines comparativos se llevó a cabo la modificación superficial de la zeolita con el surfactante no iónico, Triton X-100 ($C_{94}H_{182}O_{41}$). Sin embargo, la superficie del carbón vítreo debió ser sometida a un proceso de pulido y limpieza con ciclohexano considerando poder eliminar la densidad electrónica originada por la presencia de los grupos carbonilos e hidroxilos en la superficie electródica que demostraron afectar negativamente dicha adherencia de las zeolitas, favoreciendo entonces, la adherencia del depósito sobre la superficie electródica.

La oxidación electroquímica de fenoles ha sido propuesta como una alternativa para el tratamiento de residuos industriales, reportado por Savall (1997) y De Angelis (1998). Esta técnica se ha presentado bastante promisorio debido a ventajas como la detección a niveles trazas, comparada con otros métodos químicos y bioquímicos tradicionales.

En relación a los ensayos electroquímicos, el electrodo de CV modificado con zeolita presentó mejoras en la respuesta voltamétrica a pH entre 9,2 y 9,6 comparadas con la del carbón vítreo sin modificar (figura 7), respecto a la estabilización de la densidad de corriente transferida a través de la superficie electródica, ya que para valores mayores de pH existe competencia con la estabilidad de la película y saturación de aniones sobre la misma.

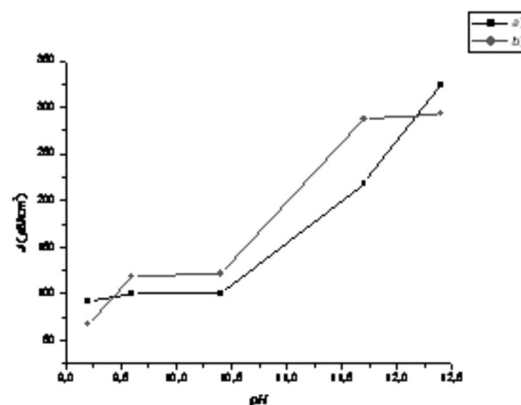


Figura 7. Variación de la densidad de corriente pico de la oxidación del 2-clorofenol a diferentes pH sobre:
a) *Zeo 2-Ca-CTAB*; b) CV sin modificar.

El que la variación del pH de la solución de electrolito soporte a valores ligeramente básicos (alrededor de pH 9), favoreció la estabilidad de la película sobre el CV en la solución. Esta adsorción fue detectada por la formación de productos de oxidación del anión electrolito (analito) ($pK_a \approx 9$) manifestado por un pico de oxidación en las curvas de densidad de corriente-potencial como las presentadas en las figuras 8, 9 y 10.

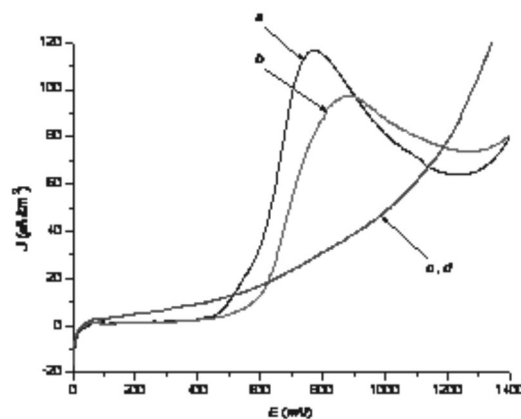


Figura 8. Voltamogramas de la oxidación del 2-clorofenol a pH 9,2 sobre: a) *Zeo 2-Ca-CTAB*; b) *Zeo 2-Na-CTAB*, c) $LiClO_4$ (*Zeo 2-Ca-CTAB*), y d) $LiClO_4$ (*Zeo 2-Na-CTAB*). $mV = 20$.

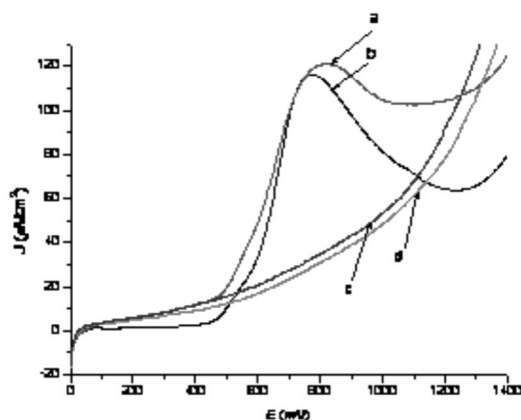


Figura 9. Voltamogramas del 2-clorofenol en solución de perclorato de litio a pH 9,2 sobre: a) Zeo 2-Ca-CTAB; b) Zeo 2-Ca-Triton, c) LiClO_4 (Zeo 2-Ca-CTAB), y d) LiClO_4 (Zeo 2-Ca-Triton). $mV/s = 20$.

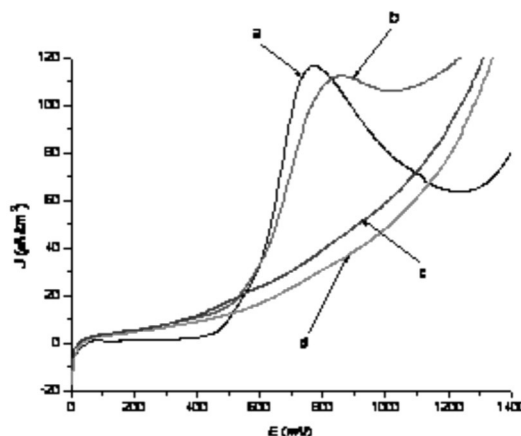


Figura 10. Voltamogramas de la oxidación del 2-clorofenol a pH 9,2 sobre: a) Zeo 2-Ca-CTAB; b) Zeo A-Ca-CTAB, c) LiClO_4 (Zeo 2-Ca-CTAB), y d) LiClO_4 (Zeo A-Ca-CTAB). $mV/s = 20$.

Se reveló que la zeolita A saturada con iones calcio, produce una mejor respuesta voltamétrica, respecto a la densidad de corriente, que con sodio (figura 8), y modificada tanto con CTAB como con Titrón X-100 (figura 9), es capaz de adsorber aniones derivados de fenoles, en particular el 2-cloro-fenolato ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}^-$), atribuido a los efectos del pH, del catión saturado en la superficie del material y de los surfactantes adsorbidos en la superficie de la zeolita. En este caso, para valores de pH superiores, la presencia de iones hidroxilos pueden competir con la especie electroactiva por los sitios de acceso dentro del marco estructural de la zeolita modificada con surfactante, en el que una de las especies (OH^-) o del anión electrolito (analito) puede resultar excluida de los poros de la zeolita, bien sea por forma, tamaño o condiciones estructurales, reportado en trabajos

anteriores por Walkarius (1999). Existe también la posible competencia y diferencia en interacción entre la cola hidrofóbica del surfactante con los hidroxilos provenientes del medio y las moléculas de clorofenolato (el cual presenta una región lipofílica: el anillo bencénico; y el grupo OH hidrofílico), con este último parece existir mayor afinidad, el cual es menos hidrofílico que los OH^- en el medio; así como también la posibilidad de que los OH^- del medio puedan activar y estabilizar la película de zeolita modificada. Es así que se ha encontrado que el pH de la solución tiene una influencia positiva, ya que a pH elevados se obtiene una mayor eficiencia del proceso, aumentando la conversión de fenol a fenolato.

La presencia en exceso de cationes Ca^{2+} favorece la estabilización y adherencia de la película, posiblemente debido a la influencia de la densidad de carga originada por la doble carga positiva por átomo metálico para ser intercambiado por el surfactante (figura 8).

El CTAB por ser un surfactante catiónico, interactúa mucho mejor que el no iónico, favoreciendo así, tanto la estabilidad de la película sobre la superficie de CV, como la detección del anión 2-clorofenolato (figura 9).

La figura 10 muestra que, aunque ambas zeolitas empleadas para modificar la superficie de CV son del tipo LTA, existen factores como la pureza y por consiguiente, la cristalinidad de la fase zeolítica que pueden determinar el comportamiento electroquímico del depósito empleado durante la oxidación anión del clorofenol. Hay que tener en cuenta para las películas de Zeo 2-Ca-CTAB, la presencia de partículas de caolinita y cuarzo en la fase cristalina (observadas a través de la técnica de MEB), en la cual la estructura del cuarzo (SiO_2), se espera que sea menos hidrofílica que la caolinita y la zeolita, podría interactuar mejor con las moléculas de CTAB.

En cuanto al precursor de la zeolita y su comportamiento electroquímico, se ha comprobado en el Laboratorio de Electroquímica y Electroanálisis de la USB, reportado por Fernández *et al.* (2006), que el CTAB interactúa favorablemente con la estructura de la caolinita, tanto en la adsorción del surfactante sobre el mineral, así como en la estabilidad y en el comportamiento de la película de caolinita para la oxidación del clorofenol. Asimismo, se conoce también que los caolines exhiben buenas propiedades para adsorber compuestos fenólicos.

CONCLUSIONES

Los caolines y particularmente aquel procedente del Km. 88 del estado Bolívar con alto contenido de *caolinita* y cier-

ta cantidad de *cuarzo* constituyó la materia prima óptima para la síntesis de materiales de alto valor agregado como la zeolita A, siempre y cuando éste sea transformado a metacaolín por calcinación.

Comprobado en los diversos experimentos preliminares a la síntesis y durante la optimización de la misma, encontrándose que a mayores temperatura y tiempo de calcinación, se favorece la formación de las estructuras metaestables de zeolita A, y a partir de cierto valor, se produce la conversión a estructuras más estables como la *HS*.

Se determinó que los tipos de reactantes empleados tanto puros como materiales minerales, en el cual se utilizó el caolín, suministraron la fuente de silicatos y aluminatos necesarios en la composición del gel y del líquido sobresaturado; y la alcalinidad compuesta por el mineralizador, en este caso *NaOH*, proporcionó el medio adecuado para la disolución del metacaolín y la formación del gel. Sin embargo, a medida que su concentración aumenta se favorece la formación de zeolitas estables como la *hidroxisodalita*. Para concentraciones de *NaOH* alrededor de 2,0 M ($Na_2O/H_2O = 1,81$) se obtiene zeolita A de elevada cristalinidad.

Un incremento de la temperatura de cristalización a 90 °C condiciona la formación de zeolita A de mayor cristalinidad.

El tiempo de cristalización produjo un efecto sobre la selectividad y cristalinidad de los productos. Tiempos cortos de cristalización (3 horas) promueven la formación de zeolitas metaestables, como la A. Al aumentar dicho parámetro se favorece la aparición de estructuras más estables como la zeolita *HS*.

Las aplicaciones de la zeolita A sintetizada a partir del metacaolín *MetaCao 88* o caolín *Cao 88* calcinado e identificada como *Zeo 2*, utilizada como modificante de la superficie de carbón vítreo para la detección electroquímica de compuestos fenólicos estuvo determinada por una serie de factores:

- La modificación superficial de la zeolita con surfactantes catiónico (CTAB) y no iónico (Triton X-100), facilitan la adhesión sobre la superficie electrodica y la adsorción y oxidación de la especie electroactiva.
- La adsorción de los surfactantes empleados sobre el material zeolítico se mejoró en soluciones saturadas con iones calcio, en comparación cuando se saturan con iones sodio.
- La variación del pH de la solución de electrolito soporte a valores ligeramente básicos (alrededor de pH 9), fa-

voreció la estabilidad de la película sobre el CV en la solución.

- Otro factor determinante fue el proceso de pulimento y limpieza de la superficie de CV con ciclohexano ya que se considera que mediante este procedimiento se pudo eliminar de ésta la densidad electrónica originada por la presencia de los grupos carbonilos e hidroxilos, lo cual favoreció la adherencia del depósito sobre la superficie.
- La detección electroquímica de compuestos fenólicos mediante electrodos de CV modificados con estas películas de zeolita se llevó a cabo satisfactoriamente, sin embargo, las mismas no tienen una considerable capacidad de preconcentrar el analito (fenolato), además, presentan cierta dificultad de manipulación, por la estabilidad química y mecánica de las películas sobre el electrodo debido a las interacciones de los grupos funcionales presentes tanto en la superficie de la zeolita como del CV. No obstante dichos depósitos mostraron un comportamiento catalítico hacia la oxidación de estos compuestos frente al CV.

REFERENCIAS

- AIELLO, R. & BARRER, R. M. (1970). Hydrothermal chemistry of silicates. Part XIV. Zeolite crystallization in presence of mixed bases. *J. Chem. Soc., A*, pp.1470-1478.
- BRECK, D. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*. Wiley & Sons. New York. p. 759.
- COSTA, L. F. A., LEMOS, F., RAMO, A., RIBEIRO, F., CABRAL, J. M. S. (2008). *Catalysis Today*. 133-135; pp. 625-631.
- CHANDRASEKHAR, S. & PRAMADA, P. N. (1999). *Journal of Porous Materials* 6, 283– 297.
- DE ANGELIS, F., CORSO, C. R., BIDOIA, E. D., MORAES, P. B., DOMINGOS, R., ROCHA-FILHO, R. C. (1998). *Química Nova*. 21; pp. 20-21.
- FERNÁNDEZ, L., BORRÁS, C., CARRERO, H. (2006). *Electrochimica Acta*. 52, pp. 872-884.
- FERYAL, A. (2005). *Journal of Environmental Management*. 74; pp. 239-244.
- FLANK, W. H. (1970). U.S. Patent No 3,515,511.
- GRANADA, M., PÉREZ-CORDOVES, A. I., DÍAZ-GARCÍA, M. E. (2006). *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 25, No. 1.

- HERNÁNDEZ, B. M. N. (2005). Preparación de Electroodos Modificados útiles en la Detección Electroanalítica de Ácidos Haloacéticos, Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.
- IMBERT, F. E., MORENO, C., MONTERO, A., FONTAL, B., LUJANO, J. (1994). Zeolites. 14 (5), pp. 374–378.
- KIKUCHI, R. (1990). Application of Coal Ash to Environmental Improvment: Transformation into Zeolita, Potassium Fertilizar and FGD Absorbent. Resources, Conservation and Recycling. 27; pp. 333-346.
- MILTON, R. M. (1956). Procédé de fabrication de matières absorbantes synthétiques. Brevet Français No. 1.117.776.
- MURAT, M., AOKRANE, A., BASTIDE, J. P. (1990). Synthèse des zéolites à partir des produits d'activation thermique.
- RÍOS, C. A., WILLIAMS, C. D., MAPLE, M. J. (2007). Synthesis of zeolites and zeotypes by hydrothermal transformation of kaolinite and metakaolinite, Bistua. 5, pp. 15-26.
- RÍOS, C. A., WILLIAMS, C. D., FULLEN, M. A. (2009). Applied Clay Science. 42. pp. 446-454.
- SAVALL, A. (1997). Chimia. 49;23.
- SHERRY, H. (1969). The Ion exchange properties of zeolites, in Ion Exchange: A Series of Advances. Edited by Marinsky J. USA. 2; pp. 89-33.
- TOMLINSON, A. A. G. (1998). Modern Zeolites-Structure and Function in Detergents and Petrochemical. Material Science Foundation 3. Tran-Tech Publication. Switzerland; p. 82.
- VAUGHAN, D. (1999). Crystal Design in Zeolites Synthesis, in Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids. Seddon K. and Zaworotko M., Kluwer Academy Publishers. The Netherlands. pp 451–472.
- VIRTA, R. (1990). Zeolites. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. USA; section 84.
- WALCARIUS, A., BARBAISE T., BESSIERE J. (1997). Analytica Chimica Acta. 340; pp. 61-76.
- WALCARIUS, A. (1999). Analytica Chimica Acta. 388; pp. 79-91.
- WALCARIUS, A. (2008). Electroanalysis. 20, 7; pp. 711-738.
- WEITKAMP, J. & PUPPE, L. (1999). Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Application. (Eds.) Springer. Germany, p. 564.
- ZHAO, H., DENG, Y., HARSH, J.B., FLURY, M., BOYLE, J.S. (2004). Alteration of kaolinite to cancrinite and sodalite by simulated Hanford tank waste and its impact on cesium retention, Clays Clay Miner. 52, pp. 1-13.