

Capacidad de intercambio catiónico de la zeolita sintética comercial EniSorb 13X, para de iones níquel

Cationic exchange capacity of synthetic commercial zeolite EniSorb 13X, for nickel ions

F. Legorreta-García ^a, P. Morales-García ^{a,*}, E. Cardoso-Legorreta ^a
M. Pérez-Labra ^a, J.E. Samaniego-Benítez ^b

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, CICATA, México.

Resumen

Las zeolitas sintéticas son creadas con un uso en específico, sin embargo, debido a sus propiedades químicas y físicas, permiten ser modificadas mediante procedimientos simples o complejos que amplían o cambian su finalidad. La zeolita EniSorb 13X-HP es comercializada como tamiz molecular para concentradores de oxígeno, teniendo como ion principal el sodio y una relación Si/Al < 1. Para corroborar estas características, se analizó una muestra de zeolita por FRX, para calcular la relación Si/Al y la presencia del ion sodio. Finalmente, se intercambió este ion mediante el método de impregnación húmeda utilizando una solución de iones de níquel a 1000 ppm, durante 24 horas, tomando alícuotas de la solución cada hora para ser analizadas por ICP y conocer la eficacia del método.

Palabras Clave: Zeolita 13X, Impregnación húmeda, Iones, Sodio, Níquel.

Abstract

Synthetic zeolites are created with a specific use, however, due to their chemical and physical properties, they can be modified through simple or complex procedures that expand or change their purpose. The EniSorb 13X-HP zeolite is marketed as a molecular sieve for oxygen concentrators, with sodium as its main ion and a Si/Al ratio < 1. To corroborate these characteristics, a sample of zeolite was analyzed by XRF to calculate the Si/Al ratio and the presence of sodium ion. Finally, this ion was exchanged by the wet impregnation method using a nickel ion solution at 1000ppm, for 24 hours, taking aliquots of the solution every hour to be analyzed by ICP and to determine the effectiveness of the method.

Keywords: Zeolite 13X, Wet impregnation, Ions, Sodium, Nickel.

1. Introducción

En la historia de la zeolita la construcción de la estructura y parámetros de la relación Si/Al han sido claves en las aplicaciones que se le dan a estos materiales, sin embargo, esto puede cambiar drásticamente sin la necesidad de hacer procesos complejos. Un ejemplo de ello es el intercambio catiónico, que permite a una zeolita pasar de un uso como tamiz molecular a un soporte catalítico (Wei et al., 2020).

Ahora bien, este proceso es simple cuando se compara con la síntesis de una zeolita, pero sigue teniendo un grado de complejidad suficiente para ser estudiado desde diferentes ángulos, siendo el objetivo de este trabajo una evaluación de la capacidad de intercambio de una zeolita tipo X.

Ahora, para considerar el mejor camino a seguir en el proceso de intercambio, propiedades de la zeolita como estructura, tamaño de poro, relación Si/Al y catión intercambiable, son las primeras consideraciones de tomar en cuenta para hacer de este proceso uno efectivo. El baño hidrotermal y de impregnación húmeda son dos de los más utilizados por su facilidad para transportar los iones deseados mediante una solución que satura los canales y permite un intercambio rápido del mismo. Aunque estos tengan sus problemas, son una alternativa que no requiere de equipo muy sofisticado para lograr un buen resultado.

- Este trabajo se enfoca en el método de impregnación húmeda, el cual ha sido ampliamente utilizado para la zeolita 13X debido a su tamaño de poro (6-9 Å) que

*Autor para la correspondencia: mo262940@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: profe_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta García), mo262940@uaeh.edu.mx (Pablo Morales García), edgarc@uaeh.edu.mx (Edgar Cardoso Legorreta), miguelabra@hotmail.com (Miguel Pérez Labra), jose.samaniego@conacyt.mx (José Enrique Samaniego Benítez).

permite el flujo de iones, y de una relación Si/Al <1.5 que la vuelve idónea para este proceso debido a su gran cantidad de centros reactivos (centros catiónicos), La zeolita EniSorb, al ser un producto existente y comercializado como tamiz molecular en concentradores de oxígeno es fácil de adquirir y relativamente barato, sin embargo, las especificaciones proporcionadas por el fabricante se centran en esta aplicación, catión intercambiables, % de humedad y tamaño de las esferas, omitiendo las propiedades antes mencionadas (Morales et al., 2021).

2. Metodología

Se utilizó el método de impregnación húmeda en la zeolita tipo X, EniSorb 13X-HP de la compañía china Pingxiang Gophin Chemical Co., Ltd. Para el proceso se ocuparon 15 gramos de zeolita, para cada intercambio, que fue secada durante 2 horas a 200°C en una termobalanza marca OHAUS modelo MB90.

Los procesos de intercambio se realizaron en dos tamaños de partícula diferentes; 1) Esferas de medio milímetro de diámetro (forma y tamaño original de compra) y 2) Zeolita procesada en mortero de ágata; se utilizó el polvo que pasó por la malla 400 de apertura 37 micrómetros. Ambas presentaciones se sumergieron en 750 mililitros de una solución de iones níquel con una concentración de 1000 ppm, durante 24 horas en agitación (Saux et al., 2012). Para evitar una disminución en tamaño de partícula, de la zeolita en esferas, esta se recolectó en una malla de nylon, de apertura 100 micrómetros y se sostuvo sobre la mosca con un hilo de nylon. La solución se preparó a partir de nitrato de níquel hexahidratado $\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}$ de la marca J. T. Baker, al 100% de pureza.

La zeolita 13X fue caracterizada por Fluorescencia de rayos X (FRX), en el laboratorio nacional de geoquímica y mineralogía de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), para elementos mayoritarios en un equipo RIGAKU, en modo de polvo que pasaba la malla 200 (<74µm); antes de la caracterización se obtuvieron los valores de pérdida por calcinación (PXC) que se determinan calentando 1g de muestra en base seca a 950°C durante una hora, se obtuvo un valor de 20.549% el cual se atribuye a masa de agua desorbida y ligante utilizado para la formación de las esferas. Los datos obtenidos de la técnica se utilizaron para establecer la fórmula general de la misma, por lo que se tomó como base una zeolita sin masa extra (agua y ligante) para realizar los cálculos de molaridad disponible para intercambiar.

Las soluciones utilizadas fueron analizadas por ICP en un equipo PerkinElmer Optima8300, con una curva de calibración de 5 puntos e incrementos de 10 ppm (5, 15, 25, 35, 45 ppm). La curva se realizó con estándares de la marca HYCEL a 1000 ppm, para los elementos Aluminio (Al), Silicio (Si), Sodio (Na) y Níquel (Ni).

Se tomaron 25 muestras de cada solución, hora 0 hasta 24 horas, cada una por triplicado. Para el caso del intercambio con zeolita en polvo las muestras fueron tomadas 15 minutos antes para ser centrifugadas y evitar partículas en la solución a analizar

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis químico por FRX.

En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos de FRX, sin embargo, estos valores fueron reajustados debido a PXC de la técnica (agua mayormente), dichos valores se presentan en la tabla 2, donde también se incluye el cálculo de la masa representativa del elemento a evaluar y su conversión a mol.

Se obtuvo una relación Si/Al de 1.289 a partir de los resultados de la tabla 2, específicamente milimol de SiO₂ y Al₂O₃, con la cual se determinó la fórmula general de la zeolita, tomando como base 384 oxígenos (IZA, 2022). En la ecuación 1 a) se muestra la fórmula calculada y en la ecuación 1 b) los valores redondeados.

Ecuación 1. Fórmula general de la Zeolita.

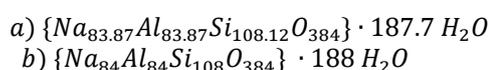


Tabla 1. Valores de FRX en % masa obtenidos para elementos mayoritarios.

Compuesto	Masa (%)
SiO ₂	38.090
TiO ₂	0.073
Al ₂ O ₃	25.070
Fe ₂ O ₃	0.441
MnO	0.007
MgO	1.320
CaO	0.622
Na ₂ O	13.632
K ₂ O	0.108
P ₂ O ₅	0.088
PXC	20.549
Total	100.000

Tabla 2. Valores de FRX ajustados a 100% (79.451% → 100%) y cálculo de los moles de cada elemento.

Compuesto	% Masa	Masa del compuesto (g)	Milimol del catión
SiO ₂	47.942	0.479	7.979
TiO ₂	0.092	9.188E-4	1.150E-02
Al ₂ O ₃	31.554	0.316	6.189
Fe ₂ O ₃	0.555	5.55E-03	3.476E-02
MnO	8.81E-03	8.811E-05	1.242E-03
MgO	1.661	1.661E-02	4.122E-01
CaO	0.783	7.829E-09	1.396E-01
Na ₂ O	17.158	0.172	5.537
K ₂ O	0.136	1.359E-03	1.443E-02
P ₂ O ₅	0.111	1.108E-03	7.803E-03
Total	100	1	

La cantidad de milimoles disponibles para intercambio se calculó con base en los porcentajes de todos los compuestos, exceptuando el aluminio y silicio. A razón de reducir el error, sin embargo, un aspecto considerable es la valencia de cada catión, lo cual explica que los moles obtenidos por FRX y los

calculados con la fórmula general, sean diferentes. En la tabla 3 se muestran los valores molares y el ERP.

Como se observa en la Tabla 3, los moles necesarios de níquel para tener un intercambio 100% efectivo, son la mitad de los disponibles de sodio. Esto se debe a que los cationes sodio son monovalentes (Na^{1+}), mientras que los iones níquel son divalentes (Ni^{2+}). Finalmente, los resultados teóricos indican que se necesita un 20% en masa de níquel con respecto a la zeolita, sin embargo, solo se añadió un 5% en la solución.

Tabla 3. Moles disponibles, en 15 gramos de zeolita, para un intercambio 100% efectivo entre sodio y níquel.

MILIMOLES POR FRX DE INTERCAMBIO (NA)	MILIMOLES TEÓRICOS DE INTERCAMBIO (NA)
92.37	94.08
DIFERENCIA (MILIMOL)	1.71
ERP	1.82%
MILIMOLES DE NI NECESARIOS PARA INTERCAMBIO 100%	MILIMOLES DE NI NECESARIOS PARA INTERCAMBIO 100%
46.187	47.04

3.2. Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

En la figura 1 se muestra la curva de intercambio con zeolita en esferas. A condiciones de temperatura y presión ambiente, se encuentra que a las 9 horas con 15 minutos la concentración de los iones ($\text{Na}^{1+}/\text{Ni}^{2+}$) en solución se iguala, sin embargo, el intercambio sigue realizándose, como indica el incremento en las partes por millón de sodio. Al momento de finalizar el experimento, 24 horas, encontramos que la concentración de níquel desciende a 0.8687 mmol/L, y el sodio aumenta a 5.3796 mmol/L.

En la figura 2, se grafica la curva de intercambio de la zeolita en polvo, en ella se encuentra que a los 45 minutos la solución iónica presenta los mismos moles en solución para cada catión ($\text{Na}^{1+}/\text{Ni}^{2+}$), sin embargo, el intercambio continuó. A diferencia del proceso anterior, con zeolita en esferas, aquí se puede notar un equilibrio en la concentración de iones níquel a partir de la primera hora, al mismo tiempo los iones sodio se mantienen prácticamente estables hasta la hora 13, donde aumentan su concentración nuevamente, para equilibrarse en la hora 15. Finalizado el experimento, a las 24 horas, los iones níquel tienen una concentración de 0.221 mmol/L y los cationes sodio de 6.975 mmol/L.

Finalmente, en la figura 3a se indica que, para el experimento con zeolita en polvo, la solución iónica disminuye un 98.695% la concentración de níquel, del cual un 21.67% se considera intercambio efectivo, tomando como base el aumento de los iones sodio en la solución, esto significa un 4.009% y 5.215% más, respectivamente, que el experimento con zeolita en esferas. La figura 3b, muestra que la solución iónica presentaba poco más de 25% de la concentración necesaria para un intercambio efectivo del 100%, a pesar de

esto solo se obtuvo un valor máximo de intercambio de 5.664% para la zeolita en polvo.

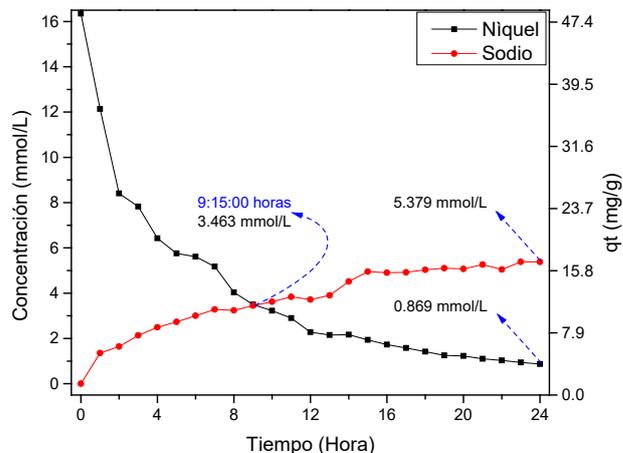


Figura 1: Curva de intercambio entre los iones sodio y níquel, partiendo de zeolita en esferas.

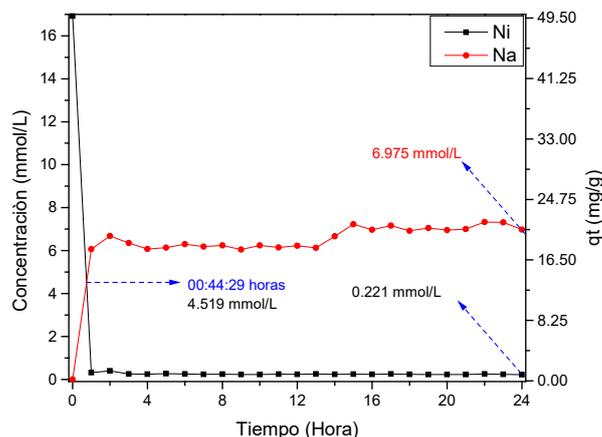


Figura 2: Curva de intercambio entre los iones níquel y sodio, partiendo de zeolita en polvo.

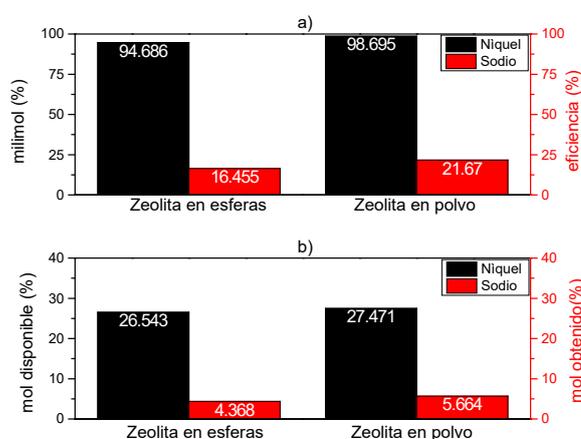


Figura 3: a) Comparativa de la eficiencia e intercambio/absorción de níquel y b) Comparativa de los moles disponibles de níquel y los obtenidos de sodio para 15 gramos de zeolita.

4. Conclusiones

A partir de los datos obtenidos por FRX se calculó una relación molar Si/Al~1.289 que entra en el intervalo de IZA database para ser considerada como tipo X ($1 < \text{Si}/\text{Al} < 1.5$) (IZA, 2022). A pesar de que se presentan algunos contaminantes como el titanio o el hierro, la concentración de estos, sumados a otros cationes como el magnesio, calcio, manganeso, no supera 2.5% por lo que se considera que la zeolita tiene una alta pureza y de buena calidad.

En el apartado de intercambio catiónico podemos destacar 4 puntos de análisis según los datos recolectados:

- 1) Un tamaño de partícula inferior a los 35 micrómetros reduce el tiempo necesario en que los iones ($\text{Na}^{1+}/\text{Ni}^{2+}$) igualan su molaridad, además mejora la eficiencia del proceso en 1.3%, con respecto a partículas de 0.5 mm de diámetro.
- 2) El incremento en la masa de sodio indica un intercambio efectivo del 21.67%, con respecto a la concentración de iones níquel de 1000 ppm en la solución, para el caso de la zeolita en polvo. Este valor indica que más de un 70% de los iones (Ni^{2+}) son adsorbidos en la superficie de la zeolita (Wang, 2016).
- 3) Se obtuvo un valor promedio, a partir de la zeolita en polvo y en esferas, de capacidad de intercambio/adsorción para la zeolita de 48.84 mg/g de níquel.
- 4) La concentración de los iones níquel en la solución con zeolita en polvo (<35 micras) disminuye rápidamente, notando una caída del 97% en la primera hora del proceso.

Finalmente, dado que la concentración de iones sodio en la solución fue mínima, se considera que los cationes níquel se quedan atrapados en los canales de la zeolita, impidiendo así

que más átomos alcancen los centros reactivos de esta y mejoren el proceso de intercambio. Si bien esto afecta el objetivo principal, presenta oportunidades para el planteamiento de la zeolita como soporte de metales para procesos de catálisis (Gac et al., 2021; Wei et al., 2020; Xie et al., 2019)

5. Referencias

- Gac, W., Zawadzki, W., Słowik, G., Kuśmierz, M., & Dzwigaj, S. (2021). The state of BEA zeolite supported nickel catalysts in CO₂ methanation reaction. *Applied Surface Science*, 564(April). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150421>
- IZA. (2022). *Database of Zeolite Structures (IZA-SC)*. <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Morales, P., Legorreta, F., Cardoso, E., Labra, M., & Samaniego, J. (2020). *Caracterización fisicoquímica mediante DRX y MEB-EDS de la zeolita sintética comercial 13X-HP*. X(00), 1–3.
- Saux, C., Bercoff, P. G., Zeolitas, G., & Universitaria, C. (2012). Synthesis, Characterization and Applications of Co-ZSM-5 Zeolites. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(1), 21–31.
- Wang, L. (2016). Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A Dissertation. *Graduate Theses and Dissertations, July*.
- Wei, L., Kumar, N., Haije, W., Peltonen, J., Peurla, M., Grénman, H., & Jong, W. De. (2020). Can bi-functional nickel modified 13X and 5A zeolite catalysts for CO₂ methanation be improved by introducing ruthenium? *Molecular Catalysis*, 494(July), 111115. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111115>
- Xie, L. F., Duan, P. G., Jiao, J. L., & Xu, Y. P. (2019). Hydrothermal gasification of microalgae over nickel catalysts for production of hydrogen-rich fuel gas: Effect of zeolite supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5114–5124. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.175>