

## NUEVO MÉTODO PARA LA SÍNTESIS DE FOSFATOS DE ZINC MICROPOROSOS

*Adriana Echavarría Isaza y Carlos Saldarriaga Molina*

Recibido: Octubre 1/97 - Aceptado: Noviembre 20/97

**Keywords:** zinc phosphates, molecular sieves, microporous materials.

### RESUMEN

Se describe un nuevo método para la síntesis de mallas moleculares tipo fosfato de zinc, el cual conserva el concepto de amina como agente estructurante y la relación zinc/fósforo, pero incorpora una sal de metal alcalino en la preparación del gel inicial lográndose, no sólo reducir drásticamente el tiempo de cristalización, sino obtener materiales térmicamente estables después de calcinar.

### ABSTRACT

A new method is described for the synthesis of zinc phosphate type molecular sieves which keeps the amine templating concept, the usual zinc to phosphorus ratio, and the rest of synthesis conditions used so far to prepare these inorganic phases, but incorporates an alkaline metal salt in the initial gel, drastically shortening the time required for crystallization and producing crystalline and thermally stable materials after calcination.

### INTRODUCCIÓN

Desde 1982, cuando se obtuvieron los primeros sólidos microporosos com-

puestos de aluminio y fósforo, se han hecho grandes esfuerzos por sintetizar nuevos materiales con propiedades zeolíticas. Algunos ejemplos de nuevas estructuras que contienen en su retículo cristalino elementos diferentes al  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  de las zeolitas son el VPI-5, sintetizado en 1988 (1), el cual se caracteriza por exhibir poros delimitados por anillos de 18 tetraedros; posteriormente fueron divulgados el  $AlPO_4$ -8 (2), la Cloverita (3), el JDF-20 (4) y el ULM-5 (5), con poros de 14, 20, 20, y 16 tetraedros, respectivamente. Todos estos materiales son aluminofosfatos.

Recientemente se divulgó el DAF-3 (6), sólido cristalino compuesto por tetraedros de  $ZnO_4$  y  $PO_4$  alternados en un arreglo tridimensional y caracterizado por anillos de 8 miembros. La estructura correspondiente se ilustra en la figura 1 y exhibe una celda tetragonal con parámetros  $a=14.737 \text{ \AA}$  y  $c=8.961 \text{ \AA}$ . También se han obtenido otros fosfatos de zinc con estructuras zeolíticas similares a la zeolita A, la faujasita tipo X y la ABW (7), pero no se ha logrado estabilizarlos térmicamente. La mayoría de estos materiales se obtienen por métodos hidrotérmicos los cuales requieren largos tiempos de cristalización.

En nuestro trabajo hemos encontrado que si se adiciona nitrato de potasio o sodio al gel de síntesis inicial se puede, no solo reducir significativamente el tiempo de cristalización, sino preparar sólidos térmicamente estables.

Con este nuevo método se obtuvo una fase cristalina aun no reportada en

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Apartado 1226. Medellín, Colombia.

la literatura, la cual designamos como ZnP-45 (8). Igualmente, se produjeron materiales ya conocidos, como el DAF-3 y el  $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (9), reduciendo el tiempo de cristalización en más de un 90%.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipos.

Los análisis de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, tipo Miniflex, utilizando un barrido de  $2\theta$  de  $\frac{1}{2}$  grado Bragg por minuto. Los estudios termogravimétricos se llevaron a cabo en un analizador HI RES 2950 de la TA Instruments, a través de una rampa de  $20^\circ C$  por minuto desde temperatura ambiente hasta  $800^\circ C$ .

### Síntesis del DAF-3.

Se prepara una solución de ácido fosfórico en 30 mililitros de agua, agitando durante 5 minutos; luego se adi-

ciona óxido de zinc para obtener una solución completamente transparente. Seguidamente se añade a ésta, una solución de nitrato de sodio o de potasio en agua, la cual ha sido preparada con anticipación. Por último se agrega etilendiamina, observándose la formación de un gel blanco, de composición:



donde A representa al sodio o al potasio.

El sistema se mantiene en agitación durante 30 minutos más y exhibe un pH de 3. El gel así obtenido se carga en un recipiente de teflón, se sella herméticamente y se deja a temperatura ambiente durante dos horas después de las cuales, por inspección visual, se determina que la cristalización está completa. Los cristales se filtran, se lavan hasta pH neutro y se secan a  $100^\circ C$ . Para estudiar la estabilidad térmica del material se calcinan unos cuantos gramos de la muestra en una mufla a  $550^\circ C$  durante 2 horas.

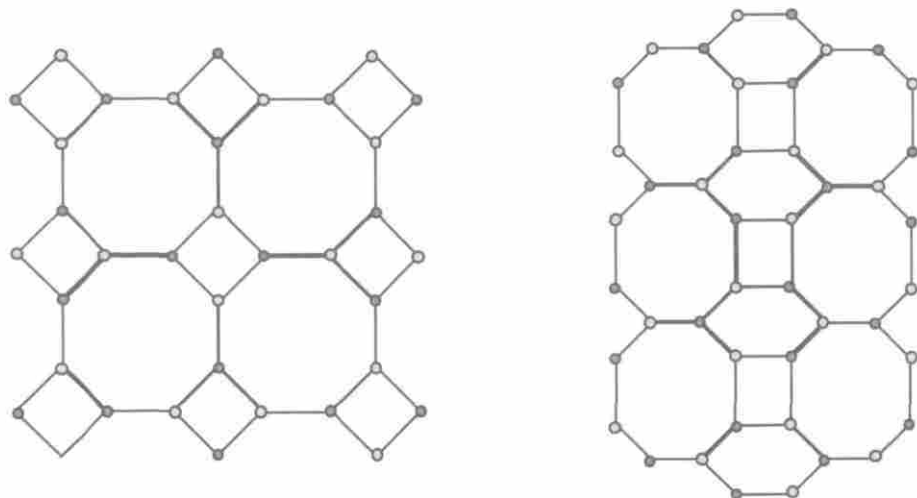


Figura 1.

Muestra esquemática de la estructura del DAF-3:  
Proyección sobre el plano x-y (izquierda); proyección sobre el plano y-z (derecha).

### Síntesis de ZnP-45.

Siguiendo el procedimiento descrito en la síntesis anterior, para alistar la mezcla inicial, y sustituyendo la etilendiamina por 1,4-diaminobutano, se obtiene un sistema de composición:

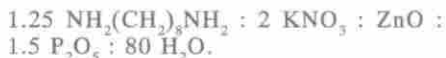


donde **A** puede ser sodio o potasio.

Con un tiempo de cristalización de 3 horas, a temperatura ambiente, se obtiene una nueva fase cristalina, a la cual se le asignó el código ZnP-45. El proceso de recuperación de los cristales y la calcinación se hicieron en la forma usual.

### Síntesis de $\text{Zn}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Con un orden de adición diferente al descrito en las síntesis anteriores y utilizando 1,8-diaminooctano como componente orgánico, se procede a preparar un gel de composición:



Primero se prepara una solución de ácido fosfórico en agua, a la cual se adiciona óxido de zinc en la cantidad requerida y se mantiene la agitación por 5 minutos. Luego se adicionan 9.02 gramos de 1,8-diaminooctano, observándose la formación de un gel blanco. En un recipiente aparte se disuelve el nitrato de potasio en agua y se vierte la solución sobre el gel anterior. Con ello, se forma una pasta tan espesa que es preciso agitar manualmente, utilizando una varilla de vidrio. Después de unos minutos, se logra un gel más fluido y se procede a homogenizar magnéticamente durante 30 minutos adicionales. Luego se deja en reposo a temperatura ambiente durante 3 horas para su cristalización. Los cristales se filtran y se lavan hasta pH neutro y se secan a 100°C para su caracterización.

El proceso de calcinación se lleva a cabo bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del DAF-3.

Por difracción de rayos X pudo determinarse que los cristales obtenidos presentan un espectro igual al del DAF-3 reportado por Jones *et al*; éste se consigna en la tabla 1. Después de calcinar a 550 °C, el fosfato de zinc obtenido por nuestro método, se transforma a una fase cristalina desconocida, a la cual presenta estabilidad térmica hasta los 800 °C. Los datos obtenidos por rayos X se resumen en la tabla 1.

Análisis térmicos practicados a las muestras obtenidas por ambos métodos, exhiben comportamientos similares. El termograma correspondiente se reporta en la figura 2, curva A, en el cual puede observarse una pérdida de peso del 18%, ocasionado por la descomposición de la amina.

### Caracterización del ZnP-45.

Por comparación con espectros reportados en la literatura, pudo determinarse que la muestra ZnP-45 no corresponde a ninguna fase conocida; el difractograma se reporta en la tabla 1. En estudios preliminares tendientes a la determinación de esta nueva estructura, y utilizando el programa TREOR90 (10), se indizó el patrón de rayos X utilizando una celda monoclinica cuyos parámetros son  $a=12.083$ ,  $b=13.530$ ,  $c=9.003$ ,  $\text{Beta}=107.28$ . Detalles adicionales se darán en una futura publicación. Por calcinación a 550 °C el sólido se transforma básicamente en la misma fase a la cual se convierte el DAF-3 y cuyo patrón de rayos X se detalla en la tabla 1.

El termograma del sólido muestra una pérdida de peso del 24%, en un

Tabla 1. Patrones de difracción de rayos X.

DAF-3		DAF-3 y ZnP-45 Calcinaados		ZnP-45		Zn <sub>2</sub> KH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Zn <sub>2</sub> KH(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O Calcinaada	
2θ <sub>obs.</sub>	I / I <sub>o</sub>	2θ <sub>obs.</sub>	I / I <sub>o</sub>	2θ <sub>obs.</sub>	I / I <sub>o</sub>	2θ <sub>obs.</sub>	I / I <sub>o</sub>	2θ <sub>obs.</sub>	I / I <sub>o</sub>
11.95	85.5	14.4	6.6	10.31	44	6.71	30.0	9.7	12.5
15.51	50.5	17.1	14.5	10.88	100	10.74	25.6	9.95	12.5
16.66	2.1	19.0	19.7	14.55	27.3	11.43	77.5	10.38	54.17
19.83	42.5	20.8	21.1	15.38	7.8	11.74	16.2	12.31	37.5
21.60	32.0	22.2	100	16.68	1.6	13.13	13.5	12.83	20.8
23.20	72.7	25.3	37.5	20.24	7.2	13.88	14.8	14.20	70.8
23.93	1.0	27.1	16.8	20.58	17.5	14.69	14.7	15.50	4.0
24.95	3.0	27.6	25.0	20.83	72.5	15.11	31.0	16.38	50.0
26.15	100	29.0	72.3	21.73	16.3	15.49	17.5	17.38	25.0
27.01	100	31.4	25.0	22.55	15.7	17.38	14.2	18.44	12.5
28.90	9.1	34.2	31.6	23.86	26.8a	18.75	39.1	19.63	100
30.31	2.5	35.4	32.9	24.63	67.3	19.11	9.4	20.0	25.0
32.39	41.5	36.5	14.5	24.99	32.7	20.03	14.8	20.75	29.2
32.65	24.7	37.5	11.8	26.13	8.5	20.03	14.8	21.25	12.5
33.80	25.1	38.4	9.2	26.43	50.3	20.56	21.6	21.81	25
34.43	32.7	40.5	15.8	26.91	8.4	21.13	8.1	22.10	29.2
35.68	7.6	41.8	7.9	27.4	28.8	21.69	4.7	22.79	79.16
36.59	2.2	42.6	38.2	27.61	14.4	23.13	55.3	23.56	45.8
37.28	3.8	44.0	5.0	28.13	6.5	23.55	8.1	23.93	58.3
38.83	31.6	44.4	9.2	30.44	50.9	24.11	23.6	24.38	41.7
39.98	2.6	45.8	4.0	31.00	24.2	24.53	88.3	25.06	41.7
40.79	18.5	46.2	8.0	31.40	6.5	24.80	22.1	25.35	16.7
40.98	14.90	48.0	10.5	32.38	3.9	25.20	5.4	26.05	35.0
41.95	4.0	49.8	3.0	32.93	3.3	25.61	21.6	26.63	8.3

rango de temperatura de 300 a 500 °C, y se atribuye a la presencia de 1,4-diaminobutano en forma protonada que ocupa los poros y estabiliza el esqueleto aniónico; no hay evidencia de agua en los poros. La desorción o descomposición se presenta en tres etapas como puede verse en la figura 2, curva B. Esta pérdida de peso gradual podría atribuirse a la ruptura del orgánico en el interior de los poros y a la posterior evolución de trozos moleculares a distintas temperaturas. Igualmente, podría pensarse en la desorción de la amina desde sistemas de poros con diámetros diferentes.

#### Caracterización de ZnP46 ( $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ).

A partir del patrón de difracción de rayos X de la muestra ZnP-46 confirmamos la presencia de esta fase. El espectro correspondiente se presenta en la tabla 1. Calcinando a 550 °C ocurre la transformación a un producto cristalino desconocido, cuyo espectro de rayos X también se reporta en la tabla 1.

En el análisis termogravimétrico de la muestra original (figura 1, curva C) se observa una pérdida de peso del

13%, el cual coincide aproximadamente con un 9% de agua de cristalización y un 4% de deshidroxilación según la fórmula empírica del material (9).

## CONCLUSIONES

El procedimiento que aquí se expone constituye un nuevo método de síntesis, donde las sales mencionadas actúan como aceleradores de la velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales. Con este nuevo método pudo prepararse el DAF-3 en tan sólo dos horas a temperatura ambiente, cuando la síntesis reportada por Jones *et al.* requiere de 72 horas de cristalización. Nuestro material presenta características de cristalinidad y pureza comparables a las de los anteriores autores, pero con la gran ventaja de reducir el tiempo de cristalización en un 97% y la obtención de una fase cristalina después de calcinar a 550 °C, mientras la de Jones *et al.* sufre un colapso estructural total cuando se calcina.

De manera similar, y empleando el nuevo método, por sustitución del agente estructurante se logró sintetizar las fases ZnP-45 y  $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  en

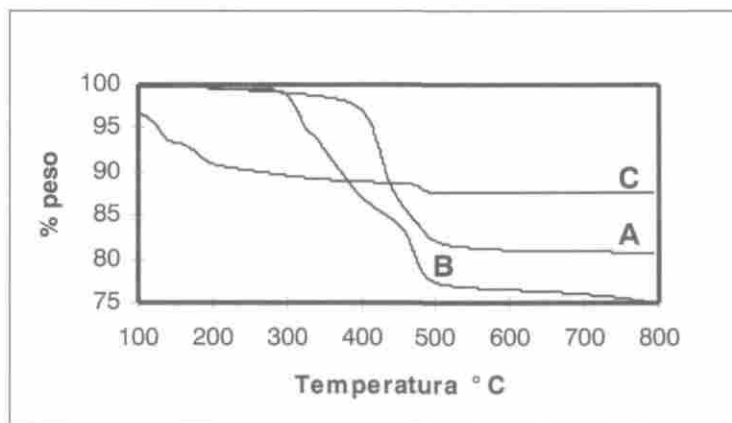


Figura 2.

Termogramas. A: DAF-3, B: ZnP-45 y C:  $Zn_2KH(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

tiempos de cristalización récords que no han sido reportados aún para este tipo de materiales.

Aparentemente, el agente que induce el incremento en la velocidad de cristalización de estas mallas moleculares es el anión  $\text{NO}_3^-$ , ya que la sustitución de  $\text{KNO}_3$  por  $\text{NaNO}_3$  en la síntesis del DAF-3 conduce a la misma fase cristalina y, en un posterior análisis químico de la muestra, no se detecta el potasio; por esta razón puede concluirse que el potasio no cumple el papel de catión de compensación ni agente moldeador en este sistema. Un comportamiento similar es adoptado por el ZnP-45 el cual incorpora la amina  $^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+$  como catión de compensación y ella misma, a su vez, actúa como agente estructurante.

Sin embargo, un comportamiento diferente se observa en la muestra ZnP-46 donde, ahora sí, el potasio es incorporado en los poros como catión de compensación y la amina únicamente sirve para ajustar el pH del gel inicial. Las dos especies son necesarias para lograr la cristalización ya que, en ausencia de la amina, sólo se obtiene una solución transparente.

## RECONOCIMIENTOS

Este trabajo hace parte de un proyecto de investigación financiado por COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia, encaminado a la preparación de nuevos materiales para la descontaminación de efluentes líquidos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Davis, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garcés, J. and Crowder, C. *Nature*. **1988**. 331,698.
2. Dessau, R.M.; Schlenker, J.L. and Higgins, J.B. *Zeolites*. **1990**. 10, 522-524.
3. Estermann, M.; McCusker, L.B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A and Kessler, H. *Nature*. **1991**. 352, 320-323.
4. Jones, R.H. et al. *J.Solid St. Chem*. **1993**. 102, 204-208.
5. Loiseau, T. and Ferrey, G. *J. Solid St. Chem*. **1994**, 111,403-415.
6. Jones, R.H.; Chen, J.; Sankar, G. and Thomas, J.M. *Zeolites an Related Microporous Materials, State of de Art*. Elsevier Science B.V. **1994**.
7. Gier, T.E. and Stucky, G.D. *Nature*. **1991**. 349, 508-510.
8. Echavarría, A. *Síntesis de mallas moleculares tipo fosfato de zinc*. Tesis de Magíster, Universidad de Antioquia, Medellín, **1997**.
9. Frazier, W.A.; Smith James, P. and James, Lehr. *J. Agr. Food Chem*. **1966**. 14, 522-529.
10. Werner, P.E.; Eriksson, L. and Westdahl, M.J. *Appl. Crystallogr*. **1985**. 18, 367-370.