

# SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITA DE SULFATO MEDIANTE LA REACCIÓN REDOX PERMANGANATO-TIOSULFATO<sup>a</sup>

## SYNTHESIS OF SULPHATE CANCRINITE-TYPE ZEOLITE BY THE REDOX PERMANGANATE-THIOSULFATE IONS REACTION

FREDDY OCANTO<sup>b c</sup>, CARLOS F. LINARES<sup>b</sup>, EDITH FIGUEREDO<sup>b d</sup>, YELITZA GRANDAS<sup>b</sup>

Recibido 12-04-2019, aceptado 10-06-2019, versión final 27-06-2019

Artículo Investigación

**RESUMEN:** Se estudió la influencia de la composición aniónica en la reacción redox permanganato-tiosulfato en la síntesis de la zeolita tipo cancrinita de sulfato, utilizando diferentes concentraciones de  $NaOH$ : 8, 12 y 16 M, y diferentes relaciones en peso  $KMnO_4/(Na_2S_2O_3 + KMnO_4)$  comprendidos entre 0 y 100 %. La síntesis se realizó a partir de zeolita X, presión autógena y 80 °C por 240 h. Los sólidos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y análisis elemental por EDX. Los resultados mostraron, independientemente de la concentración de la base: que con un 100 % de  $KMnO_4$ , se generó la cancrinita de manganato. Con un 0, 25 y 50 % p/p en  $KMnO_4$  en el gel de reacción, se forma la cancrinita de tiosulfato. Para un 75 % p/p en  $KMnO_4$  se obtuvo la cancrinita de sulfato producto de la reacción redox entre el permanganato y el tiosulfato. En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que ocurrió una reacción redox para las composiciones aniónicas 25, 50, 75 y 100% en  $KMnO_4$ . El orden de poder moldeante en la formación de la zeolita tipo cancrinita es:  $S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} \gg MnO_4^-$ .

**PALABRAS CLAVE:** Cancrinita; permanganato; reacciones redox; tiosulfato.

**ABSTRACT:** The influence of the anionic composition in the redox permanganate-thiosulfate ions reaction in the synthesis of sulphate cancrinite-type zeolite was studied, using different concentrations of  $NaOH$ : 8, 12 and 16 M, and different  $KMnO_4/Na_2S_2O_3$  ratios between 0 and 100 w/w %. The synthesis was carried out from zeolite X, 80 °C and autogenous pressure for 240 h. Solids obtained were characterized by: X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and elemental analysis by EDX. Results showed that manganate cancrinite was produced at permanganate ion 100 w/w % and for all base concentrations. At 0, 25 and 50 w/w %  $KMnO_4$  and all NaOH concentrations, the thiosulphate cancrinite. For 75 w/w %  $KMnO_4$  and all NaOH concentrations, the sulphate cancrinite is produced by the redox thiosulfate-permanganate anions reaction. Based in obtained results, it can be concluded

<sup>a</sup>Ocanto, F., Linares, C. F., Figueredo, E. & Grandas, Y.(2019). Síntesis de zeolitas tipo cancrinita de sulfato mediante la reacción redox permanganato-tiosulfato. *Rev. Fac. Cienc.*, 8(2), 103–114. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v8n2.78901>

<sup>b</sup>Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Universidad de Carabobo. Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición. Valencia. Edo. Carabobo. Venezuela.

<sup>c</sup>Autor de correspondencia [ocantow@gmail.com](mailto:ocantow@gmail.com) o [ocantof@uc.edu.ve](mailto:ocantof@uc.edu.ve)

<sup>d</sup>Escuela de Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Laboratorio de Calidad Ambiental. Valencia. Edo. Carabobo, Venezuela. Apartado Postal 3336.

that a redox reaction at: 25, 50, 75 and 100 w/w% in  $KMnO_4$  has occurred. The template power to the synthesis of cancrinite-type zeolites is  $S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} \gg MnO_4^-$ .

**KEYWORDS:** Cancrinite; permanganate; reaction redox; thiosulfate.

## 1. INTRODUCCIÓN

La cancrinita y la sodalita son minerales que se encuentran en la naturaleza, los cuales pertenecen al grupo de los feldespatoides y a la familia de las zeolitas. Ambas zeolitas están constituidas por anillos de seis miembros formando láminas ABCABC para la sodalita y ABAB para la cancrinita. Estas zeolitas pueden contener diversos aniones en su estructura, los cuales contrarrestan la carga positiva por cationes estructurales (Weller, 2000). La formación de una estructura en preferencia a la otra, depende de algunos factores tales como simetría, carga del anión y basicidad del medio. Aniones con triple eje de rotación, como el ion nitrato y el anión carbonato, propician la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita; mientras que iones monoatómicos, como el bromuro, y aniones con baja simetría, como el nitrito, generan la estructura octaédrica de la sodalita. Un factor adicional es que los aniones divalentes conducen a la formación de la cancrinita, posiblemente debido a la fuerte interacción con los cationes generando aglomerados de iones con triple simetría, lo cual favorece la formación de la estructura hexagonal de esta zeolita (Weller, 2000). La concentración de NaOH en el gel de reacción es también un factor importante en la síntesis de estos sólidos. Altas concentraciones de base (16 M), producen preferentemente la sodalita; mientras que concentraciones medias de NaOH, conllevan a la formación de la cancrinita.

A diferencia de los estudios efectuados por Barrer & Cole (1970), pocos investigadores han mostrado interés en combinar, en forma metódica, cargas de aniones en los geles de reacción y a concentraciones límites, que favorezca, como se explicó anteriormente, la formación de cancrinita, sodalita o una única zeolita con ambos aniones incorporados. Asimismo, Ocanto (2009), sintetizó y caracterizó el sistema cancrinita-sodalita, a partir de diferentes mezclas de aniones, a concentraciones de NaOH y tiempo variable a fin de determinar la fase predominante (cancrinita, sodalita o una fase intermedia); encontrando que la concentración de NaOH, es un factor primordial en la síntesis de estos sólidos. Estos estudios permitieron establecer, dependiendo del par aniónico estudiado, la clasificación de los aniones como promotores fuertes, medianamente fuertes o débiles hacia la formación de un sólido en particular. Los resultados no evidenciaron la formación de una fase intermedia entre la zeolita cancrinita y la sodalita.

De manera semejante, pocos estudios revelan la formación in situ de aniones de interés en el medio de reacción mediante reacciones redox. Ocanto *et al.* (2009), sintetizaron nitrato cancrinita empleando la reacción de óxido reducción entre los iones nitrito y permanganato con concentraciones variables de NaOH. Los resultados demostraron que al emplear sólo permanganato se obtiene la cancrinita de manganato y con 100% de nitrito se sintetizó nitrito sodalita. Utilizando la mezcla permanganato de sodio/nitrito de sodio se obtuvo, solamente, la cancrinita de nitrato, producto de la reacción de oxidación antes mencionada.

Es por ello que esta investigación busca desarrollar una metodología a base de reacciones redox para obtener estos sólidos de interés en el área de los tamices moleculares. El objetivo principal de este trabajo fue

estudiar la influencia de la concentración de  $NaOH$  y de la mezcla aniónica permanganato-tiosulfato en la síntesis del sistema cancrinita-sodalita.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología utilizada para la síntesis de la cancrinita fue realizada de acuerdo al procedimiento previamente reportado por Linares *et al.* (2001). La zeolita X, previamente caracterizada (relación Si/Al =1,3), se utilizó como fuente de silicio y aluminio. Subsecuentemente, se prepararon soluciones 8, 12 y 16 M en  $NaOH$ . Estas soluciones contenían los aniones manganato y tiosulfato previamente mezclados con una relación en masa ( $KMnO_4/(KMnO_4 + Na_2S_2O_3)$ ) igual a 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 de manera tal que la cantidad total en gramos se mantuviese en 1,5 g (tabla 1). Posteriormente, un gramo de la zeolita X fue impregnada con 10 mL de la solución básica previamente preparada en un reactor de Teflón y se colocaron en la estufa a 80 °C por 240 horas sin agitación y a presión autógena. En total se utilizaron 15 envases de teflón, cinco para cada concentración de  $NaOH$ . Transcurrido el tiempo de reacción, los sólidos obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada hasta un pH cercano a 7 y secados a 80° C por 24 horas. La siguiente nomenclatura fue utilizada para la identificación de las muestras:  $(MnO_4^-/S_2O_3^{2-})_X.YMnO_4^-$  donde X, representa la concentración molar de  $NaOH$ ; Y, representa el porcentaje en peso del anión  $MnO_4^-$  como  $KMnO_4$ .

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental por EDX. Los estudios de DRX fueron realizados en un difractor SIEMENS (D500S), operado bajo las siguientes condiciones: radiación de cobre  $CuK(\alpha)$  1,542 Å, velocidad del goniómetro de 2θ/min e intervalo de trabajo entre 5 y 80° (2 θ). La presencia de grupos funcionales fue determinada por FT-IR, utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer (410) con transformada de Fourier. Las muestras se prepararon utilizando como base KBr anhidro a una relación 1:3 de muestra a KBr. Los sólidos se colocaron en un mortero de ágata para ser mezclados uniformemente; posteriormente se llevó la mezcla a una prensa con la finalidad de formar una pastilla transparente, aplicando presión de aproximadamente 4 psi. Las muestras se corrieron entre 4000 y 400  $cm^{-1}$ . Los análisis químicos se realizaron usando la señal de rayos X característicos con un detector dispersivo de energía (EDX) acoplado a una microsonda de electrones trabajando con un voltaje acelerador de 20 kV. Se empleó un equipo Jeol JXA-8900R WD/ED.

Tabla 1: Proporciones en masa de  $KMnO_4$  o  $Na_2S_2O_3$  usadas en la síntesis de la zeolita tipo cancrinita de sulfato.

$KMnO_4$ (g)	$Na_2S_2O_3$ (g)	$(KMnO_4/(KMnO_4 + Na_2S_2O_3))$
1,500	0,000	0,00
1,125	0,375	0,25
0,750	0,750	0,50
0,375	0,375	0,75
0,000	1,500	1,00

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las figuras 1-3 se muestran los difractogramas de los sólidos sintetizados a diferentes composiciones de  $KMnO_4$  e hidróxido de sodio. Los análisis de DRX para los sólidos obtenidos a 100% en  $KMnO_4$  o  $Na_2S_2O_3$ , a las condiciones de síntesis empleadas, indican la formación de cancrinita como era de esperarse (Weller, 2000); (Ocanto, 2009); (Lindner *et al.*, 1995).

Estos análisis muestran las reflexiones asignadas a la zeolita tipo cancrinita que corresponden al grupo espacial P63 (Mintova & Barrier, 2016); (Baerlocher, *et al.*, 2007). La muestra  $(MnO_4^-/S_2O_3^{2-})_8 0MnO_4^-$  exhibe picos correspondientes a los planos (110), (101), (210), (300), (211), (400), (131), (102) y (330) que son característicos de las zeolitas tipo cancrinita (JCPDS 46-1332) (Treacy & Higgins, 2001); (Hund, 1984). Otras fases, como la sodalita, no están presentes en la muestra sintetizada. Es de destacar, que para los restantes difractogramas de los otros sólidos sintetizados no se observa la presencia de otras fases diferentes a la zeolita tipo cancrinita.

Los sólidos obtenidos a 25 y 75% en  $KMnO_4$ , a diferentes concentraciones de  $NaOH$ , muestran igualmente la formación de cancrinita. La diferencia está en las intensidades de estos picos y del gran ruido de fondo. La intensidad (y el ruido de fondo) mostrados en estos espectros combinados puede deberse a la presencia de  $MnO_2$  que se forma durante la reacción de óxido-reducción (Ocanto *et al.*, 2009).

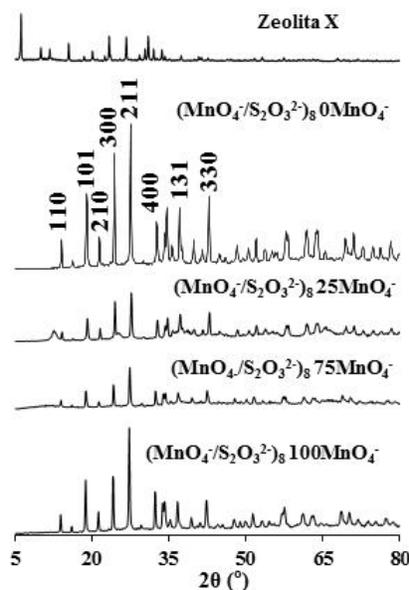


Figura 1: Difractogramas de los sólidos obtenidos a partir del par aniónico:  $MnO_4^-/S_2O_3^{2-}$  a concentraciones entre 0-100%  $KMnO_4$  en peso, 8 M en  $NaOH$ , 80°C, presión autógena y 240 horas. Fuente: Elaboración propia.

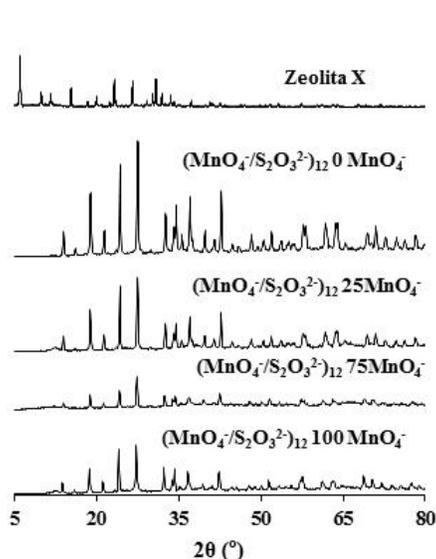


Figura 2: Difractogramas de los sólidos obtenidos a partir del par aniónico:  $MnO_4^-/S_2O_3^{2-}$  a concentraciones entre 0-100%  $KMnO_4$  en peso, 12 M en  $NaOH$ , 80°C, presión autógena y 240 horas. Fuente: Elaboración propia.

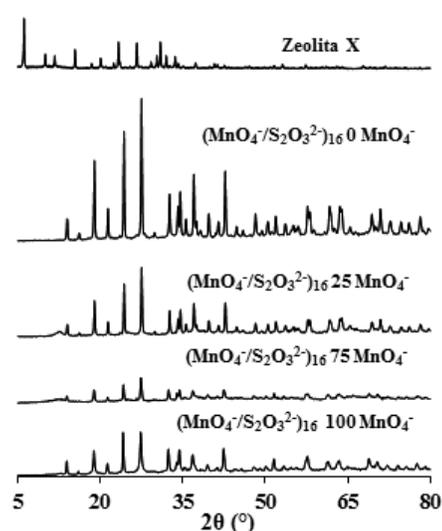


Figura 3: ADifractogramas de los sólidos obtenidos a partir del par aniónico:  $MnO_4^-/S_2O_3^{2-}$  a concentraciones entre 0-100%  $KMnO_4$  en peso, 16 M en  $NaOH$ , 80°C, presión autógena y 240 horas. Fuente: Elaboración propia.

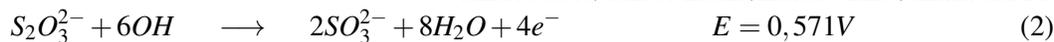
Los sólidos sintetizados fueron estudiados igualmente por la técnica de FT-IR con el propósito de seguir la transformación de la zeolita X al sólido de interés y complementar los estudios realizados por DRX. Estas zeolitas pueden ser identificadas, eficientemente, por espectroscopia de FT-IR debido a que presentan bandas características únicas (Barnes *et al.*, 1999). En las figuras 4 y 5 se reportan los espectros de los sólidos obtenidos a concentraciones de 12 y 16 M de  $NaOH$ , siendo ambos muy semejantes a los sólidos sintetizados a 8 M en  $NaOH$  (espectros no mostrados).

Los espectros muestran la transformación de la zeolita X a cancrinita. La desaparición de las bandas en el intervalo de los 700-500  $cm^{-1}$  correspondiente a la zeolita X (Flanigen *et al.*, 1971) y la aparición de nuevas bandas correspondientes a los enlaces T-O-T característicos de la zeolita tipo cancrinita en la región (680, 623, y 575  $cm^{-1}$ ) (Barnes *et al.*, 1999), confirman los resultados obtenidos en esta investigación.

La formación únicamente de zeolita tipo cancrinita se debe, en principio, a dos posibilidades: i) el ion permanganato se reduce formando el anión manganato como lo muestra la reacción 1, y ii) el anión tiosulfato puede oxidarse en presencia del ion permanganato o permanecer inalterado en ausencia del anión permanganato (Lindner *et al.*, 1995); en ambos casos la formación de la cancrinita es posible. Como es sabido, en soluciones fuertemente alcalinas y en exceso de  $MnO_4^-$  se genera el anión manganato el cual presenta un color verde oscuro (Cotton & Wilkinson, 1975), de acuerdo a la siguiente reacción de reducción:



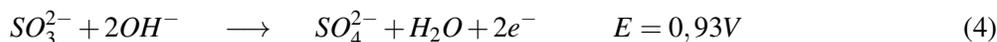
Mientras que el ion tiosulfato experimenta la reacción de oxidación en medio básico:



Por lo tanto, la reacción global entre el  $KMnO_4$  y el tiosulfato de sodio puede expresarse como sigue:



En el medio de reacción, el ion sulfito generado durante la oxidación del ion tiosulfato, también puede oxidarse, según la reacción (Cotton & Wilkinson, 1975):



Pudiéndose, entonces, llevar a cabo la reacción redox entre el ion permanganato y el ion sulfito generado de acuerdo a la siguiente ecuación:

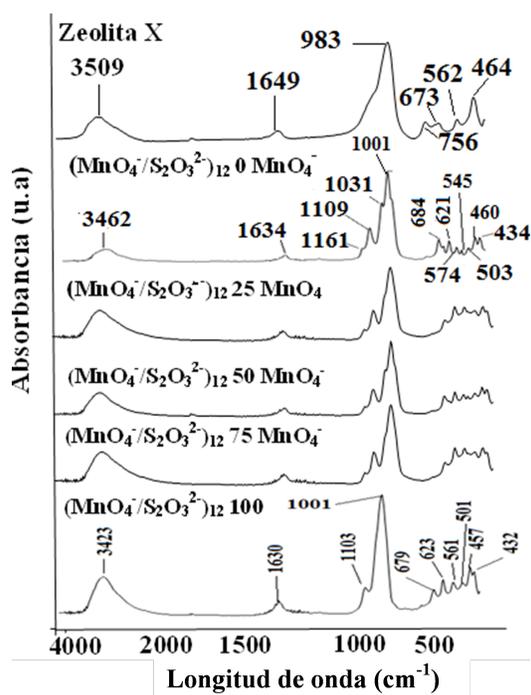
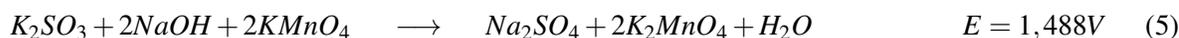


Figura 4: Espectros de FT-IR de los sólidos obtenidos a partir del par aniónico:  $MnO_4^-/S_2O_3^{2-}$  a concentraciones entre 0-100%  $KMnO_4$  en peso y 12M en NaOH. Fuente: Elaboración propia.

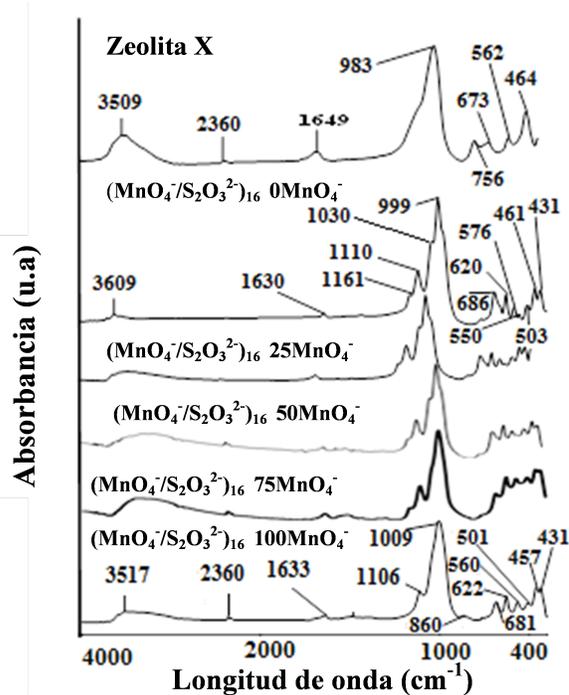
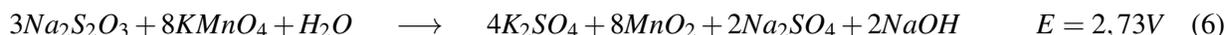


Figura 5: Espectros de FT-IR de los sólidos obtenidos a partir del par aniónico:  $MnO_4^-/S_2O_3^{2-}$  a concentraciones entre 0-100%  $KMnO_4$  en peso y 16M en NaOH. Fuente: Elaboración propia.

Welcher & Hahn (1955) indican que todos los compuestos que contienen azufre son oxidados a ion sulfato por tratamiento con una solución básica de  $KMnO_4$ , mientras que el anión permanganato se reduce a dióxido de manganeso insoluble en el proceso, según la siguiente ecuación:



Se puede inferir que el sistema en estudio es complejo debido a que parte del ion permanganato se puede reducir tanto a  $\text{MnO}_2$  como al anión  $\text{MnO}_4^-$ , y el ion tiosulfato a ion sulfito o anión sulfato dependiendo de las proporciones presentes. Todos estos aniones: sulfito, sulfato, tiosulfato y manganato pueden promover la formación de cancrinita (Weller, 2000).

Con el fin de identificar el posible anión encapsulado dentro de la estructura de las cancrinitas sintetizadas, se determinaron los espectros de FT-IR de las sales puras (figura 6), y se compararon sus bandas características con la muestra sintetizada solo con tiosulfato de sodio a 16 M en  $\text{NaOH}$ .

En la Figura 6; se puede observar en el espectro de la cancrinita sintetizada, un hombro a  $1161\text{ cm}^{-1}$ , el cual puede ser asignado al anión tiosulfato debido a su semejanza con el espectro FT-IR de esta sal ( $1169\text{ cm}^{-1}$ ). Este hombro no fue detectado en las otras sales usadas como patrón. El corrimiento de esta banda a valores más bajos de longitud de onda, es posiblemente debido a la distorsión del anión dentro de la estructura de la cancrinita como resultado del efecto matriz así como la distribución del anión sobre posiciones no equivalente dentro de la zeolita (Buhl *et al.*, 2000).

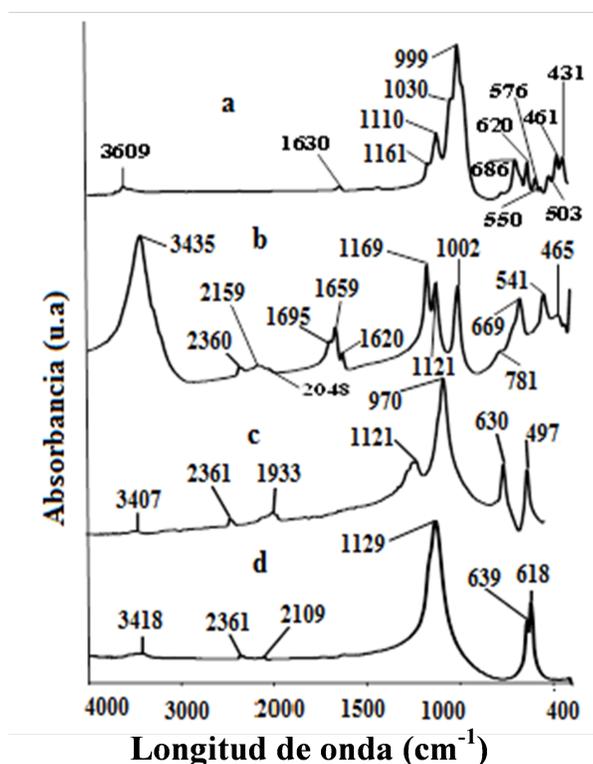


Figura 6: Espectro de FT-IR del sólido sintetizado a una concentración de 0%  $\text{KMnO}_4$  y 16 M en  $\text{NaOH}$ , b) espectro del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , c) espectro del  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , d) espectro del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Fuente: Elaboración propia.

El indicio más rotundo para concluir que el sólido sintetizado corresponde a una cancrinita de tiosulfato, a todas las concentraciones de  $\text{NaOH}$  empleadas, es que este ion es estable en medio básico en ausencia

especies químicas capaces de oxidarlo (Welcher & Hahn, 1955). Por otra parte, los espectros FT-IR de los sólidos obtenidos con un 100% en  $KMnO_4$ , para todas las concentraciones de  $NaOH$  estudiadas, corresponden con la formación de cancrinita. Siendo el permanganato un anión monovalente se esperaría que se formara sodalita (Weller, 2000); sin embargo, el ion permanganato se reduce a ion manganato en medio fuertemente básico, generando la formación de la cancrinita de manganato (Ocanto *et al.*, 2009). Para los sólidos sintetizados a 25, 50 y 75% en peso en  $KMnO_4$  a las diferentes concentraciones de  $NaOH$  estudiadas se obtuvieron zeolitas tipo cancrinita. A fin de elucidar el tipo de cancrinita obtenida, se sintetizaron cancrinitas usando solo iones sulfato y sulfito respectivamente (figuras 7 y 8).

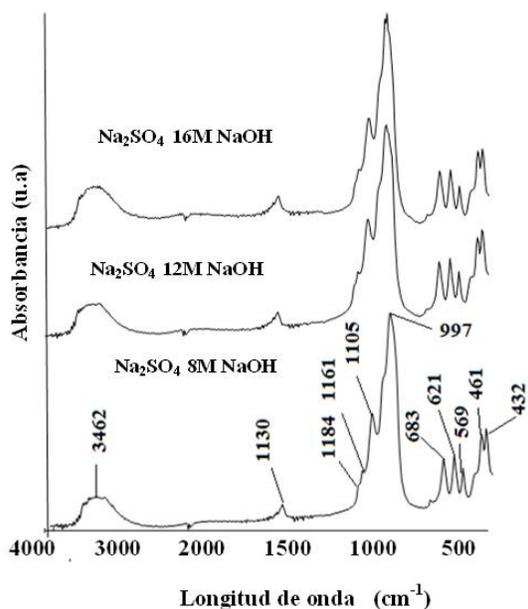


Figura 7: Espectros de FT-IR de los sólidos obtenidos a partir del  $Na_2SO_4$  a diferentes concentraciones de  $NaOH$ . Fuente: Elaboración propia.

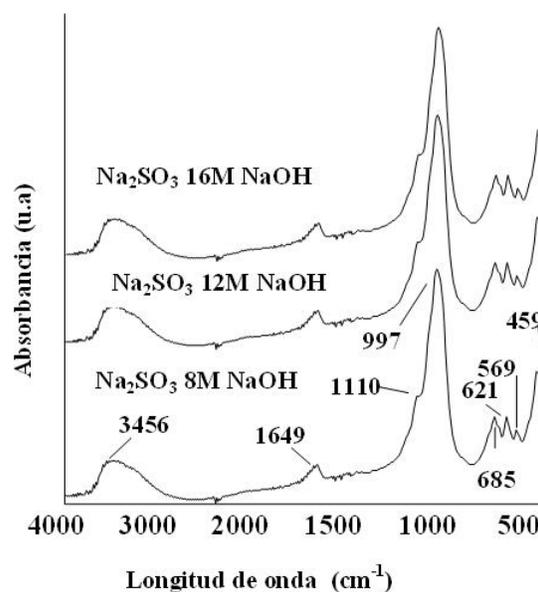


Figura 8: Espectros de FT-IR de los sólidos obtenidos a partir del  $Na_2SO_3$  a diferentes concentraciones de  $NaOH$ . Fuente: Elaboración propia.

En ellos se pueden observar la aparición de nuevas bandas a partes de las antes mencionadas. Para la cancrinita de sulfato, se distinguieron las siguientes bandas: 1184, 1161 y  $1105\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para la cancrinita de sulfito se observó un pequeño hombro a  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de FT-IR de los sólidos sintetizados a 25, 50 y 75% en peso en ion permanganato muestran una banda cercana a  $1160\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna al anión tiosulfato, tal como se discutió anteriormente. Tampoco se debe descartar la presencia de la cancrinita de manganato ya que el color verde en la mezcla de reacción evidencia de la reducción del ion permanganato; sin embargo, los espectros de FT-IR no señalan la presencia del ion manganato ocluido en la muestra. Esto da la posibilidad de estar en presencia de una única zeolita cancrinita con aniones tan variados como tiosulfato, sulfato o sulfito o manganato; o de varias cancrinitas que pudiese estar formándose con los aniones antes mencionados.

De manera tal que, utilizando los espectros de FT-IR, se puede decir que se formó la zeolita cancrinita, pero

Tabla 2: Relación estequiométrica (m/m de los reactivos y productos).

% $KMnO_4$	$gKMnO_4$	$gNa_2S_2O_3$	$[gNa_2S_2O_3]_{consumidos}$	$[gNa_2S_2O_3]_{exceso}$	$[g(K_2SO_4 + Na_2SO_4)]_{formados}$
75	1,1250	0,3750	0,3750	0,0000	0,7753
50	0,7500	0,7500	0,2813	0,4688	0,5882
25	0,3750	1,1250	0,1406	0,9843	0,2907

esta técnica no es suficiente para determinar el tipo de anión ocluido. Este comportamiento se mantiene para todas las concentraciones intermedias de permanganato. Durante la síntesis del sistema tiosulfato-permanganato pueden ocurrir una o varias reacciones, formándose una o más especies por reacciones redox en el intervalo de las concentraciones intermedias de ion permanganato. Por razones prácticas sólo se asume la oxidación del ion tiosulfato a anión sulfato, y la reducción del ion permanganato que serían las reacciones más importantes. En la tabla 2 se muestran los valores estequiométricos de los reactivos y productos, considerando que el ion tiosulfato fue oxidado a ion sulfato por el anión permanganato, según la reacción 6.

Para los extremos 0 y 100 % en ion permanganato, los análisis de DRX y FT-IR son claros y demuestran la formación de la cancrinita de tiosulfato y manganato respectivamente.

Para las concentraciones intermedias: 25, 50 y 75 % en ion permanganato, se presentó un color verde oliva en la mezcla de reacción, indicando formación de ion manganato. La reducción del ion permanganato se debió a las condiciones del medio fuertemente alcalino y al exceso de ion permanganato. Por otra parte, los potenciales de reducción para las reacciones entre los iones permanganato y tiosulfato en medio básico, indican que la reacción redox entre estas especies es posible (Cotton & Wilkinson, 1975); (Fischer & Peters, 1969); (Linder, 1998). Además según la ecuación de Nernst (Skoog, 1998), el aumento de temperatura favorece la reacción, formándose ion sulfato. Este anión puede quedar en el medio reacción o puede oxidarse a ion sulfato, pero lo más posible es que el ion sulfato sea una especie intermediaria en la formación de sulfato a partir de tiosulfato, porque el ion sulfato es una especie con una fuerte acción reductora, además si se compara los potenciales de oxidación para el ion tiosulfato (0,571V) y el ion sulfato (0,93V) (Linder, 1998); (Skoog, 1998), se pudo observar que el poder reductor del ion sulfato es mayor.

Los espectros FT-IR muestran la formación de cancrinita de una especie de azufre para 25, 50 y 75 % en ion permanganato, pero hay una diferencia con el espectro mostrado por la concentración al 75 % en ion permanganato que es la ausencia de la banda cercana a  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Analizando la química del sistema se podría realizar a las siguientes aseveraciones:

(I) Para 75 % en ion permanganato, el ion tiosulfato es el reactivo limitante, observando los espectros de la cancrinita de manganato y la de 75 % en ion permanganato (figuras 4 y 5), se observa en este último espectro la ausencia de la banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  y una banda bien definida alrededor de  $1109\text{ cm}^{-1}$ , por lo que se puede deducir que el sólido obtenido es sulfato cancrinita; además el ion sulfato es un agente moldeante más poderoso que el ion manganato (Ocanto, 2009).

(II) Para 50 % en ion permanganato pudiera haber una competencia entre los iones tiosulfato y el sulfato,

ya que las cantidades de estos aniones están en proporciones parecidas pudiéndose formar ambas cancrinitas, pero el anión tiosulfato está en el medio de reacción desde el comienzo y además se puede inferir que el ion tiosulfato es un agente promotor más poderoso hacia la formación de la cancrinita que ion sulfato.

- (III) Para 25% en ion permanganato, se corrobora lo mencionado anteriormente en cuanto al poder moldeante de los iones, además la cantidad del anión tiosulfato es aproximadamente 3,39 veces la cantidad del ion sulfato presente en el gel de reacción.
- (IV) Aunque en el gel de reacción hay presencia de ion manganato evidenciado por el color verde observado en la solución, este anión presenta un pobre poder moldeante cuando están presente los aniones tiosulfato y sulfato (Ocanto, 2009).
- (V) No se evidenció la presencia del ion sulfito, posiblemente se oxidó rápidamente a sulfato, debido a que este ion es inestable en presencia de permanganato en medio básico (Welcher & Hahn, 1955).

A fin de corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia de FT-IR y difracción de rayos X, se realizó un análisis elemental por EDX a las mezclas aniónicas al 50% y a concentraciones de  $NaOH$  de 8 y 16 M. Los resultados mostrados por esta técnica analítica fueron similares para ambas series, evidenciándose la presencia de manganeso y azufre en las cancrinitas sintetizadas (tabla 3). La gran concentración de manganeso presente es debida, también, al dióxido de manganeso generado durante la reacción de óxido reducción, lo cual confirma el ruido observado en los difractogramas de los sólidos con manganeso en su estructura.

Tabla 3: Resultados del análisis elemental por EDX.

Elemento	% peso	% atómico
O	18,02	33.18
Na	9,64	12,35
Al	10,34	11.28
Si	13,87	14,54
S	6,68	6,13
Mn	40,19	21,54
K	1,26	0,95

Es de destacar que mediante el análisis por EDX se detecta la presencia del elemento más no del estado de oxidación del mismo. Para confirmar si la cancrinita formada es de tiosulfato o sulfato es necesario emplear otras técnicas tales como XPS; este estudio podría determinar el estado de oxidación del manganeso y de esta manera determinar si la señal de este elemento proviene del  $Mn_4^+$  ( $MnO_2$ ), o  $Mn_6^+$  ( $MnO_4^{2-}$ ), así como también determinar la especie de azufre inserta dentro de la estructura zeolítica.

## 4. CONCLUSIONES

La zeolita X reacciona en presencia de ion permanganato, ion tiosulfato e hidróxido de sodio, transformándose en zeolitas tipo cancrinita. A 100% en ion tiosulfato de sodio se obtuvo cancrinita de tiosulfato, a todas las concentraciones de  $NaOH$ .

A 100% en ion  $KMnO_4$  se obtuvo cancrinita de manganato, a todas las concentraciones de  $NaOH$ .

Para porcentaje de 25 y 50%  $KMnO_4$ , se obtuvo transformación a cancrinita de tiosulfato mientras que para la concentración de 75% en  $KMnO_4$  se obtuvo la sulfato cancrinita, a todas las concentraciones de  $NaOH$ . Ocurrió la reacción redox para las composiciones aniónicas 25, 50, 75 y 100% en  $KMnO_4$ .

El orden de poder moldeante en la formación de la zeolita tipo cancrinita es:  $S_2O_3^{2-} > SO_4^{2-} \gg MnO_4^-$ .

## AGRADECIMIENTOS

Al CDCH de la Universidad de Carabobo por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 490-2008.

## Referencias

- Baerlocher, Ch., McCusker, LB. & Olson D.H. (2007). Atlas of zeolites framework types. *Ed. Elsevier, Amsterdam. Sixth Revised Edition.*
- Barnes, M. C., Addai-Mensah, J. & Gerson A. R. (1999). The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(3), 287-302.
- Barrer, R. M. & Cole J.F. (1970). Chemistry of soil minerals. Part VI. Salt entrainment by sodalite and cancrinite during their synthesis. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1516-1523.
- Buhl, J-Ch., Stief, F., Fechtelkord, M., Gesing, T.M., Taphorn, U. & Taake C. (2000). Synthesis, X-ray diffraction and MAS NMR characteristics of nitrate cancrinite  $Na_{7.6}[AlSiO_4]_6(NO_3)_{1.6}(H_2O)_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 305 (1-2), 93-102.
- Cotton, F. A. & Wilkinson, G. (1975). Química inorgánica avanzada, Segunda Edición. *Editorial Limusa. México.*
- Fischer, R. & Peters D. (1969). Compendio de Análisis Químico Cuantitativo, *Editorial Interamericana, Primera Edición, México.*
- Flanigen, E., Khatami, H. & Syzmansky, H. (1971). Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. *Advanced Chemical Series*, 101, 201-229.

- Hund, F. (1984) Nitrat-, Thiosulfat-, Sulfat- und Sulfid-Cancrinit. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 509(2), 153–160.
- Linares, C.F., Madriz, S., Goldwasser, M. & Urbina de Navarro C.(2001). A novel method in the synthesis of cancrinite-type zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 (1-3), 331-339.
- Linder D. (1998). Handbook of Chemistry and physics. Edition 78TH. *CRC Press*.
- Lindner, G., Massa, W. & Reinen, D. J. (1995). Structure and Properties of Hydrothermally Synthesized Thiosulfate Cancrinite. *Journal of Solid State Chemistry*, 117(2), 386-391.
- Mintova, S. & Barrier, N. (2016). Verified Synthesis of Zeolitic Materials. *Ed. Elsevier*, Amsterdam. Third Revised Edition.
- Ocanto, F. (2009). Síntesis, caracterización, y aplicaciones farmacéuticas y ambientales de zeolitas tipo cancrinita. Tesis Doctoral para optar al título de Doctor en Ciencias, Mención Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
- Ocanto, F., Figueredo, E., Brikgi, M., Urbina de Navarro C. & Linares C. F. (2009). Oxidation-reduction reactions: A novel method in the synthesis of nitrate cancrinite-type zeolites. *Materials Letters*, 63(1), 11-14.
- Skoog D., West D. & Holler F. (1998). Química analítica. *Editorial Mc Graw-Hill*. Sexta Edición, México.
- Treacy, M.M. & Higgins J.B. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Ed. Elsevier*, Amsterdam. Fourth Revised.
- Welcher, F. J. & Hahn, R. B. (1955). Semimicro Qualitative Analysis, Segunda Edición. *D. Van Nostrand Company, Inc.* Canada.
- Weller, M. T. (2000). Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks. *Journal of the Chemical society, Dalton Transactions*, 23, 4227-4240.