

Síntesis de zeolitas mediante el método hidrotérmal asistido por sonicación/sembrado

Synthesis of zeolites by sonication/seeding assisted-hydrothermal method

Ángel Ismael Negrete Muñoz¹, Itzel Tonantzin Moreno Martínez², Karla Abigail Guerrero Chávez², María Fernanda Zamudio Vázquez¹, Miguel Ángel Pérez Landeros^{1*}, Adriana Medina Ramírez^{2*}

¹Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato

²Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato
adriana.medina@ugto.mx^{*}, perez.miguel@ugto.mx^{*}

Resumen

Las zeolitas se caracterizan por ser materiales muy versátiles con aplicaciones en áreas tan diversas como catálisis, procesos de separación, adsorción, biotecnología y medicina. Uno de sus campos de investigación actual, es el desarrollar métodos de síntesis más amigables con el ambiente, que permitan mantener o mejorar las propiedades de los materiales mediante la combinación de metodologías de síntesis y el control de diversos parámetros. Es por ello, que en el presente trabajo se estudió el efecto de la técnica de sembrado asistida por sonicación sobre la obtención de zeolitas de tipo zincosilicato. Se evaluaron dos semillas zeolíticas: silicalita y zincosilicato, ambas de topología MFI. Las semillas se usaron en forma de cristal (sólido) y gel. La sonicación se realizó con una sonda a diferentes periodos de tiempo. Posteriormente, se llevó a cabo la cristalización mediante el método hidrotérmal. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante DRX. Se obtuvo la formación de un zincosilicato de topología VSV, indicando una transformación interzeolítica durante el proceso de cristalización. La composición química de la semilla influyó significativamente en la fase obtenida, la semilla silicalita (cristal) favoreció la obtención del zincosilicato VPI-7 como fase única, mientras la semilla de zincosilicato promovió la coexistencia de VPI-7 y zircita en el producto final. El tiempo de sonicación tuvo efecto sobre la cristalinidad y el rendimiento del material obtenido. Con base a lo anterior, se puede inferir que el método hidrotérmal asistido por sonicación y sembrado puede ser aplicado en otro rango de composiciones que permitan obtener materiales zeolíticos de distinta topología.

Palabras clave: zeolita; zincosilicato; sonicación; cristal semilla.

Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos altamente cristalinos de estructura nanoporosa ordenada, que poseen propiedades únicas con diversas aplicaciones en: adsorción, catálisis, procesos de separación, biotecnología y medicina. La estructura zeolítica está constituida por tetraedros de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno que a su vez se ensamblan en unidades de construcción secundarias y compuestas denominadas: anillos, cadenas y cajas que se organizan para dar lugar a una estructura tridimensional. En función del tipo de unidades de construcción se generan diferentes topologías zeolíticas, que se diferencian por la geometría y dimensiones de sus cavidades. Es así, que las zeolitas se clasifican en función de su tamaño de poro: pequeño, mediano, grande y extragrande. Lo anterior, es de relevancia ya que es posible elegir el tipo de topología en función de la aplicación. Así mismo, la composición química de la zeolita puede modularse en función de las propiedades que se busquen en el material zeolítico, como: estabilidad térmica, acidez, capacidad de intercambio iónico, actividad fotocatalítica, afinidad química, entre otras. Para ello, la composición a base de silicio y aluminio no es limitante. Es posible incorporar otros elementos a la red zeolítica como Ti, Fe, B, P, Ga y Zn, sin embargo, se debe considerar el tipo de red zeolítica, la carga y tamaño del heteroátomo y el número de coordinación, que garanticen la estabilidad de la estructura cristalina. Esta sustitución heteroatómica da lugar a zeotipos que pueden ser titanosilicatos, borosilicatos, gallosilicatos, aluminofosfatos y zincosilicatos.

Particularmente, la síntesis de zeotipos involucra el uso de agentes directores de estructura (SDA por sus siglas en inglés), que funciona como plantilla para conferir el tipo de red cristalina al zeotipo. Si bien, el uso de SDA ha permitido obtener materiales versátiles, su costo y el requerir una etapa de calcinación para dejar disponibles las cavidades de la zeolita, implican un impacto ambiental, además de un consumo

energético y económico considerable. Es por ello, que diversas estrategias se han implementado para reducir o eliminar el uso de SDA, combinando el tratamiento hidrotermal con técnicas de sembrado, sonicación y uso de SDA amigables con el ambiente. La técnica de sembrado consiste en partir de cristales zeolíticos previamente sintetizados de tamaño de partícula pequeño, que son añadidos a la mezcla de reacción a fin de que favorezcan la obtención de una fase zeolítica específica. Entre sus ventajas, está que incrementa la tasa de cristalización del producto final. No obstante, la composición, el tamaño de partícula, el estado de agregación y la cantidad de semilla influye en las características del producto obtenido (Nada et al., 2017) que puede conducir a obtener una fase cristalina igual o distinta a la de la semilla.

Por su parte, la sonicación contribuye a una mejor homogenización de los precursores, a reducir el tiempo de síntesis e influye en la cinética de nucleación y crecimiento (Jusoh et al., 2017). Lo anterior es debido al fenómeno de cavitación que además influye significativamente en la morfología de la zeolita, donde es posible dar lugar a la formación de nanoestructuras (Cheng et al., 2017).

De entre los diferentes tipos de zeolitas, la zeolita ZSM-5 de topología MFI es de gran importancia para catálisis y procesos de separación. Esta zeolita se conforma de anillos de 4, 5, 6 y 10 miembros así como unidades compuestas: *mor*, *cas*, *mfi*, *mel* y cadenas *pen* que al ensamblarse dan lugar a una estructura tridimensional. La versatilidad de esta zeolita le ha conferido ser una de las más utilizadas a nivel mundial. No obstante, para su obtención se requiere de SDA. Es por ello que diversas investigaciones se han enfocado en evaluar distintas estrategias para eliminar el uso de SDA (Ren et al., 2011; Jain et al., 2020; Nada et al., 2016) en ZSM-5 de tipo aluminosilicato mediante la técnica de sembrado. Adicionalmente, se ha buscado obtener el zincosilicato MFI mediante el uso de semillas pero sigue requiriendo el uso de SDA en la mezcla de reacción (Iizuka et al., 2023; Yuan et al., 2023).

Por lo anterior, en el presente trabajo se evaluó el efecto de la técnica de sembrado asistida por sonicación seguida del tratamiento hidrotermal sobre la obtención de zincosilicatos. Se consideró el efecto de la composición y forma de la semilla (sólido o gel) así como la sonicación mediante sonda a diferentes periodos de tiempo.

2. Metodología

Síntesis de semilla zeolítica. Se prepararon dos semillas de topología MFI, una base sílice (silicalita) y otra de tipo zincosilicato. La zeolita silicalita se sintetizó de acuerdo al método reportado por Mintova et al., (2002). Para ello se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS), hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y agua desionizada obteniendo una suspensión de composición molar: 9 TPAOH: 25 SiO₂: 480 H₂O: 100 EtOH. La suspensión se mantuvo en agitación por 24 h, posteriormente se sometió a un tratamiento hidrotermal a 90°C por 30 h. El producto obtenido se recuperó, por centrifugación, se lavó con agua desionizada, y se secó a 70°C por 15 h. Posteriormente se calcinó a 550 °C por 5 h, el producto obtenido se etiquetó como cristal semilla. Una muestra del producto de reacción previo a la centrifugación se recuperó para utilizarse como gel semilla. Por su parte, el zincosilicato MFI se obtuvo de acuerdo al procedimiento reportado por Iizuka et al., al (2023). Para ello se preparó una solución precursora de silicio, utilizando TEOS y TPAOH, la solución se mantuvo en agitación a 80°C por 24 h. Enseguida se adicionó nitrato de zinc. La mezcla fue transferida a un reactor Parr® y cristalizada a 175°C por 24 h. El producto se recuperó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y se secó a 70°C por 12 h. Posteriormente, la muestra fue calcinada a 550 °C por 5 h. Del zincosilicato MFI se obtuvo tanto el cristal semilla y el gel semilla.

Síntesis de zincosilicatos sin SDA. Para la obtención de los zincosilicatos sin SDA se utilizó una metodología asistida por sembrado de semilla zeolítica y sonicación, seguida del tratamiento hidrotermal. Se evaluó el efecto de la composición química de la semilla (Silicalita y zincosilicato); el tipo de semilla (gel o cristal), así como el tiempo de sonicación (3 y 6 min). El tratamiento hidrotermal se llevó a cabo a 210 °C por 2.5 h. El procedimiento consistió en preparar una solución precursora de zinc utilizando óxido de zinc, hidróxido de sodio y agua desionizada. De forma simultánea se obtuvo la solución precursora de silicio utilizando sílice coloidal (Ludox HS-40), hidróxido de sodio y agua desionizada. Esta solución se colocó en baño de hielo y enseguida se adicionó lentamente la solución precursora de zinc. Una vez completada la transferencia, la mezcla se mantuvo en agitación por 10 min. Se obtuvo una mezcla de composición molar: 100 SiO₂; 2 ZnO; 24 Na₂O; 4000 H₂O. Enseguida se adicionó la semilla zeolítica (4% con respecto al contenido de SiO₂) y se sometió a sonicación con un sonicador de sonda por 3 o 6 min. Posteriormente, la

mezcla se sometió a una etapa de añejamiento a 25°C por 24 h, para enseguida llevar a cabo el tratamiento hidrotermal a 210°C por 2.5 h. El producto de reacción se recuperó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y se secó a 70°C por 12 h. Se obtuvieron un total de 7 muestras, en la Tabla 1 se resumen las condiciones evaluadas.

Tabla 1. Condiciones de síntesis evaluadas para la obtención de zincosilicatos

Experimento	Semilla	Tipo de semilla	Tiempo de sonicación (min)
CSSi-3	silicalita	crystal	3
CSSi-6	silicalita	crystal	6
GSSI-3	silicalita	gel	3
GSSI-6	silicalita	gel	6
CSSi/Zn-3	zincosilicato	crystal	3
GSSI/Zn-3	zincosilicato	gel	3
GSSI/Zn-6	zincosilicato	gel	6

Técnicas de Caracterización. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X, utilizando un Difractómetro Philips X'pert 3040 Bragg-Bretano (PANALITICAL, Great Malvern, UK), utilizando una radiación Cu-K α .

3. Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestran los patrones de DRX de las semillas zeolíticas de topología MFI. En ambos casos se obtuvo una fase cristalina, correspondiente a la zeolita ZSM-5 (ICDD 00-037-0361), indicando que se obtuvieron las semillas de topología MFI base sílice (Fig. 1a) y de tipo zincosilicato (Fig. 1b).

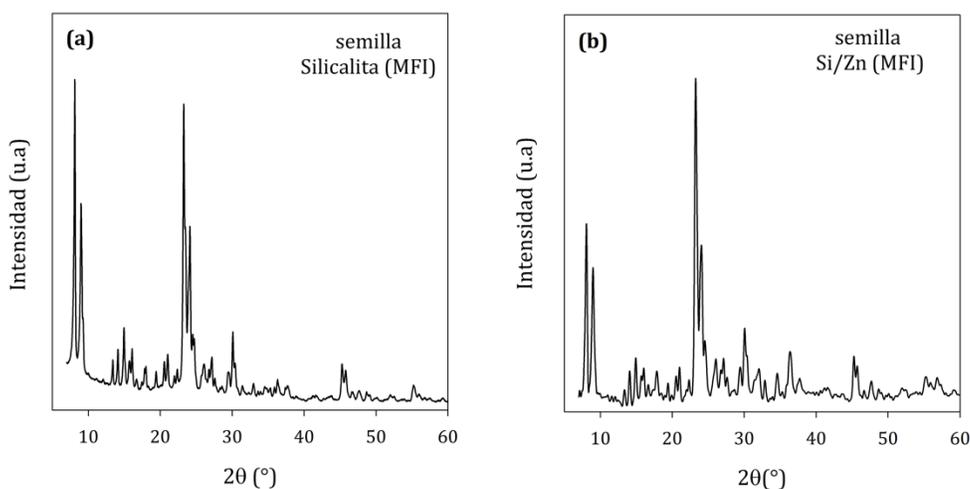


Figura 1. Patrones de DRX de las semillas zeolíticas sintetizadas (a) semilla silicalita y (b) semilla zincosilicato de topología MFI.

La Fig 2a. presenta los difractogramas de las muestras obtenidas al usar como semilla zeolítica la silicalita en forma de cristal y sonicada por 3 (CSSi-3) y 6 (CSSi-6) minutos. Como se puede observar en ambos casos se obtuvo una fase cristalina que correspondió a la fase VPI-7 (ICDD 046-0563), un zincosilicato de topología VSV. El cambio de fase de la semilla zeolítica (ZSM-5) al material obtenido (VPI-7) por la síntesis hidrotermal mediante sembrado, puede relacionarse a que la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ utilizada en este trabajo (0.24) es un poco mayor al reportado (Ren et al., 2013) para la cristalización de zeolita ZSM-5 sin SDA (0.13 -0.20). Además, que la presencia de zinc en la composición del batch promueve la formación de anillos de 3MR, para dar lugar a la unidad de construcción LOV característica del zincosilicato VSV (Palcić et al., 2015). Esto ocurre durante el periodo de inducción, por lo que se puede inferir que durante la etapa de añejamiento tiene lugar la incorporación de Zn en la red del silicato formando anillos de 3MR, mismos que se re-ensamblan para formar anillos de mayor número de miembros que conformarán la estructura del zincosilicato VPI-7. En el caso de la síntesis usando gel semilla de silicalita (Fig. 2b), se observó que al someter a sonicación por 3 min, el material obtenido correspondió a la fase zincita del óxido de zinc, mientras que al incrementar el tiempo de sonicación a 6 min se observó la coexistencia de las fases VPI-7 y la zincita. Esto indica que la forma en que se añade la semilla zeolítica (cristal o gel) influye significativamente en la fase obtenida. Por una parte, al usar gel semilla éste contiene no solo los cristales de la zeolita sino también licores madre que modifican el pH del medio de reacción influyendo en la cinética de nucleación y cristalización, en la composición química y en el tipo de producto obtenido (Barrer 1981). Respecto al efecto del tiempo de sonicación, se observó que al usar gel semilla con tiempos largos de sonicación se promueve la formación de un material zeolítico, esto puede relacionarse a que la sonicación favorece una mayor homogenización de la mezcla de reacción, acelera la cinética de nucleación y cristalización, e incrementa la formación de un mayor número de núcleos.

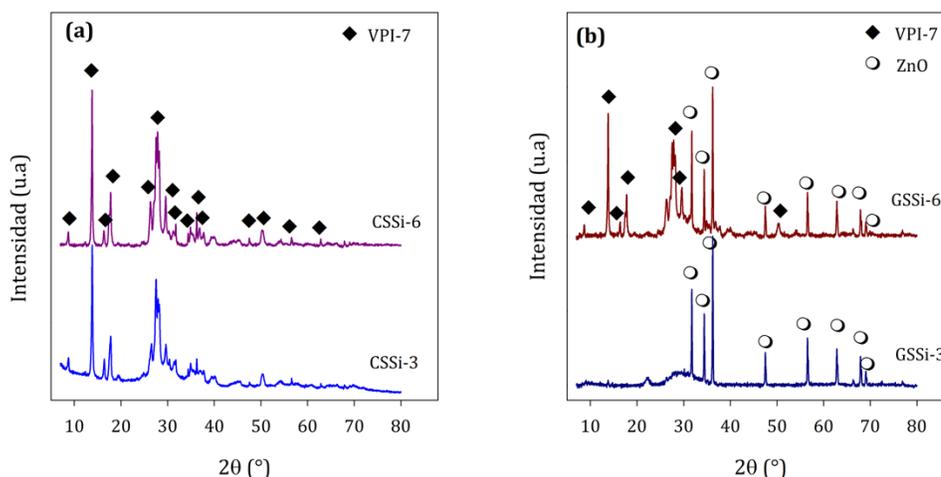


Figura 2. Patrones de DRX de los materiales obtenidos mediante el proceso de sembrado asistido por sonicación utilizando (a) cristal semilla y (b) gel semilla, de una zeolita base sílice de topología MFI

La Fig. 3 muestra los patrones de DRX de los materiales obtenidos al usar como semilla zeolítica el zincosilicato de topología MFI. Al usar cristal semilla seguido de sonicación por 3 min (CSSi/Zn-3) se detectaron señales de la fase VPI-7 y Zincita (ZnO), se observa también que el material presenta una fase amorfa. Por otro lado, al usar el gel semilla (GSSI/Zn-3) al mismo tiempo de sonicación, se detectó únicamente la presencia de zincita, al incrementar el tiempo de sonicación a 6 min (GSSI/Zn-6) el material obtenido correspondió a una mezcla de fases de VPI-7 y zincita. Con base a lo anterior, se puede inferir que la composición química del cristal semilla influye significativamente en la fase del material y su cristalinidad. Particularmente, para la semilla del zincosilicato la presencia del Zn como heteroátomo en la red zeolítica impacta en la entalpía de formación del producto final (Jain et al., 2020). Así mismo, el potencial químico de la solución de precursores cambia en el transcurso de la síntesis dando lugar a estructuras metaestables que pueden generar una serie de transformaciones interzeolíticas.

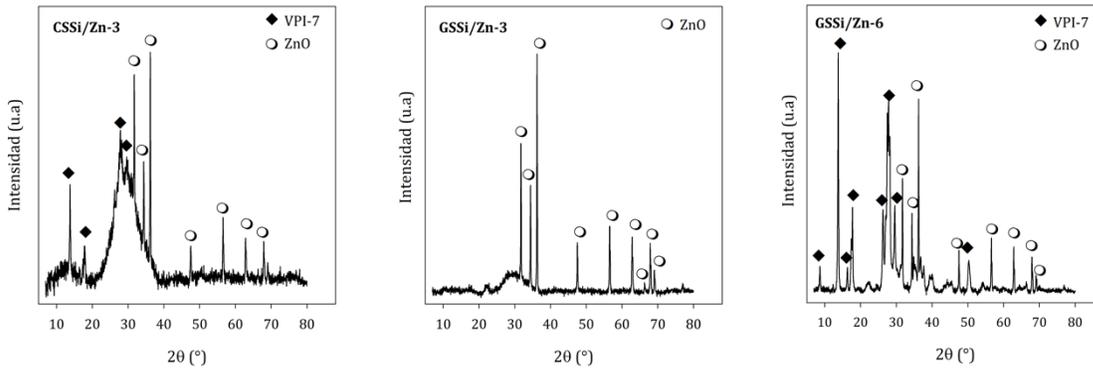


Figura 3. Patrones de DRX de los materiales obtenidos mediante el proceso de sembrado asistido por sonicación utilizando (a) cristal semilla y (b) gel semilla, de un zincosilicato de topología MFI

En la Fig. 4 se muestra el incremento másico del producto obtenido en cada una de las síntesis, con respecto a la cantidad de semilla zeolítica añadida a la mezcla de reacción. Éste se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ incremento másico} = \frac{(\text{masa total del producto} - \text{masa de la semilla zeolítica})}{\text{masa de la semilla zeolítica}} \times 100$$

Como puede observarse en todos los casos se tuvo un incremento de masa, lo que indicaría que las semillas sufrieron un proceso de recrystalización, que puede ocurrir por: (a) transformación interzeolítica, promovida por una disolución-reprecipitación generando una conversión de la fase de la semilla a una fase distinta del producto final; o (b) crecimiento de la semilla, donde la semilla se disuelve y recrystaliza en una fase distinta o igual a la semilla (Jain et al., 2020).

Así mismo, el incremento másico se vio favorecido a mayores tiempos de sonicación (6 min) tanto para semillas silicalita como para semilla zincosilicato. Este comportamiento puede asociarse a que la sonicación promueve la dispersión de las semillas generando un mayor número de centros de nucleación, que favorecen su crecimiento. El tipo de fase obtenida dependerá de la composición y tamaño de las semillas, así como de la estabilidad hidrotérmica de la fase formada, en el tiempo y temperatura de cristalización evaluados.

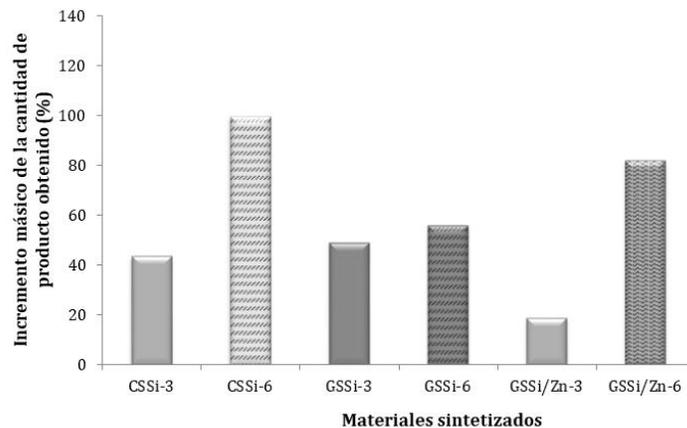


Figura 4. Incremento másico del producto obtenido con respecto a la cantidad de semilla zeolítica añadida a la mezcla de reacción

4. Conclusiones

Se sintetizaron zeolitas tipo zincosilicato mediante el método hidrotermal asistido por sonicación y sembrado. La composición química de la semilla zeolítica fue determinante para la fase zeolítica obtenida, siendo la semilla silicalita la que condujo a la obtención del zincosilicato de topología VSV. La adición del cristal semilla (sólido) o en gel influyó en la obtención de una fase zeolítica única. El tiempo de sonicación impactó en el grado de cristalinidad, tiempos cortos incrementaron la cristalinidad al usar semilla silicalita (sólida), mientras que tiempos largos fueron requeridos al usar el gel semilla. El rendimiento del producto final se vio favorecido a mayores tiempos de sonicación, gracias a una mejor dispersión de la semilla en el medio de reacción. El cambio de fase de la semilla a la fase del producto final se puede atribuir a la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y a la presencia del zinc en la mezcla de reacción que promovieron una transformación interzeolítica de MFI a VSV debido a que ambas topología comparten sub unidades básicas de construcción de la red zeolítica.

Es importante mencionar que se complementará la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos, a fin de determinar los cambios en morfología y tamaño de partícula, así como las propiedades texturales derivados del efecto de la etapa de sonicación.

Con base a los resultados obtenidos el método hidrotermal asistido por sonicación y sembrado puede ser aplicado en otro rango de composiciones que permitan obtener materiales de zeolíticos de distinta topología.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. J.C. Díaz Guillén (COMIMSA) por su apoyo en los análisis de DRX. A la Universidad de Guanajuato por el financiamiento otorgado para la realización de esta investigación (Proyecto CIIC 187/2024).

Bibliografía/Referencias

- Barrer R. M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Acad. Press, London, 1981.
- Cheng H, Wang X, Wang B, Zhao J, Liu Y, Cheng F. (2017). Effect of ultrasound on the morphology of the CaCO_3 precipitated from $\text{CaSO}_4\text{-NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. *J. Crys. Growth*. 469, 97-105
- Iizuka T, Miura T, Sano M, Hayashi T, Hanaya M, Miyaki T. (2023), Dehydrogenation of ethane to ethylene on Pt/zincosilicate. *Catal. Today*. 410, 231-236.
- Jain R, Rimer J.D. (2020). Seed-assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and Interzeolite transformations on crystal structure and morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* 300; 110174.
- Jusoh N, Yeong Y.F, Mohamad M, Lau K.K, Shariff A.M. (2017). Rapid-synthesis of zeolite T via sonochemical-assisted hydrothermal growth method. *Ultrason. Sonochem.* 34, 273-280
- Mintova S, Olson N.H, Senker J, Bein T. (2002). Mechanism of the Transformation of silica precursor solutions into Si-MFI zeolite. *Angew. Chem. Int. Ed*, 41(14), 2558-2561.
- Nada M.H, Larsen S.C. (2017). Insight into seed-assisted template free synthesis of ZSM-5 zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 239, 444-452.
- Palčić A, Zapata-Abellan F, Vicente A, Fernandez C, Georgieva V, Bronić J, Valtchev V. (2015). Formation mechanism of three-membered ring containing microporous zincosilicate RUB-17. *Cryst. Eng. Comm.* 17, 7063-7069.
- Ren N, Bronić J, Bosnar S, Sikirić M.D, Jelić T.A, Mao J.J, Subotić B. (2013). The relationship between sub-micrometer sized ZSM-5, slice-like (lamellar) keatite and hollow α -quartz particles: a phase transformation study. *Crys. Eng. Comm.* 15, 5032-5044.
- Ren N, Bronić J, Subotić B, Lv X.C, Yang Z.J, Tang Y. (2011). Controllable and SDA-free synthesis of sub-micrometer sized zeolite ZSM-5. Part 1: Influence of alkalinity on the structural, particulate and chemical properties of the products. *Microporous Mesoporous Mater.* 139, 197-206.
- Yuan E.H, Niu Y, Huang X, Li M, Bao J, Song Y.H, Xiang B, Liu Z.T, Willinger M.G, Liu Z.W. (2023). Finned Zn-MFI zeolite encapsulated noble metal nanoparticle catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane with carbon dioxide. *J. Energy. Chem.* 80, 479-491