

SUSTITUCIÓN HETEROATÓMICA DE MATERIALES NANOPOROSOS

Caudillo Ortega, Carolina (1), Medina Ramírez, Adriana (2), López Badillo, Claudia Magdalena (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] |[c.caudilloortega@ugto.mx]

2 [Departamento, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |[adriana.medina@ugto.mx]

3 [Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila] |[claudibadi@gmail.com]

Resumen

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la sustitución heteroatómica de las zeolitas TS1 y LTA utilizando precursores de titanio, galio y germanio. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X y espectroscopia infrarroja. De acuerdo a DRX la zeolita TS1 fue favorablemente sustituida con germanio. La sustitución con galio no fue favorable para ambas zeolitas. Mediante FT-IR se detectaron las bandas correspondientes a los anillos característicos de la estructura zeolítica evaluada. La efectividad de la sustitución depende del tipo de heteroátomo, la composición y el tiempo de cristalización.

Abstract

In the present work the effect of heteroatomic substitution of zeolites TS1 and LTA using titanium, gallium and germanium as precursor was evaluated. The materials were characterized by XRD and FT-IR. According to XRD results the TS1 zeolite was favorable substituted by germanium. For both zeolites the gallium substitution was no favorable. By infrared spectroscopy the bands corresponding to the rings characteristic of the zeolite structure evaluated were detected. The effectiveness of substitution was influenced by the heteroatom type, chemical composition and crystallization time.

Palabras Clave

Zeolita; Galio; Titanio; Germanio; Cristalización.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados, microporosos, con estructura cristalina, de metales alcalinos o alcalinotérreos. Se encuentran dentro de la familia de los tectosilicatos que se caracterizan por tener estructuras tridimensionales con cavidades tipo “caja”, donde se pueden localizar iones sodio, calcio, potasio u otros cationes; moléculas de agua e incluso pequeñas moléculas orgánicas. Los iones y moléculas localizados en las cajas, pueden ser removidos o intercambiados sin destruir la estructura.

Las zeolitas presentan importantes propiedades como intercambiadores iónicos y tamices moleculares, ya que una de sus principales propiedades físicas es su porosidad. Las propiedades microporosas de las zeolitas les confieren un área superficial interna extremadamente alta en relación a su superficie externa. Los microporos están abiertos al exterior permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intercrystalino y el medio que le rodea. La red tridimensional de los microporos de las zeolitas, pueden actuar como canales de reacción cuya actividad y selectividad se favorecerán mediante la introducción de sitios activos. La presencia de fuertes campos eléctricos y el control de las propiedades de adsorción dentro de los poros producirán un tipo único de catalizador, lo cual le permite considerarse como un microreactor catalítico. Las zeolitas pueden utilizarse como material adsorbente puesto que su capacidad de adsorción permite que se utilicen tanto en procesos de purificación, como en procesos de separación. Los aluminosilicatos muy ricos en aluminio tales como las zeolitas A y X son utilizados como intercambiadores iónicos, para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación del agua. Esta capacidad de intercambio en los últimos tiempos, se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos radiactivos. Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos, es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Lo cual se relaciona con una mayor acidez y con las estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros, ejercen una selectividad de forma, en reactivos, productos e intermedios.

Las propiedades de las zeolitas pueden diseñarse acorde a una aplicación en particular controlando las condiciones de síntesis o mediante tratamientos post-síntesis. Una de las estrategias para generar materiales zeolíticos con mejores propiedades texturales y químicas es la sustitución isomórfica.

Influencia de sustitución isomórfica

La sustitución isomórfica en conjunto con los cationes de compensación les confieren a las zeolitas un carácter hidrofílico o hidrofóbico. Las zeolitas hidrofóbicas son capaces de llevar a cabo reacciones que requieren la ausencia de agua, sin la necesidad de remover esta del medio, ya que la reacción toma lugar casi en su totalidad al interior de la zeolita, la cual siendo hidrofóbica estará libre de agua. Mientras las zeolitas de carácter hidrofílico promueven la separación de una mezcla de oxígeno y nitrógeno debido a que poseen un momento cuadrupolar mayor al del nitrógeno[1]. Mediante la sustitución isomórfica los átomos de la red cristalina son reemplazados por otros elementos, sin cambiar el tipo de estructura del cristal. Los parámetros que gobiernan la sustitución heteroatómica son: a) la relación de radios de los átomos involucrados, a mayor diferencia de radios la sustitución es energéticamente menos favorable; b) la relación de electronegatividades de los átomos intercambiados; c) el número de coordinación, d) la carga de los átomos intercambiados difiere por 1 a 3 unidades, y e) los átomos sustituidos no deben reaccionar entre sí. [1]

Zeolitas LTA y TS1

La zeolita A(linde Type A, código LTA de IZA) es la zeolita más utilizada en las aplicaciones de adsorción, de separación y de intercambio iónico [2]. Como se muestra en la imagen 1, la zeolita LTA posee un sistema de poros tridimensional que contiene cajas (Color verde) de gran tamaño (Caja α : diámetro $\sim 11,4$ Å). A estas

cavidades se accede por 6 ventanas pequeñas de anillos de 8 miembros (8MR) con un diámetro de 4,1 Å [2, 3]. La estructura también puede describirse por la unión de cajas sodalita (Caja β) conectadas a través de anillos dobles de 4 miembros (D4R) [3]. Las propiedades fisicoquímicas de este tipo de zeolitas las hacen útiles en procesos de remoción de metales pesados y ablandamiento de aguas, e incluso de residuos nucleares gracias al alto contenido de aluminio que posee.

La zeolita TS1 o MFI, código de IZA, posee un tamaño de poro medio de 0.55nm, su estructura se describe como un sistema tridimensional de dos tipos de canales unos rectos con sección de anillos de 10 miembros (Imagen 1). La zeolita titanosilicato (TS-1) presenta excelentes características catalíticas en un gran número de reacciones de oxidación selectiva bajo condiciones suaves. Esta actividad única de la zeolita TS-1 se atribuye a la sustitución isomórfica de los átomos de Si por Ti y al carácter hidrofóbico de su superficie.

Por lo anterior, en el presente trabajo se estudió el efecto de la sustitución heteroatómica de las zeolitas TS-1 y LTA con átomos de titanio, germanio y galio mediante el método hidrotérmico, sobre la formación de la estructura zeolítica

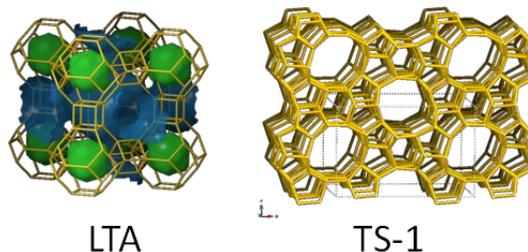


IMAGEN 1: Estructura tridimensional de las zeolita LTA y TS1 (Reproducidas de IZA).

MATERIALES Y MÉTODOS

Como precursores de silicio se utilizaron metasilicato de sodio y tetraetilortosilicato (98%), para la sustitución heteroatómica se usó: aluminato de sodio, nitrato de galio (99.9%), isopropóxido de titanio (97%) y óxido de germanio (IV) (99.998%). Como agente director de estructura se utilizó hidróxido de tetrapropilamonio 1M y como agente mineralizante hidróxido de sodio (98%). Agua desionizada fue el medio de reacción.

Sustitución heteroatómica de zeolita TS1

Se formó un gel para cada heteroátomo sustituido preparando soluciones de composición molar respectiva como muestra la tabla 1.

Tabla 1: Composiciones molares de gel para sustitución heteroatómica de zeolitas TS1.

| Experimento | Composición molar del gel |
|-------------|--|
| TS1-Ti | 0.010SiO ₂ : 0.005TiO ₂ : 0.008TPAOH: 0.257 isopropanol: 0.264H ₂ O |
| TS1-Ga | 0.016SiO ₂ : 0.004Ga ₂ O ₃ : 0.006 TPAOH: 1.416 H ₂ O |
| TS1-Ge | 0.016SiO ₂ : 0.008 GeO ₂ : 0.013TPAOH: 0.916 H ₂ O |

El gel se dejó en agitación a temperatura ambiente a 300rpm durante 24 h. Posteriormente se cristalizó en el reactor Parr a 99°C durante 2 h. Se filtró el producto y se lavó con agua desionizada 3 veces. Se secó en el horno a 100°C por 12 h y se sometió a tratamiento térmico a 500°C por 8 h.

Sustitución heteroatómica de zeolita LTA

Se formó un gel para cada heteroátomo sustituido realizando soluciones de composición molar respectiva como muestra la tabla 2.

Tabla 2: Composiciones molares de gel para sustitución heteroatómica de zeolitas LTA.

| Experimento | Composición molar del gel |
|-------------|--|
| LTA-Al | 0.052 SiO ₂ : 0.021 Al ₂ O ₃ : 0.003 Na ₂ O: 1.83 H ₂ O |
| LTA-Ga | 0.052 SiO ₂ : 0.006 Ga ₂ O ₃ : 0.003 Na ₂ O: 1.83 H ₂ O |
| LTA-Ge | 0.05 SiO ₂ : 0.006 GeO ₂ : 0.003Na ₂ O: 1.83 H ₂ O |
| LTA-Ti | 0.0145 SiO ₂ : 0.0111 TiO ₂ : 0.3269 TPAOH: 0.0005 NaOH: 0.2777 H ₂ O |

El gel se dejó en agitación a temperatura ambiente a 300rpm durante 24 h. Posteriormente se cristalizó en el reactor Parr a 99°C durante 2 h. Se filtró el producto y se lavó con agua desionizada hasta que el pH fue de 10. Finalmente se secó a 100°C por 12 h.

Técnicas de caracterización

Las fases cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X usando un equipo PANalytical Model EMPyrean en el rango de 5 a 50° de 2θ. Los análisis de espectroscopia infrarroja se realizaron en el rango de 4000 a 400cm⁻¹

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado del proceso de cristalización para la sustitución heteroatómica de la zeolita TS1 se obtuvieron materiales sólidos con los tres heteroátomos evaluados. En el caso de la sustitución de la zeolita LTA solo se obtuvieron materiales sólidos para la síntesis con aluminio, y con titanio. La sustitución con germanio y galio no condujo a la formación de materiales sólidos, indicando que las condiciones de síntesis utilizadas no fueron favorables. Este comportamiento puede relacionarse al tiempo de cristalización y a la composición molar utilizados, parámetros decisivos para las reacciones de polimerización/depimerización involucradas en la formación de la estructura zeolítica.

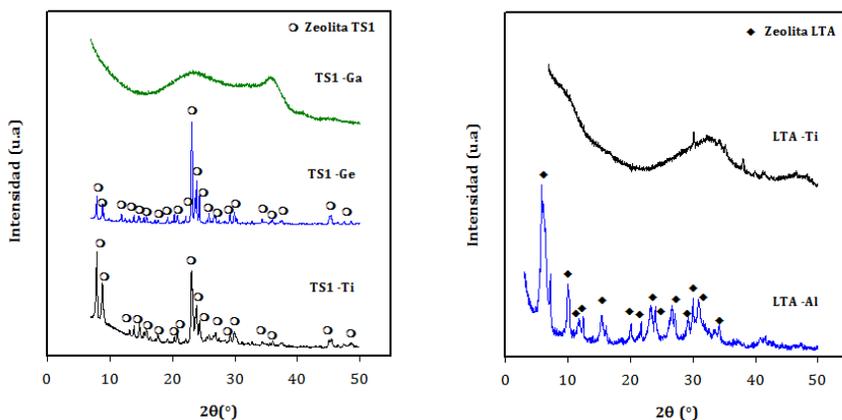


IMAGEN 2: Difractogramas de la materiales obtenidos de las sustituciones heteroatómicas

La imagen 2 muestra los resultados de DRX de los materiales sólidos obtenidos, en ella se observan difractogramas con los picos característicos de la zeolita TS1 en las sustituciones realizadas con Ti y Ge. En el caso de la sustitución con Ga, se observa el patrón de difracción correspondiente a un material amorfo. Respecto a la sustitución heteroatómica de la zeolita LTA solo se obtuvo un material cristalino en la zeolita sintetizada con precursores de silicio y aluminio, en la sustitución con Ti, se observa un material amorfo con algunos picos de baja intensidad lo que permite inferir que el tiempo

cristalización no fue suficiente para el reordenamiento de las especies de Si-O-Si y Si-O-Ti- que conllevaran a la formación de la estructura zeolítica.

Los resultados obtenidos pueden atribuirse a las diferencias entre los radios atómicos de los heteroátomos evaluados, donde el galio es más pequeño que el aluminio lo que implicaría una modificación en el número de coordinación además de que la carga del ion que genera el galio modifica las interacciones electrostáticas entre los radios iónicos. Esto indicaría que la sustitución es energéticamente menos favorable.

En la imagen 3 se muestran los espectros de FT-IR de los materiales obtenidos con estructura cristalina de acuerdo a DRX (TS1-Ti, TS1-Ga y LTA-Al). En los tres casos se observan las bandas de los estiramientos asimétricos de tetraedros internos en el rango 1200-920 cm^{-1} , así como estiramientos de flexión de enlaces del respectivo heteroátomo con oxígeno en el rango 500-420 cm^{-1} . Se pueden observar vibraciones de aberturas de poros simétricos en 820-750 cm^{-1} . Con respecto a las formas de los anillos se pueden observar en las tres estructuras las vibraciones de anillos dobles de cuatro miembros en 466-377 cm^{-1} y para la zeolita LTA-Al se pueden mostrar las bandas en el rango 790-720 cm^{-1} correspondientes a los anillos de seis miembros. Cabe mencionar que la posición de las bandas son afectadas por el tipo de estructura zeolítica lo cual explica que las vibraciones difieran para cada tipo de estructura. Además las posiciones de las bandas en la región de anillos son de menor número de onda en estructuras que poseen mayor número de miembros.

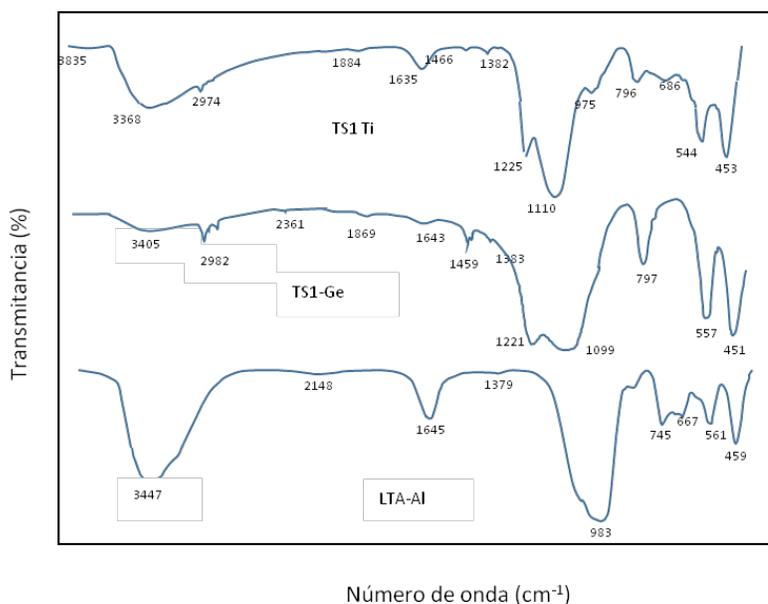


IMAGEN 3: Espectros de FT-IR de los materiales cristalinos obtenidos de la sustitución heteroatómica.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron zeolitas TS1 con heteroátomos de Ge y Ti y zeolitas de tipo LTA con aluminio estos materiales resultaron altamente cristalinos y con una estructura nanoporosa de acuerdo a los análisis de espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X. Se observó que la características del heteroátomo (radio y carga), la composición del batch y el tiempo de cristalización son determinantes para la formación de la estructura zeolítica. Los materiales zeolíticos cristalinos obtenidos serán caracterizados mediante técnicas complementarias para determinar propiedades de textura, morfología y tamaño de partícula y evaluarlos en aplicaciones particulares. Se recomienda continuar los estudios de sustitución heteroatómica de la zeolita LTA incrementando el tiempo de cristalización e incorporando la adición de un agente director de estructura.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Adriana Medina Ramírez por su dirección en este proyecto, a la Dra. Claudia Magdalena López Badillo por su contribución con los análisis de DRX, a Miriam Gordillo Arroyo por su apoyo en el tratamiento térmico de las zeolitas.

REFERENCIAS

- [1] Fricke R., Kosslick H., Lischke G, Richter M. (2000) Incorporation of Gallium into Zeolites: Syntheses, Properties and Catalytic Application, *Chemical Reviews*, 100, 2303-2405
- [2] Boal B. W, Schmidt J. E, Deimund M. A, Deem M. W, Henling L. M, Brand S. K, Zones S. I, and Davis M. E. (2015). Facile Synthesis and Catalysis of Pure-Silica and Heteroatom LTA. *Chem. Mater*, pp 27, doi 7774-7779.
- [3] Corma A, Rey F, Rius J, Sabater M. J. and Valencia S. (2004). Supramolecular Selfassembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature*, pp 43, doi 287- 290.
- [4] Izidoro, J.D.C., Fungaro, D. A , Abbott, J. E. and Wang, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems, pp 827-834, doi: 10.1016/j.
- [5] Koshy, N. and Singh, D.N. Fly ash zeolites for water treatment applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, pp. 1460- 1472, doi10.1016/j.jece.2016.02.002.
- [6] Meng, Q., Chen, H., Lin, J., Lin, Z. and Sun, J., Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre - activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. *J. Environ. Sci. (China)* 56, pp 254-262, doi 10.1016/j.jes.2016.10.010.
- [7] Tounsi, H, Mseddi, S, Djemel, S. (2009). Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. *Volumen (2)*, pp 1065-1074, doi 10.1016/j.phpro.2009.11.064.
- [8] Chica A., Zeolites: promised materials for the sustainable production of hydrogen, *ISRN Chemical Engineering* 2013, Article ID 907425, 19 pages, doi:10.1155/2013/907425.