

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO MFI Y FAU POR
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E INFRARROJA

SONIA MILENA VILLAMIZAR GOMEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2010

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO MFI Y FAU POR
ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E INFRARROJA

SONIA MILENA VILLAMIZAR GÓMEZ

Trabajo de investigación para optar al título de:
Químico

Director de la Investigación
CRISTIAN BLANCO TIRADO
Químico, Ph.D.

Codirector de la Investigación
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2010

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a los profesores Cristian Blanco Tirado y Enrique Mejía Ospino por permitirme realizar este proyecto tan importante bajo su dirección, igualmente al profesor Rafael Cabanzo por todas las orientaciones que recibí de el en la elaboración de este proyecto.

También expreso agradecimientos a mis compañeros de grupo: Juliana Ulloa, Yorguin Villarreal, Deisy Rodríguez, Luisa Delgado, Cesar Luna, Mario Barón, Wilmar Contreras, Leonardo Muñoz, Betsy Muñoz, Gloria Vargas, Sara Parra; de manera muy especial le agradezco a Jorge Ricardo Quintero, por toda su colaboración en la elaboración de este documento. También le agradezco a Tatiana Villamizar Mojica por su colaboración de manera desprendida y generosa.

Por último le expreso mis más sinceros agradecimientos a mis padres y mis hermanos quienes me brindaron todo su apoyo incondicional a lo largo de este proceso de formación.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS	14
2.1.1 Aplicaciones	15
2.1.2 Superficie externa e interna de las zeolitas	16
2.1.3 Síntesis de Zeolitas	22
2.1.4 Cristalización	23
2.2 CARACTERIZACIÓN	23
2.2.1 espectroscopía Infrarroja	24
2.2.2 espectroscopía Fotoacústica en Materia Condensada	25
2.2.2.1 Generación de la Señal Fotoacústica	27
2.2.2.2 Propiedades de las ondas térmicas	29
2.2.3 Consideraciones de la muestra	30
3. METODOLOGÍA	31
3.1 Síntesis de la Zeolita tipo MFI	31
3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X de las Zeolitas tipo MFI y FAU	32
3.3 Caracterización de la Superficie Externa de las Zeolitas tipo MFI y FAU por Espectroscopia Infrarroja (IR)	32
3.4 Caracterización de la Superficie Externa de las Zeolitas tipo MFI y FAU por Espectroscopia Fotoacústica (FTIR-PAS)	34
3.5 Análisis de los espectros obtenidos por FT-IR y FTIR-PAS	35
4. RESULTADOS	36
4.1 Caracterización por difracción de Rayos-X de las zeolitas tipo MFI y FAU	36
4.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de las zeolitas tipo MFI y FAU	37
4.3 Caracterización por espectroscopía fotoacústica en materia condensada (FTIR-PAS) de las zeolitas tipo MFI y FAU	40
5. CONCLUSIONES	51
6. RECOMENDACIONES	52
7. REFERENCIAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo representativo de los tipos de silanoles	15
Figura 2. Espectro IR de la zeolita tipo H-MFI durante el proceso de interacción con BT.	17
Figura 3. Espectro IR de la zeolita tipo MFI durante el proceso de adsorción de nitrilos.	18
Figura 4. Modelo general del fenómeno de catálisis en la boca del poro. . . .	18
Figura 5. Esquema representativo de los silanoles de la superficie externa de zeolitas.	19
Figura 6. Espectros IR simulados de los hidroxilos de la superficie externa . .	20
Figura 7. Espectro IR de la estructura interna de la silicalita-1.	20
Figura 8. Espectro IR de la superficie externa de la silicalita-1.	21
Figura 9. Esquema de Generación de la Señal Fotoacústica	28
Figura 10. Montaje FT-IR	33
Figura 11. Celda fotoacústica	35
Figura 12. Patrón de difracción de la zeolita tipo MFI	37
Figura 13. Patrón de difracción de la zeolita tipo FAU	38
Figura 14. Espectros FT-IR de la zeolita tipo FAU	39
Figura 15. Espectros FT-IR de la zeolita tipo FAU variando la temperatura de deshidratación	40
Figura 16. Espectros FT-IR de la zeolita tipo FAU	41
Figura 17. Espectros FT-IR de la zeolita tipo MFI	42
Figura 18. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo FAU, variandose el número de scans	43
Figura 19. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo FAU, variandose la frecuencia de modulación del haz y la resolución	44
Figura 20. Espectros FTIR-PAS de la zeolita CBV-712	45
Figura 21. Espectros FTIR-PAS de la zeolita CBV-740	46
Figura 22. Espectros FTIR-PAS de la zeolita CBV-780	47
Figura 23. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI, con variación de la ganancia	47
Figura 24. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI deshidratada	48
Figura 25. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo CBV-760	50
Figura 26. Espectros FTIR y FTIR-PAS de la zeolita tipo CBV-760	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Utilidades industriales de las zeolitas	15
Tabla 2. Asignación de los modos vibracionales de la región interna de la silicalita-1	21
Tabla 3. Cantidades estequiométricas para la síntesis de la zeolita tipo MFI	31
Tabla 4. Parámetros del equipo de DRX	32
Tabla 5. Asignación de los modos vibracionales caracterizados para las zeolitas MFI y FAU	34
Tabla 6. Parámetros establecidos para los espectros FTIR-PAS de las zeolitas MFI y FAU	35
Tabla 7. Señales correspondientes a los modos vibracionales de las zeolitas tipo FAU, en la región espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}	49
Tabla 8. Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para las zeolitas tipo FAU	49

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO MFI Y FAU POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA E INFRARROJA*

AUTOR: SONIA MILENA VILLAMIZAR GÓMEZ†

PALABRAS CLAVES: ZEOLITAS, SUPERFICIE EXTERNA, ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo de investigación hemos realizado la caracterización de los modos vibracionales de la superficie externa e interna de las zeolitas tipo MFI y FAU por espectroscopía fotoacústica e infrarroja, para entender la dinámica de estos materiales ampliamente utilizados en la industria del petróleo. Para este fin, inicialmente hemos sintetizado y caracterizado por difracción de rayos X las zeolitas de interés en este trabajo; una vez obtenidos los resultados de difracción, se realizó una caracterización por espectroscopía infrarroja y fotoacústica con el fin de diferenciar las señales correspondientes al interior y la superficie externa de las zeolitas tipo FAU y MFI. En los estudios realizados en este trabajo se logró caracterizar la señal de tensión O-H de los silanoles de la superficie externa de las zeolitas que se encontró en 3745 cm^{-1} . Igualmente, se logró diferenciar las señales de la superficie externa y del interior en la región espectral comprendida entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . De este trabajo realizado se concluyó que la espectroscopía fotoacústica presenta ventajas relevantes con respecto a la espectroscopía infrarroja, igualmente, con los espectros obtenidos de la zeolita tipo FAU se pudo observar que la cantidad de aluminio presente en la estructura de una zeolita afecta su capacidad de retención de moléculas de agua.

*Tesis de Pregrado (Trabajo de investigación)

†Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Directores: Cristian Blanco Tirado, Químico Ph.D. and Enrique Mejía Ospino, Químico Ph.D.)

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MFI AND FAU ZEOLITES BY PHOTOACOUSTIC AND INFRARED SPECTROSCOPY[‡]

AUTHOR: SONIA MILENA VILLAMIZAR GÓMEZ[§]

KEY WORDS: ZEOLITES, EXTERNAL SURFACE, PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY.

In the present work we have studied the external and internal surface vibrational modes of both MFI and FAU zeolites employing photoacoustic and infrared spectroscopy to understand the dynamic behavior of those materials which are widely used on several industrial process. In order to study the external surface for both zeolites, we started synthesizing the zeolites and later were characterized by X-ray diffraction. Once the MFI and FAU zeolites were confirmed, we characterized the vibrational modos for the external surfaces by photoacoustic and infrared spectroscopy to distinguish the signals corresponding to the external and internal surface of both zeolites. The OH stretching vibration silanols of external surface found in 3745 cm^{-1} . Furthermore, the signals from external and internal surface found in 1000 cm^{-1} and 400 cm^{-1} were separated using photoacoutic spectroscopy and heat treatment, in contrast with the infrared spectrum obtained in the same cases. The other hand, we found a relationship between the content of aluminium present in the structure of the zeolite tipe FAU and the number of water molecules in terms of the spectrums quality and the heat treatment. Although the above problems persists, photoacoustic spectroscopy tecnique showed several advantages in comparison to infrared spectroscopy technique.

[‡]Chemical Degree Thesis (Research work)

[§]Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Advisers: Cristian Blanco Tirado, Químico Ph.D. and Enrique Mejía Ospino, Químico Ph.D.

ABREVIATURAS

Pt/H-ZSM-22	Zeolitas bifuncionales pertenecientes a la familia TON.
TON	Zeolita tipo theta-1
IR	Espectroscopía infrarroja de transmisión.
FTIR-PAS	Espectroscopía fotoacústica acoplada a infrarrojo convencional.
DRX	Espectroscopía de Difracción de Rayos X.
RMN	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.
MFA	Microscopía de Fuerza Atómica.
TCN	Teoría Clásica de la Nucleación.
MFI	Silicalita-1
FAU	Faujacita.
LTA	Linde tipo A.
BT	Benzotiofeno.
PN	Pivalonitrilo.
DM	Dinámica molecular.
Uv-Vis	Ultravioleta visible.
AA	Espectroscopía de absorción atómica.
ICP	Espectroscopía de plasma por acoplamiento inductivo.

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son materiales nanoporosos que debido a sus propiedades fisicoquímicas presentan características variadas, de gran importancia y muy aprovechadas industrialmente. Estos materiales son principalmente utilizados como intercambiadores iónicos, desecantes, detergentes ambientalmente amigables, y tamises moleculares [32, 17, 6, 3, 35]. En la industria petrolera, por ejemplo, las propiedades catalíticas de las zeolitas permiten la producción de gasolinas con mayor número de octanos. Los usos industriales de las zeolitas se determinan de acuerdo con la estructura del material, la carga del enrejado, la geometría de los canales y el área y composición de la superficie externa e interna.

Debido a sus propiedades, en la actualidad, existe un área de investigación relacionada con el rol que desempeña la superficie externa de estos materiales en procesos industriales, sin embargo, el comportamiento de la superficie externa no es comprendido en su totalidad. Una de las funciones de la superficie externa está relacionada con la actividad catalítica, hay casos en los cuales las moléculas no alcanzan a penetrar totalmente los canales, este tipo de catálisis se denomina catálisis en la boca del poro. Un caso especial de este tipo de catálisis superficial son dos estudios realizados por Jacobs *et. ál.* sobre la isomerización del 1-Ciclohexiloctano en Pt/H-ZSM-22 y el hidrocrqueo de isoheptanos en Pt/ZSM-22, una zeolita tipo TON, el sustrato no penetra en los poros y la catálisis ocurre sobre la superficie externa del material.

A pesar de los esfuerzos por entender a profundidad las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, aun existen numerosas hipótesis para explicar su comportamiento físico y químico, el comportamiento vibracional de la superficie externa de estos materiales es

habitualmente estudiado por espectroscopía IR, aunque esta técnica no resuelve completamente los modos vibracionales de la superficie externa, debido a que las flexiones y torsiones de los grupos Si-OH se ubican en regiones de baja energía del infrarrojo, y las señales superficiales son solapadas por los modos vibracionales de la red interna.

En el presente trabajo, se buscó diferenciar los modos vibracionales de las zeolitas tipo MFI y FAU mediante el uso de espectroscopía IR de transmisión y espectroscopía fotoacústica acoplada a infrarrojo, debido a que esta última técnica es muy eficiente para el estudio de superficies, ya que permite tener cierto grado de control sobre la profundidad a la cual se hacen las medidas, mediante la atenuación o el incremento de las señales. La razón por la cual se utilizó esta metodología radica en que permite caracterizar de una mejor manera los modos vibracionales de las zeolitas y es posible diferenciar las vibraciones de la superficie externa e interna. Los resultados obtenidos revelaron información acerca de los modos vibracionales de estos dos tipos de zeolitas, permitiendo una mejor descripción del comportamiento de estos materiales catalíticos. En este caso, se desarrollaron dos etapas de estudio: en la primera etapa se realizó la síntesis de la zeolita tipo MFI, utilizando métodos ya establecidos [15]. Para la segunda etapa, se realizó una caracterización de las zeolitas tipo MFI y FAU, utilizando tres técnicas instrumentales, DRX, espectroscopía IR y espectroscopía FTIR-PAS.

En el primer capítulo describe las características estructurales de las zeolitas incluyendo las aplicaciones más relevantes, donde se comenta la importancia de la superficie externa, los cuidados que deben tenerse en la síntesis y crecimiento de las mismas. Posteriormente, se comentan las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de zeolitas, profundizando en la espectroscopía FTIR-PAS, exponiendo sus características, instrumentación y ventajas. En el segundo capítulo se describe la metodología que se ha propuesto para diferenciar los modos vibracionales de la superficie externa de la interna. Finalmente, en el tercer capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos en cada etapa del proyecto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos nanoporosos con canales de dimensiones moleculares, presentan estructuras cristalinas altamente simétricas conformadas principalmente por tetraedros de óxido de silicio y aluminio. Debido a sus características estructurales son ampliamente utilizadas a nivel industrial, desempeñan funciones como: catalizadores, tamices moleculares, intercambiadores iónicos, materiales de adsorción, entre otros [32, 17, 6, 3, 35]. Una de las aplicaciones de las zeolitas en la industria, se presentó en un trabajo de T Montanari, *et al.*, quienes realizaron un estudio por espectroscopía infrarroja de la adsorción y separación de CO₂ con la zeolita tipo LTA [22].

La superficie externa de las zeolitas comprende solo el 0.5% [27, 28] del área total y los sitios activos se encuentran en los canales, sin embargo, hay evidencia experimental que indica que la superficie externa de estos materiales interviene en procesos de adsorción mediante la formación de especies estables que facilitan la difusión a los canales, [10] pero, los modos vibracionales de los silanoles en la superficie externa de zeolitas no se han asignado satisfactoriamente, lo que hace necesario buscar herramientas que permitan una mejor caracterización de las mismas.

Debido su alto nivel de cristalinidad, las zeolitas se clasifican dentro del grupo de téctosilicatos, ya que su estructura se encuentra conformada por una red tridimensional extensa de tetraedros, donde un oxígeno hace parte en forma simultánea a dos tetraedros. La superficie externa de este material se compone de grupos hidroxilo unidos a átomos de silicio, formando grupos conocidos como silanoles, aunque cabe resaltar que

los silanoles no hacen parte exclusivamente de la superficie externa, ya que pueden presentarse en los defectos del material. Estos silanoles pueden clasificarse principalmente de tres formas, como se indica en la figura 1.

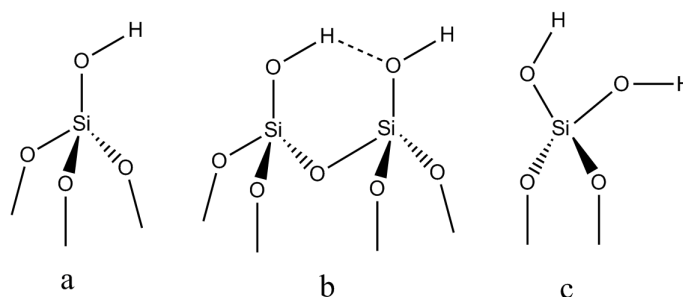


Figura 1. a) silanol aislado; b) silanol vecinal; c) silanol geminal.

2.1.1 Aplicaciones

Debido a las características que presentan las zeolitas, son utilizadas ampliamente en la industria, donde desempeñan funciones en tres campos fundamentales: intercambio iónico, adsorción selectiva de sustratos y catálisis. Estas funciones son descritas en la Tabla 1.

Tabla 1. Utilidades industriales de las zeolitas

Área	Funciones
Catálisis	Craqueo catalítico Petroquímica Procesos biocatalíticos
Intercambio iónico	Reducción de la dureza del agua Descontaminación de suelos Control de hongos y bacterias Reducción de la contaminación ambiental debida a las aguas residuales
Adsorción	Tamices moleculares Desecadores y purificadores de gases Separación de N ₂ y O ₂ del aire Convertidores catalíticos Separación de biomoléculas

Una de las características estructurales más importantes de las zeolitas es la capacidad para generar centros ácidos de Bronsted y Lewis, responsables de las reacciones de isomerización y craqueo catalítico en hidrocarburos. Las propiedades ácidas de las zeolitas

son debidas a los átomos de aluminio, que generan una deficiencia en la carga de la red cristalina. Normalmente, esta deficiencia se compensa por cationes, si el catión es un protón (H^+), los centros activos son ácidos de Bronsted [16, 31]. Los centros de Lewis corresponden a los átomos de aluminio. Cuanto menor es la relación Si/Al, el número de sitios ácidos en la estructura de la zeolita aumentará, originando un aumento progresivo de su actividad catalítica [34].

En algunos casos la compensación de los sitios electrodeficientes se lleva a cabo incrustando simultáneamente hidrógenos ácidos y cationes metálicos, dando origen a un grupo de zeolitas conocidas como catalizadores bifuncionales que poseen una elevada capacidad y funcionalidad química, permitiendo llevar a cabo numerosas reacciones, que a su vez, son controladas por diversos factores que dependen tanto de la morfología de las zeolitas, como de los sustratos que son modificados químicamente.

2.1.2 Superficie externa e interna de las zeolitas

Se han realizado muchas investigaciones con el propósito de entender el comportamiento de la superficie externa e interna de estos materiales [29]. Las pruebas moleculares han sido el método más utilizado para evidenciar la participación de la superficie externa en los diferentes procesos mediados por zeolitas, siendo la espectroscopía IR la herramienta más utilizada para el estudio de dichos procesos. Gutiérrez *et al.*, tomaron espectros IR que muestran la interacción del BT con los grupos hidroxilo de las zeolitas H-MFI y H-MOR [14]. Los espectros mostraron que la señal de los silanoles de la superficie externa, que se encuentra a 3745 cm^{-1} , es afectada por la adsorción de BT. A partir de estos resultados los autores plantearon dos posibles rutas de interacción del BT con los silanoles de la superficie externa de los dos tipos de zeolitas, una ruta consiste en la interacción de los silanoles de la superficie con los electrones de la nube π , mientras que en la otra ruta intervienen los electrones libres del átomo de azufre.

En la figura 2 se presentan ocho espectros registrados durante el proceso de interacción de la zeolita H-MFI con BT. El espectro (a) corresponde a la H-MFI pura; los espectros

(b-g) muestran la variación en la intensidad de las tensiones O-H (3745 cm^{-1} para los silanoles de la superficie externa y 3609 cm^{-1} para los grupos Si-OH-Al del interior) cuando la zeolita interactúa con el BT; en los espectros (h-i) se muestra la recuperación de las señales de los silanoles, tanto del interior como del exterior de la zeolita, a medida que se elimina BT.

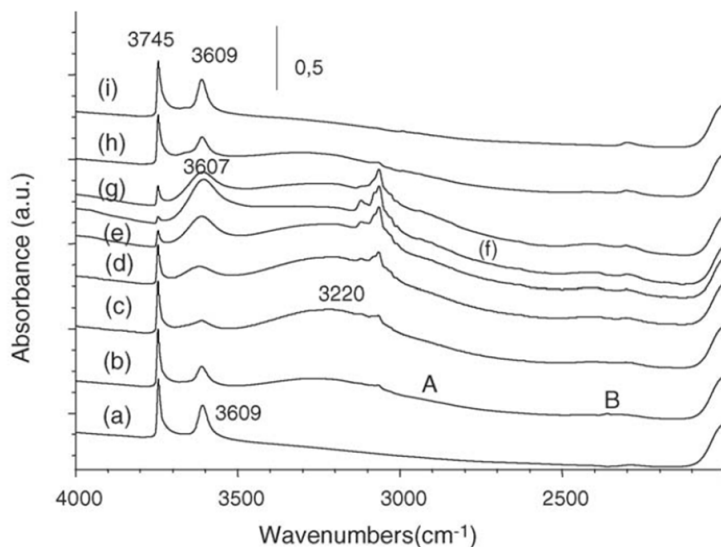


Figura 2. Espectros IR de la zeolita tipo H-MFI durante el proceso de interacción con BT.

En un estudio realizado, mediante espectroscopía IR, por Armaroli *et al.* sobre la adsorción de nitrilos en zeolitas tipo MFI, se observan las interacciones entre los silanoles de la superficie externa de la zeolita y los nitrilos [2]. En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos durante este estudio. El espectro (a) es de la zeolita tipo ZSM-5 pura; el espectro (b) es tomado después de un tiempo de contacto de la zeolita con PN, la banda de 3745 cm^{-1} , correspondiente a los silanoles de la superficie, desaparece por completo, al mismo tiempo que aparece una banda ancha a 3400 cm^{-1} que resulta de la interacción del PN con los silanoles de la superficie; la banda en 3600 cm^{-1} es debida a los grupos hidroxilo al interior del material Si-OH-Al y no es afectada ya que el PN es muy voluminoso y no puede difundir hacia el interior del material.

El espectro (c) corresponde a otra muestra pura de zeolita ZSM-5 tipo B, donde B

indica un mayor contenido de aluminio que la ZSM-5 tipo A, (d) es el espectro de la zeolita ZSM-5 B después de un tiempo en contacto con PN, el espectro presenta la misma tendencia que la muestra (a).

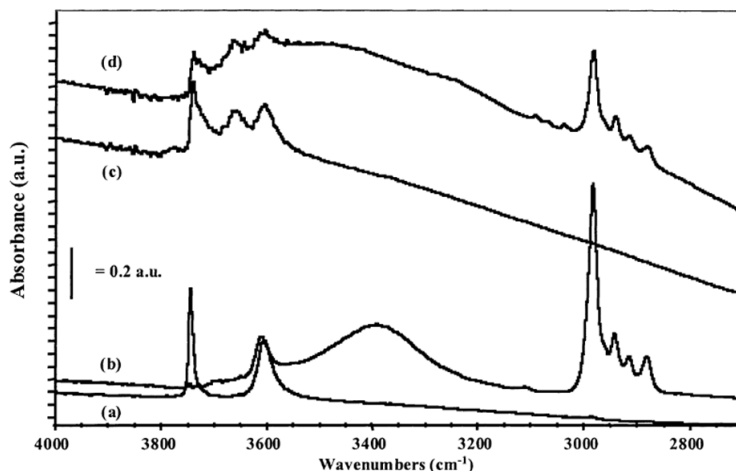


Figura 3. Espectro IR de la zeolita tipo MFI durante el proceso de adsorción de nitrilos, por parte de la superficie externa del material.

En dos estudios realizados por P. A. Jacobs *et al.* sobre la isomerización del 1-Ciclohexiloctano en Pt/H-ZSM-22 y el hidrocraqueo de isoheptanos en Pt/ZSM-22, una zeolita tipo TON, el sustrato no penetra en los poros y la catálisis ocurre sobre la superficie externa del material [32]. Este tipo de proceso catalítico recibe el nombre de catálisis en la boca del poro, ver la figura 4.



Figura 4. Modelo general del fenómeno de catálisis en la boca del poro involucrado en la reacción de isomerización del 1-ciclohexiloctano.

Teóricamente se han realizado diversos estudios sobre el comportamiento de la superficie externa de zeolitas, Ermoshin *et al.* utilizando cálculos *ab initio* y DM calcularon

espectros de zeolitas comparables con los espectros experimentales; en el caso de los hidroxilos de la superficie externa la banda de las tensiones Si-O y los modos de flexión son asignados [13]. La figura 5, es un esquema que indica los modos vibracionales de los silanoles presentes en la superficie externa de zeolitas.

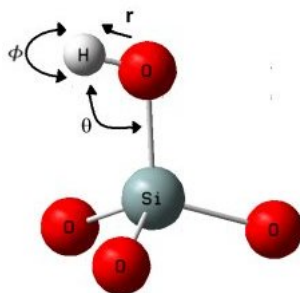


Figura 5. Esquema representativo de los silanoles de la superficie externa de zeolitas.

La figura 6, muestra los espectros IR en un rango entre $0-1400\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran los modos vibracionales de los grupos OH de los silanoles, excepto la tensión OH; la banda ancha a 130 cm^{-1} muestra las flexiones en el plano de los Si-OH, las bandas encontradas entre 870 cm^{-1} y 935 cm^{-1} corresponden a las flexiones en el plano de los Si-OH y a las vibraciones de tensión de Si-OH respectivamente. Durante los cálculos se realizó una diferenciación entre los oxígenos de la estructura interna y los pertenecientes a la superficie.

En un estudio de Astorino *et al.* se realizó la síntesis y la caracterización espectroscópica de las zeolitas tipo MFI, específicamente, la silicalita-1 y la Ti-silicalita-1, en la que se realizó una sustitución isomórfica de átomos de Si por iones de Ti^{+4} [3]. La caracterización se desarrolló por espectroscopía IR, raman, UV-Vis y DRX. En la figura 7 se presenta el espectro IR de la estructura interna de la silicalita-1. La asignación realizada por Astorino *et al.* para los modos vibracionales de la red interna se presenta en la tabla 2.

Adicionalmente se registraron los espectros IR de la superficie externa de la silicalita-1, presentados en la figura 8. Inicialmente se tomó el espectro sin una previa deshidrat-

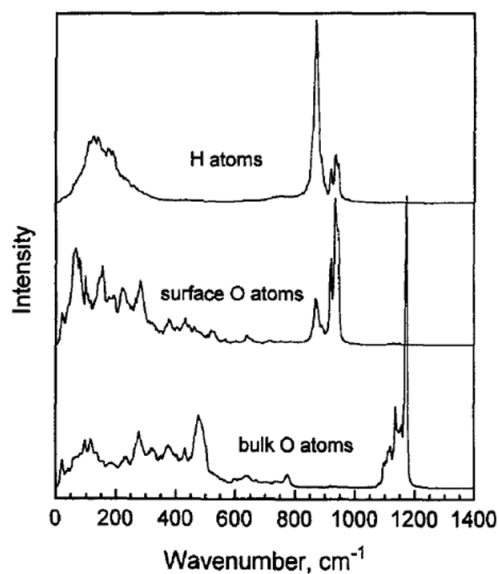


Figura 6. Espectros IR simulados utilizando el método *ab initio* de los hidroxilos de la superficie externa de zeolitas.

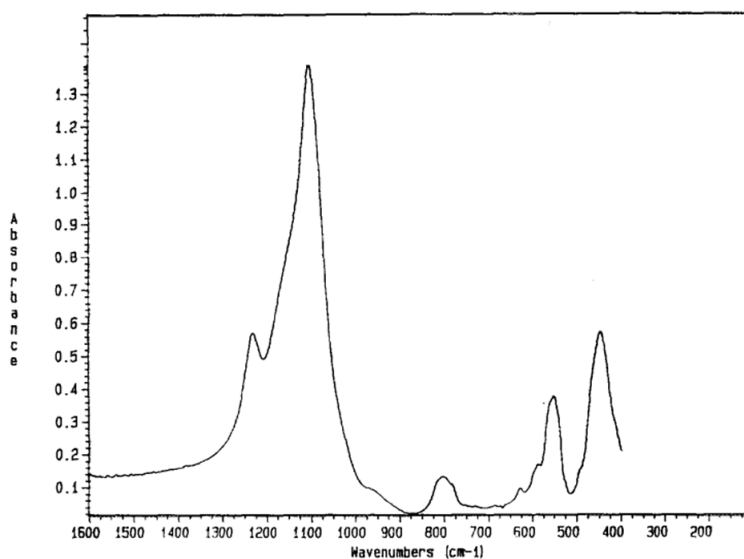


Figura 7. Espectro IR de la estructura interna de la silicalita-1.

ación (espectro punteado), evidenciándose las señales correspondientes a grupos silanol involucrados en puentes de hidrógeno con moléculas de agua, siendo la banda centrada alrededor de 3400 cm^{-1} . La señal ubicada en 3680 cm^{-1} , es de grupos silanol diferentes a los silanoles de la superficie externa. Por último, la banda a 3745 cm^{-1} corresponde a los silanoles libres en la superficie externa. Cabe resaltar, que la banda a 3745 cm^{-1} presenta una intensidad baja debido a que la mayoría de los silanoles de la superficie

externa se encuentran involucrados en puentes de hidrógeno.

Tabla 2. Asignación de los modos vibracionales de la región interna de la silicalita-1

Modo Vibracional	Número de Onda (cm^{-1})
Tensión asimétrica puentes T-O-O	1232
	1170
Tensión simétrica puentes T-O-O	1104
Tensión Si-(OH)	960
Flexiones puentes T-O-T	810
	807
	790
Deformación fuera del plano de los puentes T-O-T	495
	470
	420
	375
	350

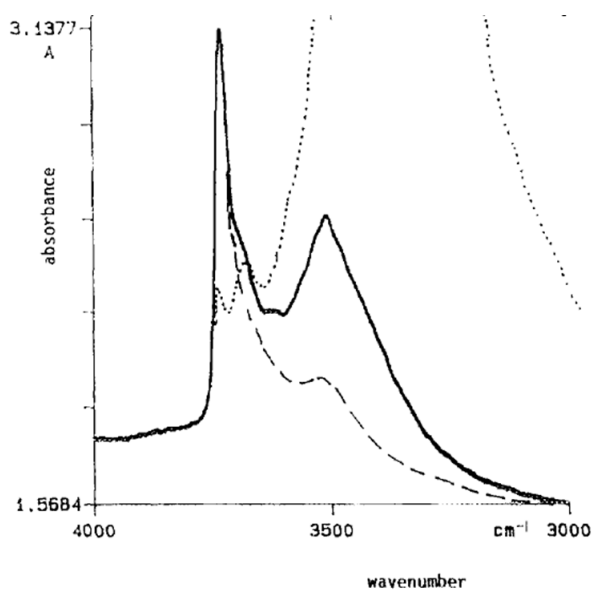


Figura 8. Espectro IR de la superficie externa de la silicalita-1.

El espectro de la silicalita-1 (línea continua), sometida a deshidratación a 773 K, tiene un perfil muy diferente, la señal a 3745 cm^{-1} presenta una intensidad mucho mayor, indicando el aumento de silanoles libres en la superficie externa. La banda ancha a 3510

cm^{-1} es asignada a los silanoles ubicados en los defectos cristalinos participando en puentes de hidrógeno. El espectro de la línea discontinua, corresponde a la silicalita-1 deshidratada a 873 K, presenta un perfil similar al espectro de la silicalita-1 deshidratada a 773 K. La principal variación se observa en la banda ubicada en 3510 cm^{-1} debido a la pérdida de agua, como consecuencia del aumento de la temperatura.

2.1.3 Síntesis de Zeolitas

En general, la síntesis de zeolitas es compleja, debido a que se ve afectada por las impurezas presentes en los reactivos de partida, este tipo de impurezas pueden generar un fuerte impacto en los procesos de nucleación de zeolitas, o en la topología del material final; otros factores a tener en cuenta son las proporciones de agua y la cristalización; dependiendo de la zeolita a sintetizar y de la aplicación que se requiera se pueden utilizar materiales con menor pureza con el fin de disminuir los costos [15].

Las proporciones de agua en las mezclas de reacción, en la mayoría de los casos, son decisivas para las características del material a sintetizar. Por esta razón, se debe tener en cuenta las cantidades de agua presentes en los reactivos de partida al momento de establecer las proporciones. Por ejemplo, las fuentes de aluminio y silicio tienen diferente contenido de agua, el nitrato de aluminio contiene hasta un 43% de su peso en agua, mientras que la sílica fume tiene solo un 3%.

Por otra parte, las fuentes de aluminio tienen un marcado efecto sobre el pH final de la mezcla de reacción, ya que dependiendo de la naturaleza catiónica ($\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$) o aniónica ($\text{Na}(\text{AlO}_2)$) del aluminio, este podrá reaccionar con los OH del gel, ocasionando variaciones en la estequiometría y la forma de cristalización de la zeolita. A su vez, las impurezas presentes en las fuentes de sílica (Na_2O , Al_2O_3) deben tenerse en cuenta al momento de realizar la síntesis, ya que también alteran el resultado final de esta.

2.1.4 Cristalización

La cristalización de estos materiales ha sido objeto de diversos estudios dentro de los cuales se encuentra el trabajo de Díaz *et al.*, quienes realizaron un estudio de los cristales de la zeolita tipo MFI sintetizada con dos tipos diferentes de agentes estructurantes y caracterizada por dos técnicas diferentes, microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) [11], la cristalización de zeolitas a partir del gel, ocurre por medio de procesos de nucleación, entendiéndose este fenómeno como un proceso por el cual un conjunto de átomos se unen de forma específica hasta originar una semilla del cristal, sobre el que se incorpora material desde el seno de la solución, dando inicio al crecimiento cristalino [15]. Las velocidades de nucleación y crecimiento del cristal están gobernadas por fuerzas relacionadas a la saturación.

La mayoría de los procesos de cristalización involucran la asimilación de material desde la solución por medio de procesos de crecimiento, que pueden ser descritos por la ecuación 1.

$$\frac{dL}{dt} = G = K_s^a \quad (1)$$

Donde a es un exponente que expresa la dependencia de la velocidad lineal del crecimiento cristalino G en la supersaturación S y K es la constante de velocidad dependiente de la temperatura. Discusiones debidas al tema consideran que las especies adicionadas a la superficie del cristal ofrecen un buen mecanismo de aglomeración que juegan un papel importante en el crecimiento del cristal [15].

2.2 CARACTERIZACIÓN

Existen diversas técnicas por las cuales se pueden caracterizar este tipo de materiales, sin embargo, ninguna proporciona la totalidad de la información requerida para determinar las propiedades del mismo. Por ejemplo, la espectroscopía de (DRX) es

una técnica que permite establecer la distribución espacial del enrejado cristalino; la espectroscopía de (AA) y espectroscopía de (ICP) permite determinar la composición elemental de la muestra, útil para establecer la relación Si/Al; la técnica (NMR) complementa el proceso de elucidación estructural, adicionalmente proporciona información sobre el desarrollo catalítico y propiedades de movilidad del material. Mediante espectroscopía IR se caracterizan los modos vibracionales de la red cristalina y la superficie externa del material, así como de los diferentes cationes y especies moleculares que se encuentran atrapadas en el enrejado cristalino, en este trabajo se utilizaron tres técnicas instrumentales para la caracterización de las zeolitas; la espectroscopía DRX, espectroscopía FT-IR y espectroscopía FTIR-PAS; siendo esta última una técnica útil en el estudio de superficies.

2.2.1 espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía IR es una técnica instrumental ampliamente utilizada para determinar la presencia de grupos funcionales en una molécula; esta técnica se basa en la absorción infrarroja, sin embargo, la radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, por lo cual la absorción de radiación en el infrarrojo se limita, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. La región infrarroja del espectro electromagnético abarca la radiación comprendida entre 12800 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , el espectro infrarrojo se divide en tres regiones; infrarrojo cercano que abarca desde 12800 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} , infrarrojo medio comprendido entre 4000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} y el infrarrojo lejano que comprende la región de 200 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , [8].

La caracterización de la superficie externa de zeolitas, se ha realizado principalmente por espectroscopía IR; Peng Liu *et al.* realizaron un estudio de los grupos OH de la superficie externa y del agua presente en la silica amorfa, ellos realizaron tratamiento térmico de la silica y posteriormente se realizaron estudios del material por termo-

gravimetría TG, calorimetría diferencial de barrido DSC y espectroscopía infrarroja FT-IR, con el fin de caracterizar los modos vibracionales de los silanoles de la superficie externa de la sílica durante el proceso de deshidratación, en su trabajo ellos encontraron que al aumentar la temperatura entre 873 K y 1073 K el agua absorbida físicamente por el material se pierde completamente, por medio de los espectros FT-IR se lograron caracterizar señales correspondientes a las vibraciones de flexión y torsión de los Si-OH [25].

B. A. Morrow *et al.* por medio de espectroscopía IR realizaron un estudio de los modos vibracionales asociados a los silanoles de la sílica aerosil y la sílica precipitada, ellos realizaron un tratamiento térmico de la muestra con activaciones al vacío a rangos de temperatura de 450°C a 800°C, seguidamente las muestras fueron congeladas a -191°C con nitrógeno líquido, durante este proceso se caracterizó la tensión asimétrica Si-OH [24].

Zecchina *et al.* realizaron un estudio por espectroscopía IR de la silicalita libre de Na y Al, inicialmente tomaron espectros IR de la silicalita a diferentes grados de deshidratación con el fin de caracterizar los modos vibracionales de los Si-OH de la superficie externa, posteriormente se puso en contacto la silicalita con CO a bajas temperaturas y se realizó un seguimiento del proceso utilizando espectroscopía IR; al igual que este, otros trabajos reportados utilizan la espectroscopía IR para estudiar mecanismos de adsorción y separación de zeolitas con diferentes sustratos [22, 37, 38].

2.2.2 espectroscopía Fotoacústica en Materia Condensada

El fenómeno fotoacústico consiste en la generación de ondas acústicas a partir de la absorción modulada de ondas electromagnéticas, este fenómeno fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell, aunque es una técnica vieja y usualmente solo una pequeña fracción de la energía óptica absorbida es transformada en energía acústica, en muchas investigaciones se utilizó la espectroscopía fotoacústica debido a que se han fabricado

fuentes de radiación laser de gran potencia, se han desarrollado detectores acústicos de gran sensibilidad, es una técnica que permite aplicaciones únicas en su género, como lo es el estudio espectroscópico no destructivo de materiales opacos y materiales pulverizados sin requerir un tratamiento previo de la muestra; por último es una técnica sensible tanto para muestras gaseosas como para materia condensada [33, 18].

La espectroscopía fotoacústica es una técnica que permite explorar la superficie de un material desde algunas micras de profundidad hasta más de $100\mu\text{m}$; el calor generado a cierta profundidad de la muestra es transferido al gas de los alrededores de la superficie de la muestra, produciendo una expansión térmica que lleva a la presurización del gas, conocida como señal PAS que es detectada por un micrófono. La magnitud de la señal PAS varía linealmente con el incremento de la absortividad, la concentración y la profundidad de muestreo hasta llegar al punto de mayor sensibilidad o saturación. Al controlarse la profundidad a la que se quiere tomar la señal se permite el estudio de gradientes de composición de capas de muestras sólidas [33].

La generación de la señal PAS ocurre al hacer incidir un haz IR cuya intensidad de oscilación es absorbida por la muestra, resultando un proceso de absorción-inducción y calentamiento de la muestra al igual que una oscilación en la temperatura de la misma; estas oscilaciones de temperatura ocurren cada vez que una capa de la muestra absorbe la radiación incidente, esta radiación genera un calentamiento en la muestra que se refleja en oscilaciones térmicas llamadas ondas térmica, estas ondas térmicas decaen rápidamente por que son propagadas a través de la muestra. Los procesos de decaimientos de las ondas térmicas dependen tanto del espesor de las capas de muestra como de la profundidad de muestreo, la profundidad de muestreo puede incrementarse o disminuirse controlando la frecuencia de modulación del haz IR determinada por el interferómetro [21].

La diferencia mas importante entre la espectroscopía FTIR-PAS y la FT-IR convencional es la forma en que se detecta la señal, en la espectroscopía FT-IR convencional

esta medida es indirecta; primero se detecta la radiación transmitida y posteriormente se hace la conversión a medidas de absorbancia, sin embargo, las muestras con bajos coeficientes de absorción presentan una gran dificultad al analizarse por FT-IR convencional, debido a que la magnitud de la señal transmitida es cercana a la señal de referencia y la diferenciación entre estas dos señales es difícil, en caso contrario, en muestras con altos coeficientes de absorción la magnitud de la señal transmitida es muy baja y es difícil de diferenciar en el ruido de fondo. Por otra parte, la espectroscopía FTIR-PAS detecta la señal con un transductor acústico, que puede ser un piezoeléctrico o un micrófono que genera una señal eléctrica cuya amplitud es directamente proporcional a la magnitud de los cambios de presión de la muestra, para lo cual el rango de detección lineal de muestras con alto coeficiente de absorción en espectroscopía FTIR-PAS es alto, debido a que los cambios de presión son directamente proporcionales a la energía absorbida por la muestra.

2.2.2.1 Generación de la Señal Fotoacústica

La generación de la señal PAS puede explicarse usando una ecuación de calor, asumiendo el calentamiento en una dirección y el flujo dentro de la muestra adyacente a la atmósfera de gas que está en dirección opuesta al haz de luz, el modelo requiere de una muestra con una capa superficial homogénea.

Un interferómetro modula la intensidad del haz IR que incide en la muestra, este haz es parcialmente reflejado (RI_0) pero la reflexión no es tenida en cuenta en el modelo. El haz decae exponencialmente con el coeficiente de absorción $\alpha(\tilde{\nu})$ si este es propagado a través de la muestra, ($\tilde{\nu}$) es el número de onda de la radiación IR. En muchos casos toda la radiación absorbida es convertida en calor, causando que la temperatura de cada capa absorbente oscile a la frecuencia de modulación del haz con una amplitud proporcional a la cantidad de radiación absorbida; cada capa de muestra es convertida en una fuente de emisión y propagación de ondas térmicas.

La señal fotoacústica se genera por la interacción de la radiación de un haz de luz incidente con la superficie de un material, produciéndose un proceso de reflexión (RI_0) y uno de transmisión a través del mismo, (ver Figura 9).

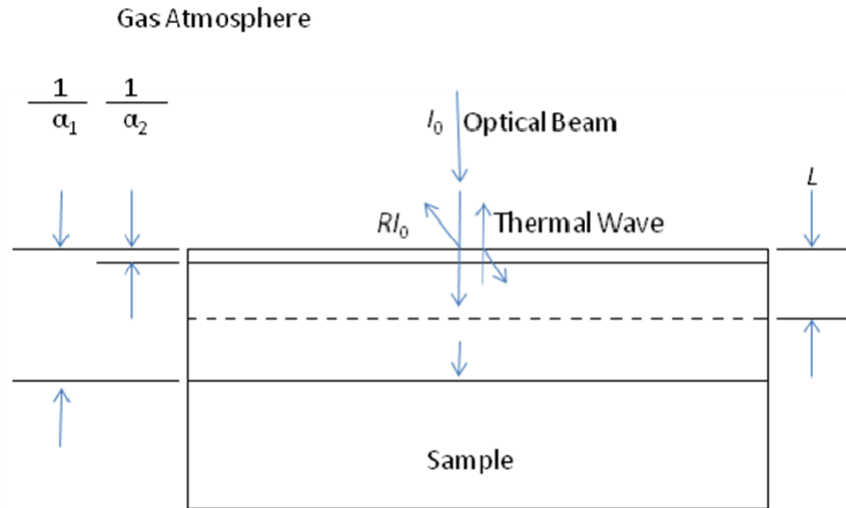


Figura 9. El esquema de generación de la señal unidimensional muestra la longitud de decaimiento, L , para ondas térmicas y la longitud de decaimiento óptico para valores altos y bajos del coeficiente de absorción (α_1 y α_2). A medida que aumenta α , mas absorción se produce en la región cercana a la superficie de la muestra, adaptado de la ref [21].

La intensidad de la radiación transmitida es inversamente proporcional al coeficiente de absorción α , donde según el esquema de la figura 9. (α_1 y α_2) son los coeficientes de absorción, para materiales con baja y alta densidad óptica respectivamente, definiéndose esta como la capacidad que tiene un material para dejar pasar la radiación incidente. La radiación electromagnética que entra en resonancia con los modos vibracionales del material genera ondas térmicas que son transmitidas isotrópicamente a través del material. La fracción de las ondas térmicas que alcanzan la superficie del material son transmitidas al gas circundante, conllevando a un proceso de presurización del gas que se conoce como señal fotoacústica PAS. El decaimiento exponencial de longitud térmica L está relacionado con el coeficiente de absorción del material, cuanto mayor es el coeficiente de absorción, mayor será el decaimiento térmico reflejándose en una menor señal PAS y si por el contrario hay un menor coeficiente de absorción entonces el decaimiento térmico será menor y la señal fotoacústica será mayor.

2.2.2.2 Propiedades de las ondas térmicas

Las ondas térmicas tienen tres propiedades importantes que afectan la generación de la señal fotoacústica. Estas ondas tienen un decaimiento corto de la longitud llamada profundidad de difusión térmica o decaimiento de la longitud de onda térmica L , de acuerdo con la ecuación 2.

$$L = \left(\frac{D}{\pi f} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Donde D es la difusividad térmica del haz en la muestra, y f es la frecuencia de modulación del haz, las ondas térmicas decaen un 37% de la amplitud original por encima de la distancia L , sin embargo, siempre y cuando las capas de la muestra transmitan parcialmente la señal PAS el espectro PAS puede ser medido con facilidad independientemente del espesor de la muestra.

Una vez se empiezan a generar ondas térmicas estas se propagan a la cara frontal de la muestra contribuyendo a la señal PAS, pero la mayor parte de su amplitud no es detectada por que esta se refleja al interior de la muestra, al no presentarse reflexiones al interior de la muestra, la relación señal/ruido sería mucho mayor. La pequeña amplitud de la onda térmica que se transmite al gas, lleva una expansión térmica y una oscilación en la presión del gas.

La fase de la señal PAS es retrasada entre la señal y la onda del haz IR que exita la muestra. El retraso es causado por el tiempo finito de propagación de la onda térmica durante la generación de la señal, este resultado es entre el ángulo de fase y la medida de la profundidad de la señal que evoluciona dentro de la muestra.

La dependencia de la señal PAS es no lineal en los extremos bajos y altos de α ; el background de PAS presenta una señal muy baja de valores de α , debido a la absorción de luz por las paredes de la cámara de la muestra y por la muestra misma, por encima del background, la señal tiene un rango lineal que se incrementa con α , cuando la señal

llega al punto de máxima saturación se llama α_f , que es el punto donde la señal no crece con el coeficiente de absorción.

2.2.3 Consideraciones de la muestra

Para obtener análisis de buena calidad, en el caso de muestras sólidas, es apropiado que las muestras sean homogéneas, sin embargo, si las muestras no son homogéneas, deben pulverizarse, si esto no es posible, se deben tomar los espectros varias veces, manteniendo constantes los parámetros, con el fin de garantizar la reproducibilidad en los experimentos; en otros casos puede ser necesario promediar los espectros de diferentes muestras seleccionadas randomicamente. Las muestras con altos o bajos coeficientes de absorción requieren consideraciones especiales. En ambos casos, es necesario utilizar velocidades de espejo bajas a medida que se incrementa la profundidad de muestreo.

En FTIR-PAS, se utilizan celdas que se acoplan a equipos FTIR comerciales, en los cuales la celda fotoacústica sustituye al detector del equipo, esta celda contiene la muestra y el micrófono que es el encargado de detectar los cambios de presión del gas circundante.

3. METODOLOGÍA

Considerando la información expuesta en el capítulo anterior, la metodología desarrollada en este trabajo fue diseñada para abordar un estudio experimental de dos tipos de zeolitas: una 100% silicea (MFI) y la FAU con diferente relación Si/Al, durante la ejecución del proyecto se caracterizaron señales tanto de la superficie externa como interna de las zeolitas.

3.1 Síntesis de la Zeolita tipo MFI

La zeolita MFI o silicalita-1, fue sintetizada teniendo en cuenta una relación molar 1:1 de $\text{SiO}_2:\text{NH}_4\text{F}$, los reactivos y las proporciones utilizadas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Cantidades estequiométricas para la síntesis de la zeolita tipo MFI

Reactivos	Cantidades teóricas, g	Cantidades Experimentales, g
H_2O	6.0000	6.0050
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}$	0.3555	0.3557
NH_4F	0.6165	0.6192
Sílica	1.0000	1.0109

La síntesis de la zeolita MFI, se llevó a cabo mezclando hasta disolver en las proporciones establecidas en la tabla 3, H_2O , $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}$ y NH_4F ; posteriormente, a la mezcla anterior se agregó sílica, verificando que el pH inicial de la mezcla fuera seis, finalmente la mezcla anterior se llevó a un reactor de teflón a 200 °C durante dos días [15].

Tabla 4. Parámetros del equipo de DRX

Parámetros del equipo	
Voltaje	40 kv
Corriente	40 mA
Rendijas	Primary Soller Slit Divergence Slit 1.0 mm Plug-in Slit 1.0 mm
Muestreo	0.02 ^o 2theta
Rango de medición	2-70 ^o 2theta
Radiación	CuKALFA 1
Filtro	Ni
Detector	LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo por pasos	0.4 s

3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X de las Zeolitas tipo MFI y FAU

Preparación y montaje de las muestras: las zeolitas fueron molturadas en un mortero de ágata y el espécimen seleccionado de cada muestra fue montada en un portamuestra de aluminio de zero background. La toma de datos de difracción, se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER, modelo D8 FOCUS, bajo las condiciones reportadas en la tabla 4.

En el análisis por difracción de rayos-X, para las zeolitas tipo MFI y FAU, se concluyó que los datos obtenidos experimentalmente, corresponden a los reportados en la base de datos Zeolite Structure Database, es decir, que las topologías de ambos materiales, corresponden a los reportados.

3.3 Caracterización de la Superficie Externa de las Zeolitas tipo MFI y FAU por Espectroscopia Infrarroja (IR)

El estudio de las zeolitas por espectroscopia FT-IR convencional se realizó en un espectrómetro Tensor 27 BRUKER, en una ventana espectral de 4000-400 cm⁻¹; inicialmente se optimizaron los parámetros utilizando la zeolita comercial tipo FAU, se

tomaron espectros a temperatura ambiente y sin ningún pretratamiento de la muestra, se encontró que las mejores condiciones de trabajo fueron con resolución de 4, número de scans 16 y una frecuencia de modulación del haz de 2.2 KHz; la figura 10 muestra el montaje utilizado para tomar los espectros FT-IR convencional.

Teniendo en cuenta que las zeolitas son materiales altamente higroscópicos, las muestras fueron sometidas a procesos de secado durante 240 minutos a 1000 °C. Posteriormente, se realizaron matrices de KBr, con una relación 2% de zeolita y un 98% de KBr, la pastilla fue soportada en un pastillero de teflón, ya que este es un material inerte y resiste calentamientos prolongados, sin deformarse ni intervenir en la estructura de las muestras, este sistema fue nuevamente secado a 150 °C, puesto en un desecador con salida lateral al cual se le hizo vacío; posteriormente se incrustó el pastillero en la celda de gases, que generalmente se utiliza para tomar espectros FT-IR de gases, sin embargo, fue adecuada para este sistema debido a la alta hidrofiliidad de las zeolitas, una vez en el sistema de gases, se hizo vacío y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente; finalmente se tomaron los espectros bajo los parámetros mencionados en el párrafo anterior. En la tabla 5, se presentan las señales mas relevantes, caracterizadas por espectroscopia FT-IR y FTIR-PAS.

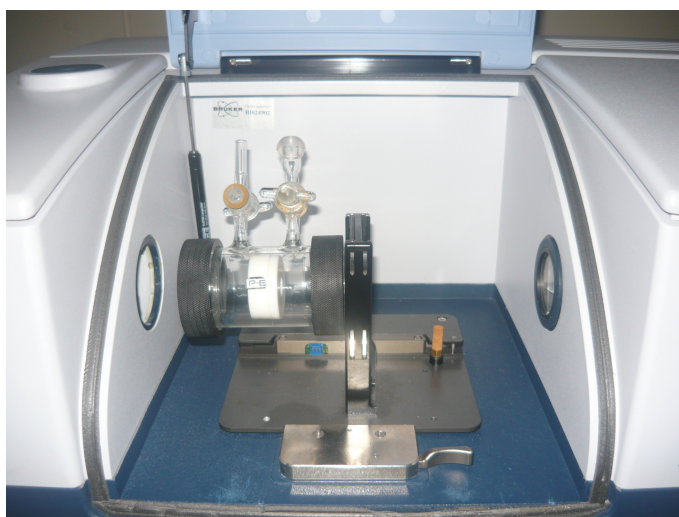


Figura 10. Montaje FT-IR de transmitancia utilizando una celda de gases.

3.4 Caracterización de la Superficie Externa de las Zeolitas tipo MFI y FAU por Espectroscopia Fotoacústica (FTIR-PAS)

El análisis de las zeolitas por FTIR-PAS fueron tomados en un equipo IR Tensor 27 BRUKER adaptado con una celda fotoacústica MTEC 200, en una ventana espectral de 4000-400 cm^{-1} , en la figura 11, se observa el montaje utilizado para tomar los espectros FTIR-PAS, la celda fotoacústica MTEC-200 adaptada al espectrómetro IR Tensor 27 BRUKER; se utilizó gas helio, para la transmisión de las ondas térmicas.

Tabla 5. Asignación de los modos vibracionales caracterizados para las zeolitas MFI y FAU

Modo Vibracional	Número de Onda (cm^{-1})
Flexión Si-O-Si	474
Tesión Si-O	697
Tensión Si-OH	812
Tensión asimétrica Si-O-Si	1089
Tensión O-H	3747

Inicialmente, se tomaron medidas a temperatura ambiente con el fin de optimizar los parámetros, encontrándose que los que presentaban un mejor espectro son los mostrados en la tabla 6, la zeolita utilizada para la optimización de los parámetros fue la faujacita CBV-760.

Las muestras fueron secadas a 1000 °C, durante 240 minutos, luego fueron llevadas al portamuestra de la celda de PAS y puestas en un desecador con salida lateral, al cual se le hizo vacío, finalmente se llevaron a la celda PAS, se tomaron los espectros bajo las condiciones indicadas en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros establecidos para los espectros FTIR-PAS de las zeolitas MFI y FAU

Parámetros del equipo	
Frecuencia de modulación del haz	2.2 KHz
Ganancia	32
Resolución	4
Número de scans	512
Temperatura de deshidratación de las zeolitas	600 ⁰ C 800 ⁰ C 1000 ⁰ C

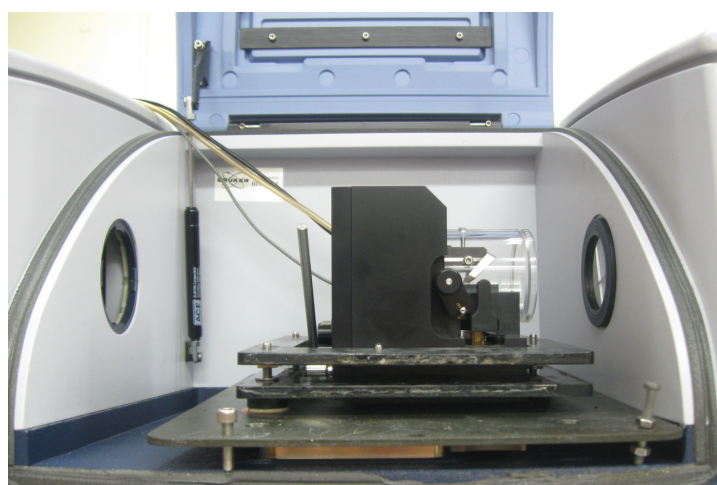


Figura 11. Celda fotoacústica MTEC200 adaptada al espectrometro IR Tensor 27 BRUKER.

3.5 Análisis de los espectros obtenidos por FT-IR y FTIR-PAS

Durante esta etapa del trabajo, se buscaron las señales mas relevantes tanto de los silanoles de la superficie externa, como del interior de los materiales, que fueron caracterizadas por ambas técnicas instrumentales; en primera instancia, los espectros tomados por FTIR-PAS presentan una mejor resolución de las señales de interes, un aumento en la intensidad, y una mejor relación señal/ruido, además se permite distinguir con mayor claridad la señal que corresponde al modo vibracional de tensión Si-OH de los silanoles de la superficie externa del material.

4. RESULTADOS

Durante este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio experimental realizado en este trabajo. Aquí se describe la caracterización de las zeolitas MFI y FAU, por tres técnicas instrumentales; DRX, FT-IR y FTIR-PAS, y se enfatiza en la caracterización de las señales correspondientes a los modos vibracionales de los silanos, tanto de la superficie interna como externa de ambas zeolitas.

4.1 Caracterización por difracción de Rayos-X de las zeolitas tipo MFI y FAU

Una vez sintetizada la zeolita tipo MFI se realizó un proceso de recristalización y calcinación; posteriormente la muestra fue enviada al laboratorio de DRX de la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander, para determinar la topología del material; los parámetros del equipo y la metodología utilizada fueron descritos en el capítulo anterior.

El patrón de difracción que se muestra en la figura 12 corresponde a la zeolita tipo MFI, los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en la base de datos Zeolite Structure Database para esta zeolita; se determinó, que el patrón de difracción experimental corresponde a la topología reportada, es decir, la zeolita tipo MFI tiene una celda unidad ortorrómbica, pertenece al grupo espacial $Pnma$, las dimensiones de la celda unidad son: $a=20.07 \text{ \AA}$, $b=19.92 \text{ \AA}$, $c=13.42 \text{ \AA}$; los ángulos de la celda unidad son: $\alpha=90.000^\circ$, $\beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$.

En la figura 13, se presentan los patrones DRX de las zeolitas comerciales tipo FAU:

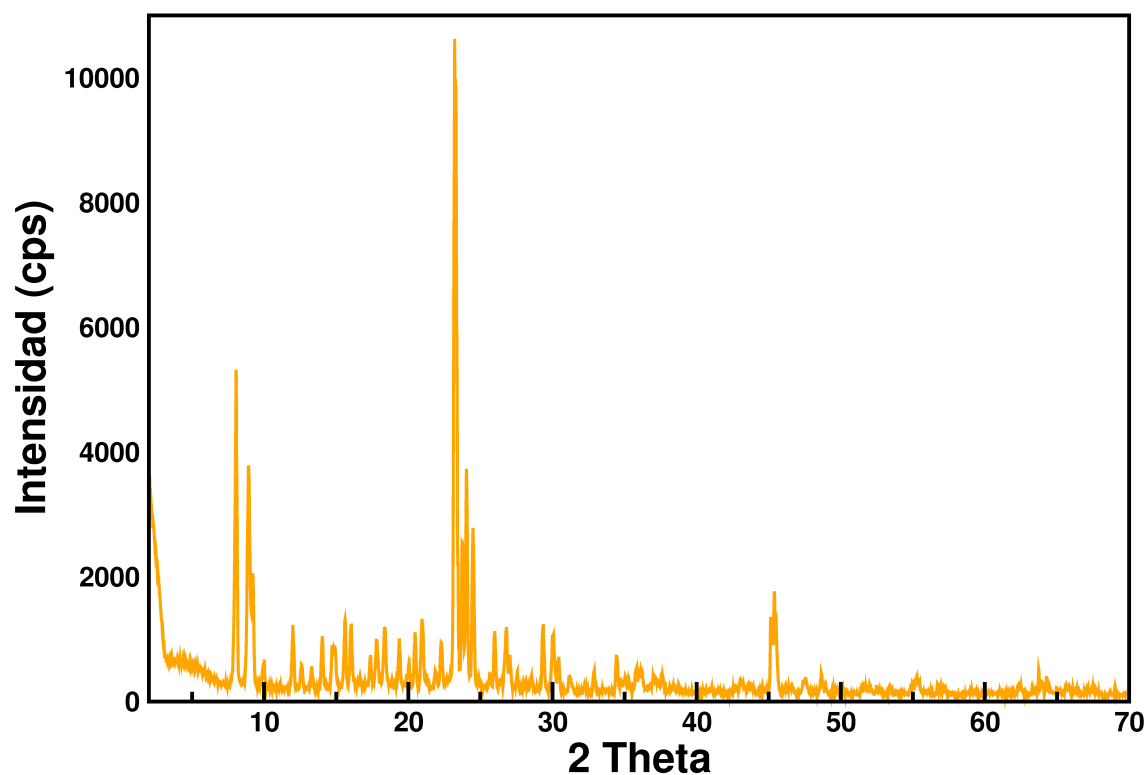


Figura 12. Patrón de difracción de la zeolita tipo MFI

CBV-712, CBV-740, CBV-760 y CBV-780; los resultados obtenidos, igualmente fueron comparados con los reportados en la base de datos Zeolite Structure Database, para estas zeolitas tipo FAU; se determinó que los patrones obtenidos corresponden a los reportados para esta zeolita. La zeolita tipo FAU tiene un grupo espacial $Fd-3m$, las dimensiones de la celda unidad son: $a=24.345 \text{ \AA}$, $b=24.345 \text{ \AA}$, $c=24.345 \text{ \AA}$; los ángulos de la celda unidad son: $\alpha=90.000^\circ$, $\beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$.

4.2 Caracterización por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de las zeolitas tipo MFI y FAU

Inicialmente se ajustaron los parámetros del equipo más apropiados para estas muestras, estos parámetros fueron descritos en el capítulo anterior. En la parametrización por FT-IR se utilizó la zeolita tipo faujacita, CBV-760; la figura 14, corresponden a los espectros FT-IR tomados sin ningún tratamiento de deshidratación de la muestra, y variándose el número de scans (barridos) de 16, 32, 64, 128, y 256, respectivamente;

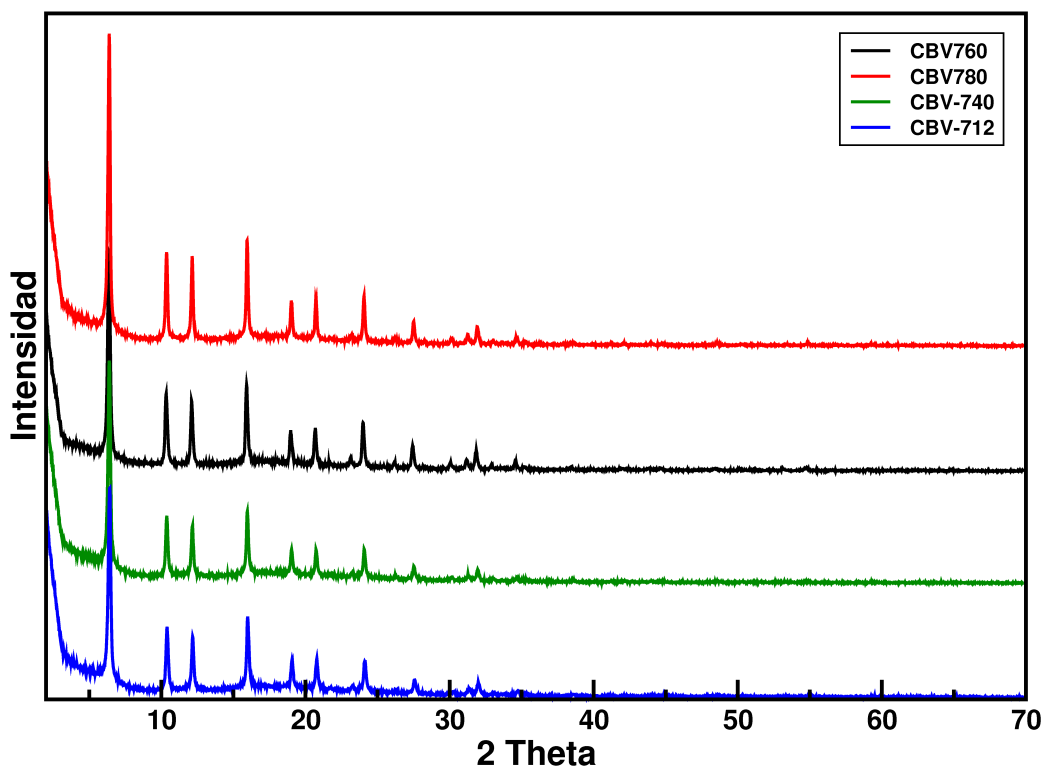


Figura 13. Patrón de difracción de la zeolita tipo FAU, CBV-712, CBV-740, CBV-760, CBV-780.

de los espectros obtenidos se puede resaltar que el número de scans no es una variable relevante para la caracterización de los modos vibracionales de las zeolitas, debido a que su variación no se ve reflejada en las señales de los espectros obtenidos, pero si en el tiempo de adquisición de los datos.

En la figura 15 se muestran los espectros FT-IR tomados variándose solo la temperatura de deshidratación de las zeolitas a 25 °C, 200 °C, 400 °C y 600 °C respectivamente. De estos espectros, se observa, que a medida que aumenta la temperatura de deshidratación de la muestra, las bandas características del agua, que se encuentran alrededor de los 3500 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} disminuyen, sin embargo, las vibraciones de tensión O-H de los silanoles de la superficie externa de las zeolitas, que se encuentran a 3745 cm^{-1} no son observables a medida que se aumenta la temperatura de deshidratación; esto puede presentarse, debido a que la temperatura de deshidratación no es lo suficientemente elevada y la banda de agua presente a 3500 cm^{-1} solapa el pico de las vibraciones de

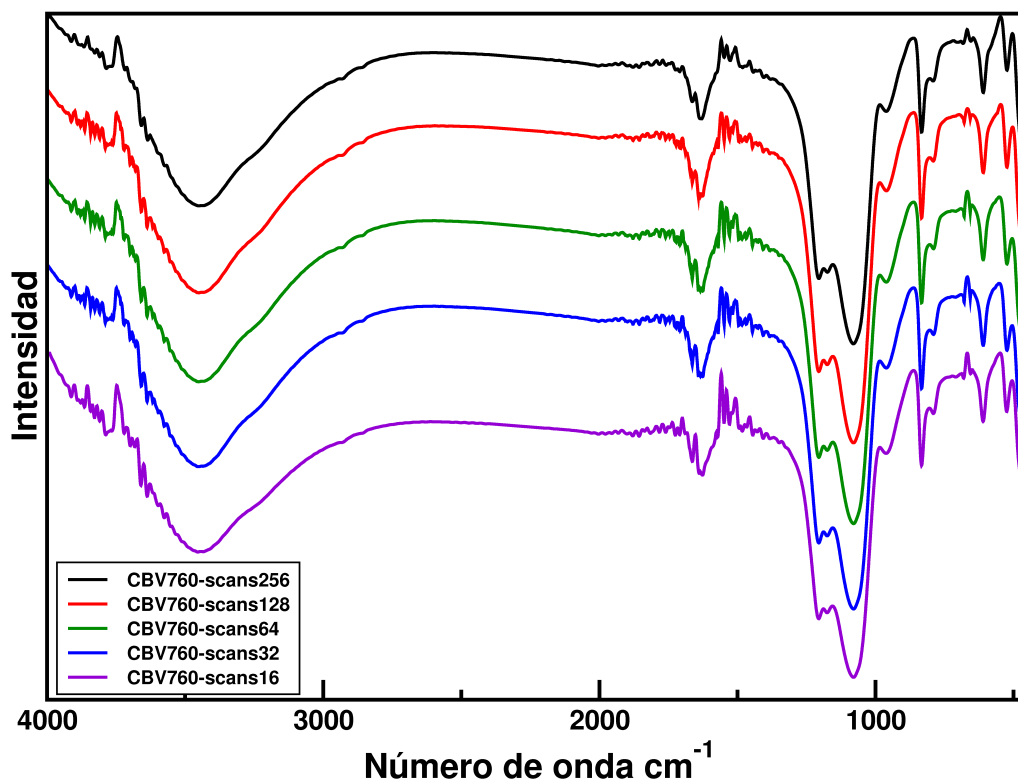


Figura 14. Espectro FT-IR de la zeolita tipo FAU variando el número de scans, la muestra no presenta ningún tratamiento de deshidratación.

tensión O-H, o bien, a que los parámetros del equipo no permiten observar esta señal. La intensidad y la resolución de los picos correspondientes a las señales del interior, por debajo de 1300 cm^{-1} , permanecen casi constantes con el aumento de la temperatura, debido a que estos materiales resisten temperaturas hasta de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, sin verse afectada su estructura [25]. En la figura 16 y 17 se observan los espectros FT-IR de las zeolitas tipo FAU y MFI de las muestras previamente deshidratadas. Si bien, la espectroscopía FT-IR es la técnica más utilizada para caracterizar los modos vibracionales de las zeolitas, la espectroscopía FTIR-PAS, presenta muy buenos resultados; en la siguiente sección se hace un estudio de las zeolitas utilizando esta técnica.

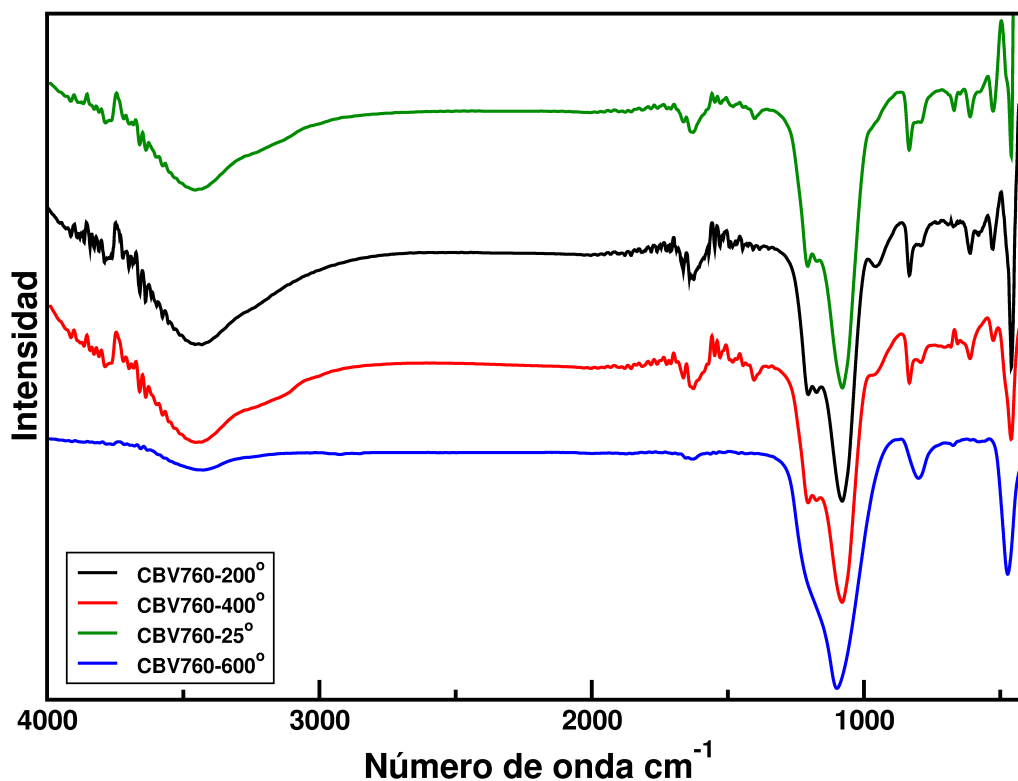


Figura 15. Espectro FT-IR de la zeolita tipo FAU variando la temperatura de deshidratación; espectros tomados con número de scans 16, resolución 4, y frecuencia de modulación del haz 2.2 [KHz].

4.3 Caracterización por espectroscopía fotoacústica en materia condensada (FTIR-PAS) de las zeolitas tipo MFI y FAU

Inicialmente se determinaron las condiciones de trabajo del equipo; la zeolita utilizada en este proceso fue la tipo FAU, CBV-760. La figura 18, corresponde a los espectros FTIR-PAS de la zeolita CBV-760, variandose el número de scans y manteniendo constantes la frecuencia de modulación del haz, la ganancia y la resolución; durante este análisis preliminar, la zeolita no fue sometida a deshidratación. Los resultados obtenidos en este proceso, permitieron concluir que los espectros tomados con número de scans 512 y 1024, ofrecen la mejor relación señal/ruido, sin obtener diferencias considerables comparados con los tomados a 128 y 256 scans; sin embargo, el tiempo de adquisición de los datos es considerablemente mayor para los espectros tomados a 1024 scans; en virtud de lo anterior, los espectros posteriores, fueron tomados a 512 scans.

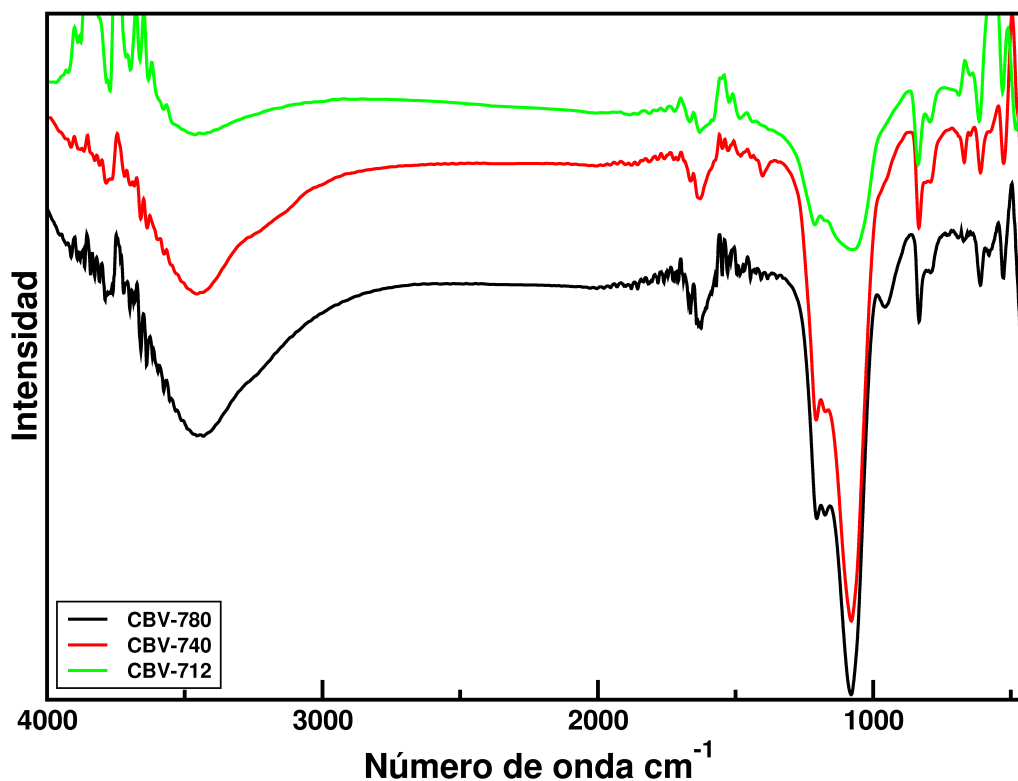


Figura 16. Espectros FT-IR de la zeolita tipo FAU; espectros tomados con número de scans 16, resolución 4, y frecuencia de modulación del haz 2.2 [KHz].

La figura 19, presenta los espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo FAU, CBV-760, los cuales fueron tomados con número de scans 512; variándose la resolución a (2, 4, 8) y la frecuencia de modulación del haz de (2.2[KHz], 10[KHz] y 20[KHz]), sin someter la muestra a deshidratación. De la figura 19, se observa que el espectro tomado con una frecuencia de modulación de 2.2[KHz], la resolución de 4 y la ganancia de 32, permite obtener mayor información para el estudio de zeolitas.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo del equipo, se tomaron espectros FTIR-PAS de las tres zeolitas tipo FAU variándose la temperatura de deshidratación de las muestras a 600 °C, 800 °C y 1000 °C, respectivamente; los espectros FTIR-PAS mostrados en la figura 20, corresponde a la zeolita tipo FAU, CBV-712, de los espectros se observa que a medida que se aumenta el grado de deshidratación de la zeolita, las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los OH de tipo puentes de hidrógeno del agua, alrededor de los 3500 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , disminuyen y la señal correspondiente

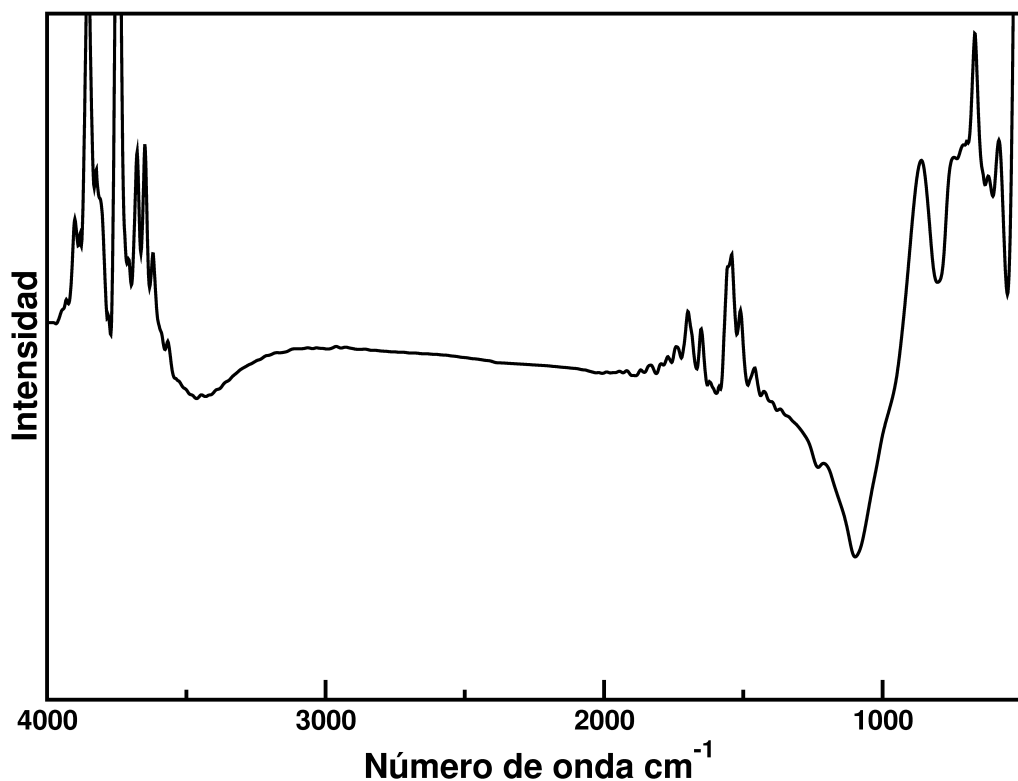


Figura 17. Espectro FT-IR de la zeolita tipo MFI; espectros tomados con número de scans 16, resolución 4, y frecuencia de modulación del haz 2.2 [KHz].

a los silanoles de la superficie externa que se encuentran en 3747.13 cm^{-1} se hace cada vez mas visible, esta misma tendencia es observable en los espectros FTIR-PAS de las zeolitas tipo FAU, CBV-740, y CBV-780, tomados bajo las mismas condiciones, en las figuras 21, y 22.

En la figura 23, se presentan los espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI, variandose unicamente la ganancia, y manteniendo constantes los parámetros escogidos con la zeolita tipo FAU CBV-760, el espectro tomado a ganancia 2, presenta una mejor relación señal/ruido.

En la figura 24, se presenta el espectro FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI, a una temperatura de deshidratación de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro se observan dos señales en 3744 cm^{-1} y 3614 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales de tensión O-H de los silanoles de la superficie externa de la zeolita y de los silanoles de los defectos del mate-

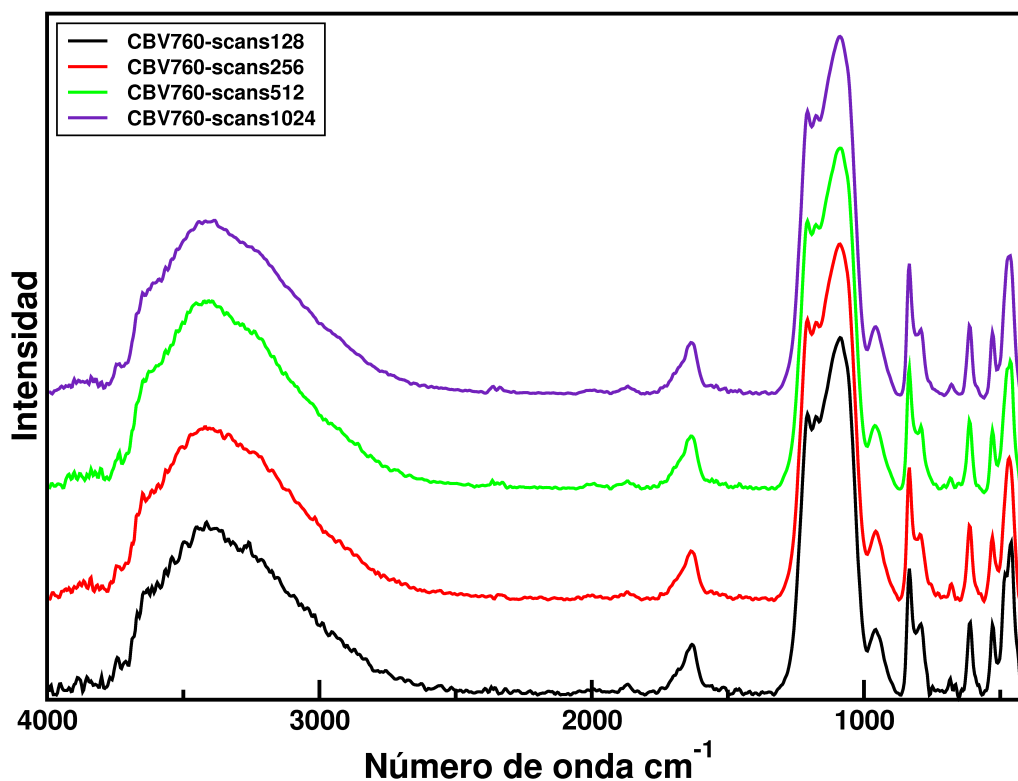


Figura 18. Espectro FTIR-PAS de la zeolita tipo FAU variando el número de scans; la muestra no presenta ningún tratamiento de deshidratación, los espectros fueron tomados con resolución 8, frecuencia de modulación del haz 10 KHz y ganancia 32.

rial; igualmente, se observan tres picos en 2007.65 cm^{-1} , 1888.53 cm^{-1} y 1637.06 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones internas de la red [20]; a 1028 cm^{-1} , 803.23 cm^{-1} y 556.17 cm^{-1} se presentan dos bandas características de las vibraciones de tensión SiO_4 [19].

En la tabla 7, se presentan las señales correspondientes a los modos vibracionales de tensión, torsión y flexión de las zeolitas tipo FAU y MFI; estas señales fueron tomadas por medio de espectroscopía FTIR-PAS; los valores asignados en esta tabla, coinciden con los reportados en la literatura utilizándose métodos experimentales y estudios teóricos [17, 3, 25, 1, 5, 30, 12].

En los espectros mostrados en las figuras 20, 21, 22 y 24 se observa un pico en 3746.53 cm^{-1} , correspondiente a una vibración de tensión O-H de los silanoles de la superficie

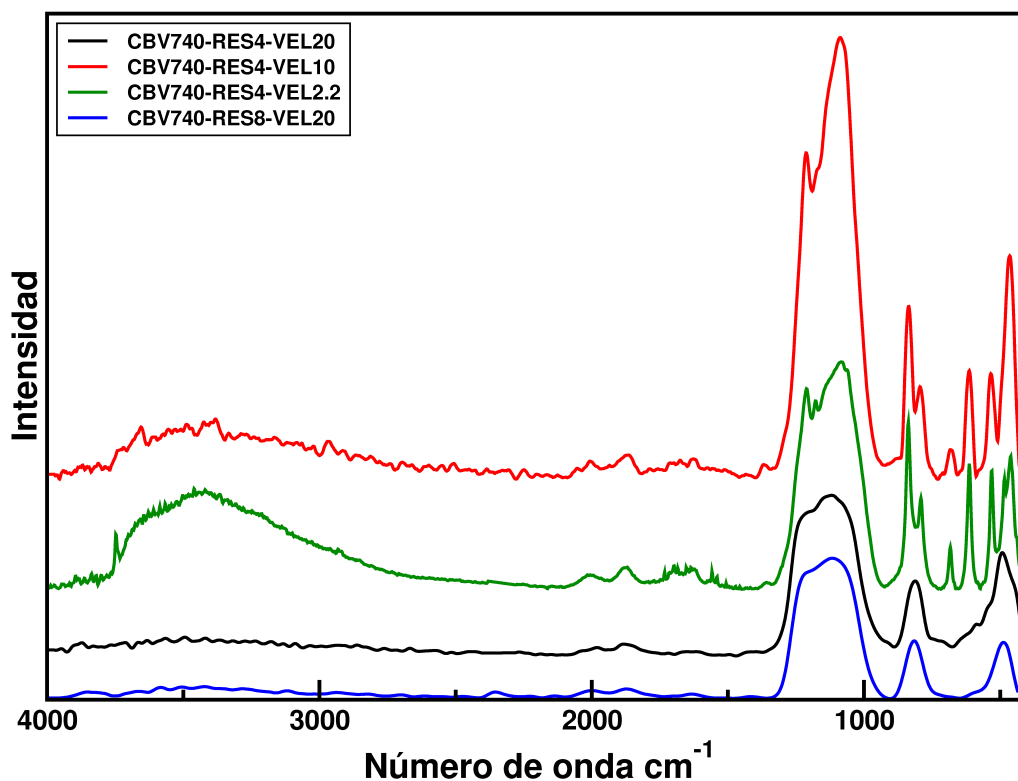


Figura 19. Espectro FTIR-PAS de la zeolita tipo FAU, variándose la resolución y la frecuencia de modulación del haz; la muestra no presenta ningún tratamiento de deshidratación, los espectros fueron tomados con 512 scans.

externa de las zeolitas, en los espectros tomados con una temperatura de deshidratación de 1000 °C, esta señal se observa con mayor claridad. Las zeolitas son materiales altamente higroscópicos, al someterse las muestras a altas temperaturas para su deshidratación, las interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los silanoles de la superficie externa del material y los OH del agua, disminuyen drásticamente, evitándose el solapamiento de este pico por parte de la banda de los OH del agua presente en 3465 cm^{-1} , permitiéndose ver con una mayor claridad la señal correspondiente a los silanoles de la superficie externa.

Si bien, existen más señales atribuibles a los silanoles de la superficie externa, como se indica en la tabla 7, estas se encuentran muy cercanas a otras señales que corresponden a las vibraciones de la red, generando solapamientos, lo que hace difícil la asignación de las mismas e incluso dificultan estudios, que se basan en la variación de la intensidad de

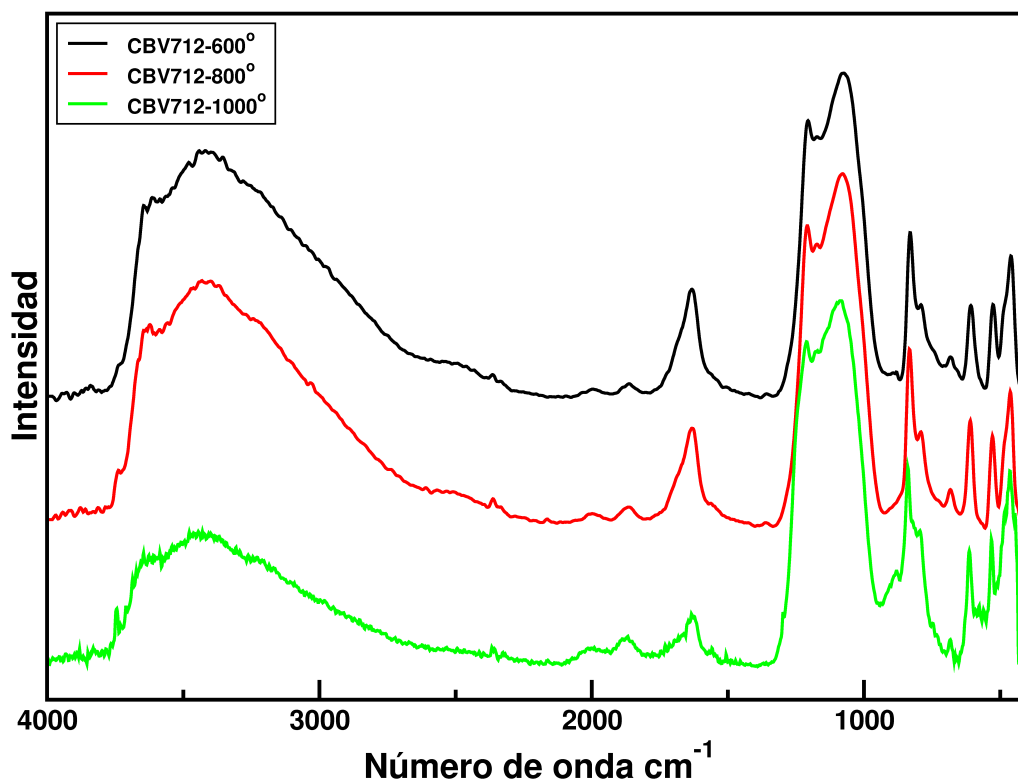


Figura 20. Espectro FTIR-PAS de la zeolita CBV-712, tomado con una resolución 4, frecuencia de modulación del haz 2.2[KHz], ganancia 32, número de scans 512 y deshidratación de la muestra a 600 °C, 800 °C y 1000 °C.

las señales tanto de la superficie externa como del interior del material, a medida que las zeolitas interactúan con un sustrato, ya que no es posible diferenciar cuales señales corresponden a la parte interna y cuales corresponden a la superficie externa de las zeolitas [17, 4]; este inconveniente es eliminado, con la vibración de tensión O-H que se presenta en 3746.53 cm^{-1} [36, 9], ya que en esta región del espectro IR, no se presentan señales atribuibles a las vibraciones naturales de la red.

Por otra parte, en los espectros FTIR-PAS de las zeolitas tipo FAU y MFI, se encuentra una vibración en 1082 cm^{-1} , que se atribuye a las tensiones asimétricas O-Si-O-SiO, estos enlaces se encuentran ubicados en el interior de la estructura [23], adicionalmente, en 684 cm^{-1} se observa una señal correspondiente a las vibraciones de tensión Al-O que se encuentran al interior de la estructura.

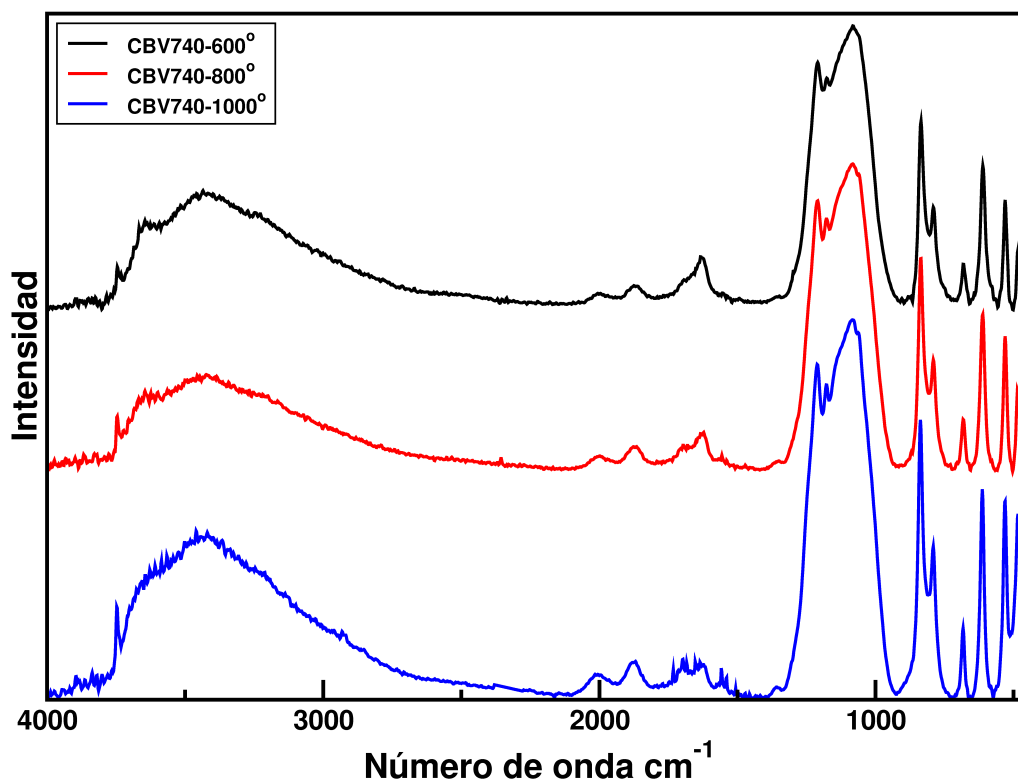


Figura 21. Espectros FTIR-PAS de la zeolita CBV-740, tomado con una resolución 4, frecuencia de modulación del haz 2.2[KHz], ganancia 32, número de scans 512 y deshidratación de la muestra a 600 °C, 800 °C y 1000 °C.

La tabla 8, contiene la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las zeolitas comerciales tipo FAU; CBV-712, CBV-720, CBV-760, CBV-780, de la tabla se observa que la zeolita que contiene un mayor número de átomos de aluminio en su estructuras es la zeolita CBV-712 y este número decrece a medida que se desciende por la tabla. Los átomos de aluminio aumenta la hidrofiliidad de las zeolitas; a medida que se hace mayor la presencia de átomos de aluminio en la estructura de una zeolita, esta se vuelve más hidrofílica y por ende su capacidad para perder agua se hace menor; en la figura 25, se presentan los espectros de las zeolitas tipo FAU, tomados a la misma temperatura de deshidratación y con las mismas condiciones del equipo, en los espectros se puede observar que las perdida de agua se hace mas fácil a medida que la zeolita presenta una menor cantidad de aluminio en su estructura. La presencia de atomos de aluminio en la estructura de las zeolitas esta directamente relacionada con la acidez que estas puedan presentar, la acidez es una de las características más importantes de las zeolitas, debido a que

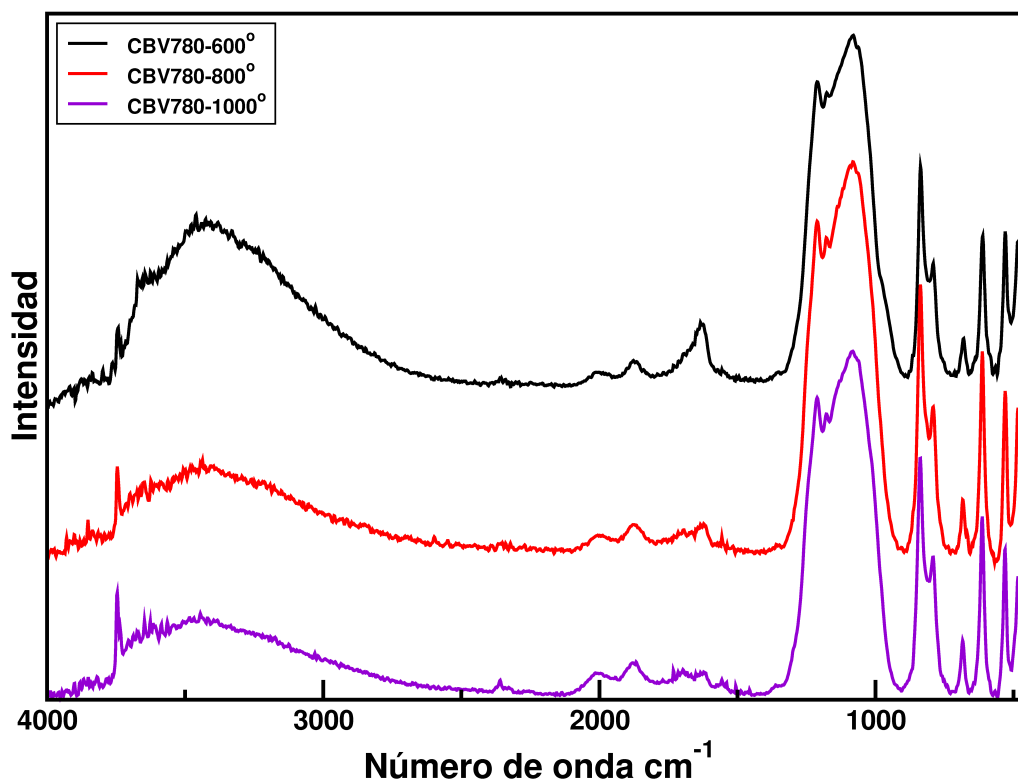


Figura 22. Espectro FTIR-PAS de la zeolita CBV-780, tomado con una resolución 4, frecuencia de modulación del haz 2.2[KHz], ganancia 32, número de scans 512 y deshidratación de la muestra a 600 °C, 800 °C y 1000 °C.

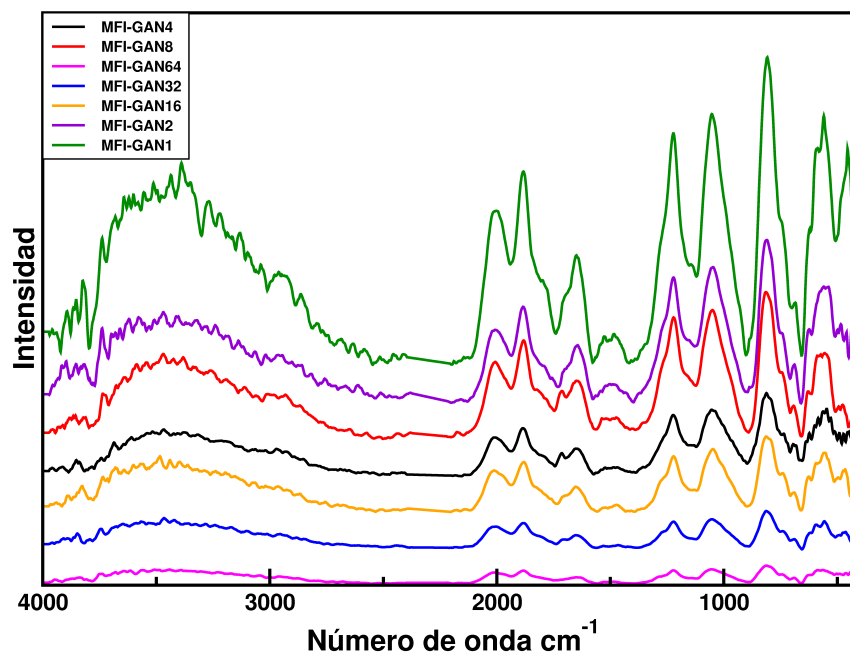


Figura 23. Espectro FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI, tomado con una resolución 4, frecuencia de modulación del haz 2.2[KHz], número de scans 512 y variándose la ganancia.

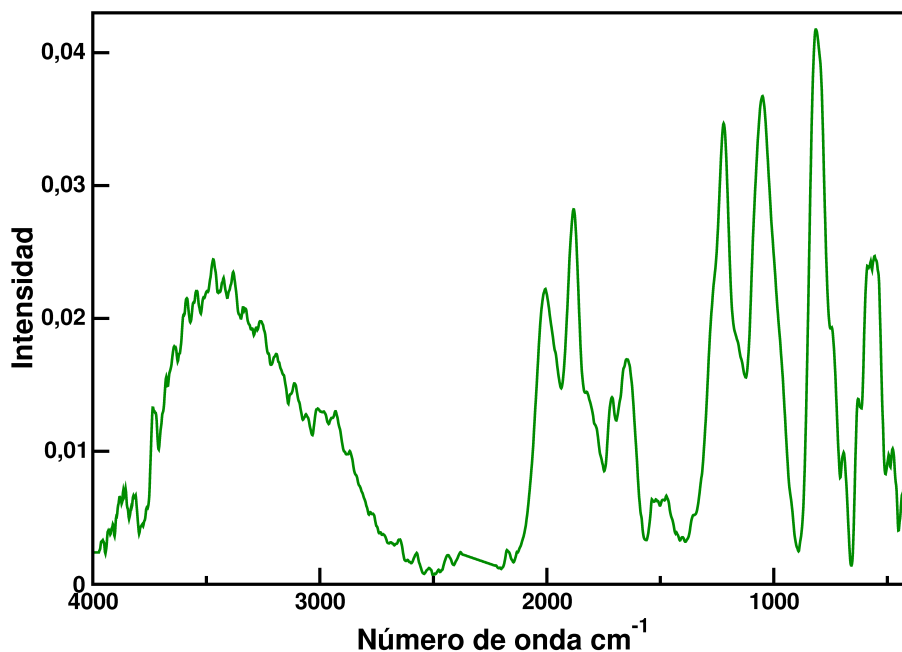


Figura 24. Espectro FTIR-PAS de la zeolita tipo MFI, tomado con una resolución 4, frecuencia de modulación del haz 2.2[KHz], número de scans 512, ganancia 2 y una temperatura de deshidratación de 1000 °C.

la presencia de estos sitios ácidos proporcionan una mejor actividad catalítica y una mayor selectividad [39, 26, 7].

Los espectros obtenidos utilizando FTIR-PAS, proporcionan mayor información acerca de los modos vibracionales de las zeolitas, de igual forma, las señales se resuelven mejor, la relación señal/ruido es mayor, no se requiere la utilización de una matriz de KBr. Con la espectroscopía FTIR-PAS se obtiene una medida directa de la absorción de la radiación por parte de la muestra; por otro lado, con espectroscopía FT-IR se obtiene una medida indirecta, ya que la radiación que va al detector es la radiación transmitida por parte de la muestra una vez esta absorbe radiación. En la figura 26, se presentan los espectros obtenidos para la zeolita tipo FAU, CBV-760 a una misma temperatura de deshidratación por las técnicas FT-IR y FTIR-PAS. En la figura se observa como la espectroscopía FTIR-PAS resuelve mejor las señales tanto de la parte interna como de la superficie de la zeolita.

Tabla 7. Señales correspondientes a los modos vibracionales de las zeolitas tipo FAU, en la región espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}

Modo Vibracional	Número de Onda (cm^{-1})
Flexión OH fuera del plano	462.62
Flexión O-Si-O	484.25
Flexión O-Si-O	531.28
Tensión Si-OH	613.80
Tensión Al-O	684.34
Tensión Si-OH	791.78
Tensión Si-OH	838.08
Tensión asimétrica OSi-O-SiO	1082.52
Modos vibracionales correspondientes a H_2O	1633; 3465
Tensión O-H	3746.53

Tabla 8. Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para las zeolitas tipo FAU

Tipo de faujacita	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
CBV-712	12
CBV-720	30
CBV-760	60
CBV-780	80

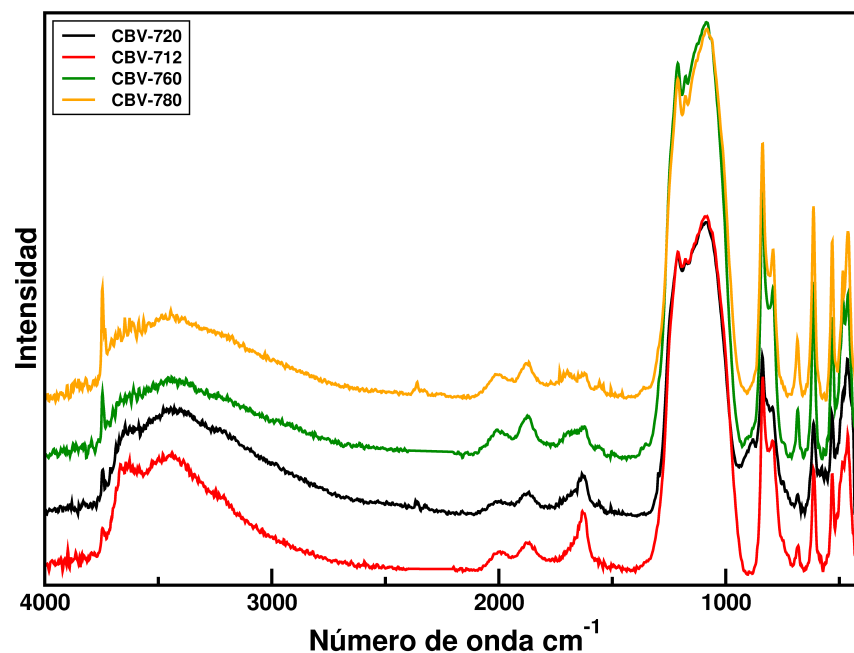


Figura 25. Espectros FTIR-PAS de la zeolita tipo CBV-760, tomado con una temperatura de deshidratación de 600 °C.

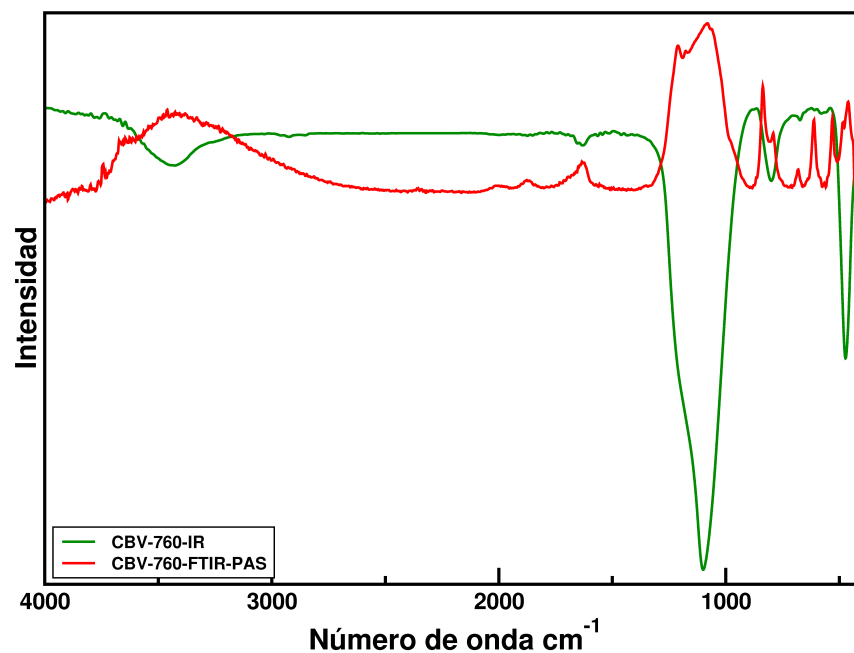


Figura 26. Espectros FT-IR y FTIR-PAS de la zeolita tipo CBV-760, tomados con una temperatura de deshidratación de 600 °C.

5. CONCLUSIONES

La caracterización de la superficie externa de las zeolitas tipo FAU y MFI fue llevada a cabo satisfactoriamente empleando la espectroscopía FTIR-PAS bajo las condiciones de trabajo descritas anteriormente.

Mediante el uso de espectroscopía FTIR-PAS, se logró caracterizar los modos vibracionales tanto de la red interna como de la superficie externa de las zeolitas tipo FAU y MFI, presentando una mejor separación e intensidad de las bandas vibracionales en comparación con la espectroscopía FT-IR.

En el caso de las zeolitas tipo FAU estudiadas en este trabajo, aparentemente existe una relación entre la cantidad de aluminio presente en la estructura de las zeolitas y la capacidad de retención de moléculas de agua generando dificultades para observar la banda correspondiente a la vibración O-H de los silanoles de la superficie externa.

Una de las ventajas que ofrece la espectroscopía FTIR-PAS es que no requiere preparación de la muestra en contraste con la espectroscopía infrarroja en donde se requiere una matriz de KBr en donde se encuentra la muestra de interés. Adicionalmente, con la espectroscopía FTIR-PAS se obtiene una medida directa de la interacción de la radiación con la muestra, esto significa que se obtiene un espectro de absorción no de transmisión.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda la utilización de la espectroscopía FTIR-PAS en el estudio de muestras opacas, ya que demostró ser una técnica que arroja excelentes resultados a costos muy razonables.

Aplicar la metodología propuesta en este trabajo con otras zeolitas de interes industrial, para establecer una relación más detallada entre la morfología de estos materiales, con la superficie externa y la función que esta desempeña en los procesos de catálisis, absorción y adsorción.

Continuar el estudio vibracional de las zeolitas tipo FAU y MFI, utilizando diferentes sustratos, con el fin de encontrar las diferencias que se puedan presentar en los modos vibracionales tanto de la superficie externa como de la red, al poner en contacto las zeolitas con sustratos de diferentes tamaños y diferentes características fisicoquímicas.

7. REFERENCIAS

- [1] D. M Abril, B Slater, and C. Blanco. *Microporous and mesoporous materials*, 123:268–273, 2009.
- [2] T Armaroli, M Bevilacqua, M Trombetta, F Milella, A Gutiérrez-Alejandre, J Ramírez, B Notari, R J. Willey, and G. Busca. *Applied Catalysis A: General*, 216:59–71, 2001.
- [3] E Astorino, J. B Peri, R. W Willey, and G. Busca. *Journal of Catalysis*, 157:482–500, 1995.
- [4] S Auerbach, N Henson, A Cheetham, and H Metiu. *J. Phys. Chem.*, 99:10600–10608, 1995.
- [5] D Bougeard, K Smirnov, and E. Geidel. *J. Phys. Chem.*, 104:9210–9217, 2000.
- [6] A Burneau and C. Carteret. *J. Phys. Chem.*, 2:3217–3226, 2000.
- [7] R Byggningsbacka, N Kumar, and L Lindfors. *Catalysis letters*, (58):231–234, 1999.
- [8] J Calderón and R Avendaño. Editorial alhambra S.A., 1979.
- [9] C. Carteret. *Spectrochimica Acta Part A*, 64:670–680, 2006.
- [10] C. R. A Catlow, C. M Freeman, B Vessal, S. M Tomlinson, and M. Leslie. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87:1947–1950, 1991.
- [11] I Díaz, E Kokkoli, O Terasaki, and M. Tsapatsis. *American Chemical Society*, 16:5226–5232, 2004.
- [12] V Ermoshin, K Smirnov, and D. Bougeard. *Chemical Physics*, 202:53–61, 1996.

- [13] V. A Ermoshin, K. S Smirnov, and D. Bougeard. *Surface Science*, 368:147–151, 1996.
- [14] A Gutiérrez-Alejandre, M. A Larrubia, J Ramírez, and G. Busca. *Vibrational Spectroscopy*, 96:42–47, 2006.
- [15] Robson H. Elsevier science B.V., 2001.
- [16] P Hoffmann and J. A. lobo. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106:122–128, 2007.
- [17] A Jentys, H Tanaka, and J. A. Lercher. *J. Phys. Chem. B*, 109:2254–2261, 2005.
- [18] H Karge and E Geidel. *Mol. Sieves*, 2004.
- [19] L Korobitsyna, L Velichkina, A Vosmerikov, V Radomskaya, E Astapova, N Ryabova, and A. Agapyatova. *Russian journal of inorganic chemistry*, (2):169–173, 2008.
- [20] S. Larsen. *J. Phys. Chem.*, 111:18464–18474, 2007.
- [21] J McClelland, R Jones, and S. Bajic. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 2002.
- [22] T Montanari and G. Busca. *Vibrational Spectroscopy*, 46:45–51, 2008.
- [23] P Morales, F Alvarez, P Del Angel, L Bucio, and Domínguez J. *J. Phys. Chem.*, 111:2368–2378, 2007.
- [24] B Morrow and A McFarlan. *J. Phys. Chem.*, 96:1395–1400, 1992.
- [25] L Peng, W Qisui, L Xi, and Z. Chaocan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334:112–115, 2009.
- [26] Pieterse. *Journal of catalysis*, (187):521–523, 1999.
- [27] G Sastre, R Catlow, A Chica, and A Corma. *J. Phys. Chem.*, 104:416–422, 2000.
- [28] G Sastre, A Chica, and A Corma. *J. Catal.*, 195:227, 2000.

- [29] B Slater, J.O. Titiloye, F.M. Higgins, and S.C. Parker. *Current opinion in solid state and materials science*, 5:417–424, 2001.
- [30] K Smirnov and D. Bougeard. *Journal of Molecular Structure*, 348:155–158, 1995.
- [31] S. K Smirnov and D. Bougeard. *J. Phys. Chem.*, 97:9434–9440, 1993.
- [32] W Souverijns, A Houvenaghel, E. J. P Feijen, J. A Martens, and P. A. Jacobs. *Journal of Catalysis*, 174(CA981968):201–209, 1998.
- [33] C Tam and D. Kliger. New York, 1983.
- [34] M Trombetta, G Busca, M Lenarda, L Storaro, and M Pavan. *Applied catalysis A*, (182):225–235, 1999.
- [35] A Viveka, O Tetsu, T Osamu, and B. Jan-Olov. *Angew. Chem. Int.*, 32(8):1210–1213, 1993.
- [36] A Zecchina, S Bordiga, G Spoto, G Marchese, L and Petrini, G Leofanti, and M. Padovan. *J. Phys. Chem.*, 96:4985–4990, 1992.
- [37] A Zecchina, S Bordiga, G Spoto, L Marchese, G Petrini, G Leofanti, and M. Padovan. *J. Phys. Chem.*, (96):4991–4997, 1992.
- [38] A Zecchina, S Bordiga, G Spoto, L Marchese, G Petrini, G Leofanti, and M. Padovan. *J. Phys. Chem.*, 96:4985–4990, 1992.
- [39] W Zhang, P Smirniotis, M Gangoda, and Bose R. *J. phys. Chem.*, (104):4122–4129, 2000.