Estudio del confinamiento de cationes extra-red en sólidos micro- y mesoporosos mediante Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido

Jhoan Sebastian Ortega Rodríguez
Químico

Proyecto de Investigación para Optar al Título de Magíster en Química

Director
Juan Carlos Poveda Jaramillo
Químico, PhD.

Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM)

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2026

Dedicatoria

Dedico este logro, fruto de años de esfuerzo y perseverancia, a mi abuela Nohelia, quien ha sido una parte invaluable de mi vida. Gracias por tu amor incondicional, por acompañarme a lo largo de este camino y por ser parte de cada paso que me ha llevado hasta aquí. Este logro también es tuyo.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer al profesor Juan Carlos Poveda por brindarme nuevamente la confianza de trabajar en el laboratorio y por acompañarme a lo largo de mi formación, tanto en el pregrado como en la maestría. Gracias por su apoyo, sus consejos y por estar siempre dispuesto a ayudarme durante este camino. Más allá de ser mi director, fue un apoyo fundamental en esta etapa, alguien con quien pude contar en los momentos buenos y difíciles, y que me orientó no solo en lo académico, sino también en lo personal.

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear por la infraestructura proporcionada para la ejecución de mi proyecto. A Mary, nuestra jefe, por su apoyo incondicional, su disposición para encontrar soluciones ante cualquier dificultad y por ser siempre ese punto de equilibrio y tranquilidad durante este proceso.

A los profesores Jairo René Martinez y Daniel Ricardo Molina, por el tiempo dedicado a la evaluación de este trabajo y por sus comentarios, observaciones y sugerencias, que fueron de gran ayuda para mejorar y complementar la investigación.

A todas aquellas personas que me acompañaron durante este nuevo proceso de formación y han estado ahí desde pregrado siendo parte parte importante en mi vida, principalmente: Estefani, para quien no tengo palabras para agradecer todo el apoyo y amistad brindada durante todos estos años, mil y un gracias. A mis compadres Gzp, Pablo y Danilo con quienes comparti risas, tristezas y momentos inolvidables. A mis amigas y amigos: Laura R., Laura J., Nicolás A., Andrea, Tania, Silvia, Slendy y a todas las personas con quienes compartí y que pusieron un grano de arena en este proceso, gracias.

A quienes considero mi orgullo, compañeros de trabajo, amigos y son mis estudiantes: JuanMa, Laura F., Alejandro y Nicolás, por su interés, arduo trabajo y por permitirme ser parte de su formación académica como Químicos. Gracias, totales.

A una persona que hizo parte de esta etapa y con quien compartí momentos importantes. Gracias por el apoyo, las experiencias compartidas y los aprendizajes que me llevo de este tiempo. Sin duda, también hiciste parte de este proceso y de lo que hoy representa para mí alcanzar esta meta.

Tabla de Contenido

Introducción 14

1. Objetivos 17

1.1 Objetivo General 17

1.2 Objetivos Específicos 17

2. Marco Teórico 17

2.1 Zeolitas – Estructura y composición química 17

2.1.1 Zeolita tipo FAU 22

2.1.2 Zeolita tipo MOR 24

2.1.3 Zeolita tipo MFI 25

2.1.5 Intercambio iónico en zeolitas 26

2.2 Resonancia magnética nuclear de estado sólido – Conceptos y Técnica 30

2.2.1 Principios 31

2.2.2 Interacciones 32

2.2.3 Técnicas de RMN de estado sólido 34

2.2.3.1 Giro al ángulo mágico. 34

2.2.3.2 Polarización Cruzada. 36

2.2.3.3 MQMAS. 37

2.1.4 Caracterización estructural mediante RMN de estado sólido 38

2.1.4.1 RMN de silicio-29. 39

2.1.4.2 RMN de aluminio-27. 40

2.1.5 Caracterización de cationes extra-red mediante RMN de estado sólido 41

2.1.5.1 RMN de sodio-23. 41

2.1.5.2 RMN de litio-7. 42

3. Metodología 43

3.1 Muestras 43

3.2 Calcinación 43

3.3 Intercambio Iónico 44

3.4 Análisis Elemental mediante ICP-OES 44

3.5 Caracterización Mediante Difracción de Rayos X (DRX) 45

3.6 Caracterización Mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Estado Sólido 45

3.6.1 Deshidratación de muestras previo a medición de espectros de RMN ^{29}Si y ^{27}Al de estado sólido 46

3.6.1.1 RMN de estado sólido de silicio-29. 46

3.6.1.2 RMN de aluminio-27. 47

3.6.2 Tratamiento de muestras previo a medición de espectros de RMN ^{23}Na y ^{7}Li de estado sólido 48

3.6.2.1 RMN de sodio-23. 49

3.6.2.2 RMN de litio-7. 49

4. Resultados y discusión 49

4.1 Análisis Elemental mediante ICP-OES. 49

4.2 Caracterización estructural de las muestras de estudio mediante DRX. 52

4.2.1 Zeolita tipo FAU 53

4.2.2 Zeolita tipo MOR 56

4.2.3 Zeolita tipo MFI 59

4.3 Caracterización estructural de las muestras de estudio mediante RMN de estado sólido. 62

4.3.1 RMN-^{29}Si cuantitativo y CP ^{29}Si{^{1}H} de estado sólido de zeolitas intercambiadas. ... 62

4.3.2 RMN-^{27}Al y MQ(3Q)MAS ^{27}Al de estado sólido de zeolitas intercambiadas. 68

4.4 Estudio del confianmiento de cationes Na^{+} y Li^{+} en zeolitas intercambiadas. 81

4.4.1 RMN-^{23}Na de estado sólido de zeolitas intercambiadas con sodio. 81

4.4.2 RMN-^{7}Li de estado sólido de zeolitas intercambiadas con litio. 87

5. Conclusiones 94

Referencias Bibliográficas 97

Listado de Tablas

Tabla 1. Listado y características de cada una de las muestras de estudio. 43

Tabla 2. Parámetros experimentales para los experimentos de RMN. 45

Tabla 3. Resultados del análisis elemental mediante ICP-OES de las muestras de estudio. 50

Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo para las zeolitas tipo FAU. 53

Tabla 5. Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo de las zeolitas tipo MOR. 57

Tabla 6. Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo para las zeolitas tipo MFI. 60

Tabla 7. Relación silicio:aluminio calculada mediante RMN-^{29}Si de estado sólido de las muestras estudiadas. 68

Tabla 8. Parámetros cuadrupolares de las distintas especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo FAU. 75

Tabla 9. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo MOR. 78

Tabla 10. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo MFI. 80

Tabla 11. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo FAU. 82

Tabla 12. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo MOR. 84

Tabla 13. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo MFI. 87

Tabla 14. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo FAU. 90

Tabla 15. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo MOR. 91

Tabla 16. Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo MFI. 94

Lista de Figuras

Figura 1. Formación de la estructura de zeolitas a partir de unidades TO_4. 18

Figura 2. Bloques de construcción secundarios y subunidades estructurales de zeolitas..... 19

Figura 3. SBU y CBU's de zeolitas tipo MFI. 20

Figura 4. Estructura cristalina de zeolitas tipo FAU. 24

Figura 5. Estructura cristalina de zeolitas tipo MOR. 25

Figura 6. Estructura cristalina de zeolitas tipo MFI. 26

Figura 7. Esquema reducido de la estructura de un zeolita. 27

Figura 8. Geometría de átomos de aluminio presentes en la red en diferentes arreglos. 29

Figura 9. Estructuras posibles de distribución de átomos de aluminio en la red de una zeolita. 30

Figura 10. Representación gráfica de la técnica MAS. 35

Figura 11. Secuencia de pulsos tipo onepulse. 47

Figura 12. Secuencia de pulsos MQMAS. 48

Figura 13. Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo FAU y las posiciones cristalográficas de cationes intercambiados en esta zeolita. 55

Figura 14. Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo MOR y las posiciones cristalográficas de cationes intercambiados en esta zeolita. 58

Figura 15. Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo MFI y la posición cristalográfica de cationes intercambiados en esta zeolita. 61

Figura 16. Espectros de RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita FAU. 63

Figura 17. Espectros RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita MOR..... 65

Figura 18. Espectros RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita MFI..... 67

Figura 19. Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo FAU. 69

Figura 20. Inicialización de la interfaz SOLA en TopSpin 4.4.0. 71

Figura 21. Método y parámetros del espectrómetro para simular la traza mediante SOLA en TopSpin 4.4.0. 72

Figura 22. Parámetros iniciales de simulación de la interfaz SOLA en TopSpin 4.4.0. 72

Figura 23. Ajuste de la traza calculada a la experimental mediante SOLA. 73

Figura 24. Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo FAU. 74

Figura 25. Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo MOR. 76

Figura 26. Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo MOR. 77

Figura 27. Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo MFI. 79

Figura 28. Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo MFI. 80

Figura 29. Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo FAU. 82

Figura 30. Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo MOR. 84

Figura 31. Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo MFI. 86

Figura 32. Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo FAU. 89

Figura 33. Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo MOR. 91

Figura 34. Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo MFI. 93

Glosario

RMN Resonancia Magnética Nuclear

MAS Magic Angle Spinning

CP Cross Polarization

MQMAS Multi-Quantum Magic Angle Spinning

RF Radio Frequency

CSA Chemical Shift Anisotropic

FAl Framework Aluminum

EFAl Extra-framework Aluminum

PBU Primary Building Unit

SBU Secondary Building Unit

CBU Composite Building Unit

***n*-MR** n-Member Ring

DRX Difracción de Rayos X

XRF X-Ray Fluorescence

EFG Electric Field Gradient

Resumen

Título: Estudio del confinamiento de cationes extra-red en sólidos micro- y mesoporosos mediante Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido.*

Autor: Jhoan Sebastian Ortega Rodriguez**

Palabras Clave: Cation extra-red, RMN de estado sólido, Zeolita.

Descripción: Los aluminosilicatos cristalinos micro y mesoporosos, como las zeolitas, son materiales ampliamente utilizados en procesos catalíticos debido a sus propiedades estructurales y ácidas. La sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la red genera una carga negativa que debe ser compensada por cationes extra-red (M = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, La^{3+}, $Ce^{3+/4+}$, entre otros). La identidad, carga y distribución de estos cationes modifican las propiedades electrónicas y ácidas de la zeolita, afectando la accesibilidad de los sitios activos y, en consecuencia, su desempeño catalítico. En este trabajo, zeolitas FAU, MOR y ZSM-5 fueron intercambiadas con cationes de litio y sodio para estudiar el efecto de confinamiento de estos cationes en la red de cada material. Se emplearon técnicas analíticas como ICP-OES, difracción de rayos X (DRX) y resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido para estudiar la distribución de los cationes. El análisis mediante XRD de la posición ocupada por estos cationes resultó limitado, ya que proporcionó principalmente información estructural promedio, sin detallar los entornos locales. La deshidratación favorece la coordinación de los cationes extra-red con los tetraedros AlO_4^{-}, lo que provoca distorsiones en su simetría local y un ensanchamiento significativo de la señal en el espectro de RMN-^{27}Al de estado sólido. Además, la interacción cuadrupolar disminuye al aumentar el radio del catión, lo que indica una menor distorsión estructural. Por otro lado, el análisis de RMN de estado sólido de ^{23}Na y ^{7}Li bajo diferentes condiciones de hidratación evidenció la migración de cationes entre distintos sitios y su confinamiento dentro de la estructura porosa, en función de su movilidad y grado de hidratación, y se determinaron los parámetros cuadrupolares de cada sitio cristalográfico ocupado por estos cationes en los poros de la zeolita. Finalmente, la RMN de estado sólido demostró ser una técnica superior para caracterizar sitios-T y cationes extra-red, proporcionando información detallada sobre la estructura local, la coordinación, movilidad y contenido relativo de estos dentro de la estructura porosa de la zeolita.

---

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo, PhD.

Abstract

Title: Study of extra-framework cation confinement in micro- and mesoporous solids by solid-state Nuclear Magnetic Resonance*

Author: Jhoan Sebastian Ortega Rodriguez**

Keywords: Extra-framework cation, Solid-state NMR, Zeolite

Description: Crystalline micro- and mesoporous aluminosilicates, such as zeolites, are widely used in catalytic processes due to their structural and acidic properties. The isomorphous substitution of Si^{4+} by Al^{3+} within the framework generates a negative charge that must be compensated by extra-framework cations (M = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, La^{3+}, $Ce^{3+/4+}$, among others). The nature, charge, and distribution of these cations influence the electronic and acidic properties of the zeolite, affecting the accessibility of active sites and, consequently, its catalytic performance. In this work, FAU, MOR, and ZSM-5 zeolites were exchanged with lithium and sodium cations to study the confinement effect of these cations in the framework of each material. Analytical techniques such as ICP-OES, X-ray diffraction (XRD), and solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) were employed to study the distribution of the cations. The analysis by XRD of the position occupied by these cations was limited, since it mainly provided average structural information without detailing the local environments. Dehydration favors the coordination of extra-framework cations with the AlO_4^{-} tetrahedra, which causes distortions in their local symmetry and a significant broadening of the signal in the solid-state ^{27}Al-NMR spectrum. In addition, the quadrupolar interaction decreases as the cation radius increases, indicating a lower structural distortion. On the other hand, the solid-state ^{23}Na and ^{7}Li NMR analysis under different hydration conditions evidenced the migration of cations between different sites and their confinement within the porous structure, as a function of their mobility and degree of hydration, and the quadrupolar parameters of each crystallographic site occupied by these cations in the zeolite pores were determined. Finally, solid-state NMR proved to be a superior technique for characterizing T-sites and extra-framework cations, providing detailed information about the local structure, coordination, mobility, and relative content of these within the porous structure of the zeolite.

---

*Research Work

**Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo, PhD.

Introducción

Los materiales micro- y mesoporosos son de gran interés tecnológico y han sido ampliamente estudiados debido a su importancia en la industria química y petroquímica, principalmente en procesos de catálisis heterogénea, separación y captura de gases, intercambio iónico, tamizaje molecular, síntesis orgánica, entre otros (Frising & Leflaive, 2008; Lakiss et al., 2020; S. Li et al., 2020; Norby et al., 1998; Zheng et al., 2018). Diversas estructuras, áreas superficiales, efectos de selectividad y volúmenes de poro hacen que cada material tenga propiedades específicas y tengan un buen desempeño en un proceso particular (Behera et al., 2007; Pan et al., 2015; Sakthivel & Singh, 2015; Tonetto et al., 2004).

Las zeolitas (ej. ZSM-5, Y, USY) son aluminosilicatos cristalinos con una estructura tridimensional compuesta por tetraedros de silicio y aluminio unidos mediante átomos de oxígeno (Busca, 2017; Chester & Derouane, 2010). Estos sólidos son mayoritariamente producidos a nivel industrial (95 %w de la producción mundial), son utilizados como materiales para la fabricación de catalizadores usados en los procesos de refinación de crudos pesados en las torres de craqueo catalítico fluidizado (FCC) debido a su topología y sus propiedades ácidas modificables (Gilson et al., 2009; S. Li & Deng, 2013). La presencia de los átomos de aluminio en la red (FAl) de estos materiales introduce una carga negativa que es balanceada mediante cationes extra-red mono- o multivalentes, normalmente metales alcalinos y alcalinotérreos (ej. K^{+}, Na^{+}, Cs^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) e incluso metales de tierras raras (ej. La^{3+}, $Ce^{3+/4+}$) retenidos mediante interacciones electroestáticas, confiriéndole la propiedad de intercambiador iónico (Chatterjee & Mizukami, 2004; Du, Zhang, et al., 2013; Freitas et al., 2018; Klein et al., 2016; Schüßler et al., 2011).

Se ha observado que dependiendo del tipo de catión extra-red intercambiado en los canales de las zeolitas se pueden modificar las propiedades químicas y el rendimiento catalítico de estos materiales (Norby et al., 1998; Ramsahye & Bell, 2005). Por otro lado, dichas propiedades catalíticas también están influenciadas por factores como la naturaleza química de los cationes intercambiados, el contenido de aluminio en la red de la zeolita, la morfología del entramado micro- y mesoporoso, la localización, distribución y accesibilidad de estos sitios activos, y las condiciones de activación de estos sólidos (Y. Chu et al., 2011; Geraldo Nery et al., 2000; Zhao et al., 2002). Uno de los objetivos principales del estudio y síntesis de materiales es poder predecir su actividad y la influencia de dichos cationes en reacciones o aplicaciones específicas (Chatterjee & Mizukami, 2004).

La resonancia magnética nuclear de estado sólido es una técnica espectroscópica poderosa para la caracterización de este tipo de materiales; el uso de esta técnica ha crecido con los avances tecnológicos para generar altos campos magnéticos y el desarrollo de secuencias de pulsos avanzadas que permiten la observación de un amplio grupo de núcleos sensibles a la técnica, incluidos aquellos que forman parte de la red atómica de las zeolitas, cationes introducidos mediante intercambio iónico y de moléculas sonda adsorbidas en los canales de las zeolitas para estudios de acidez e interacciones anfitrión-huésped (Dhiman et al., 2018; H. Kao & Grey, 1996; Sandoval Díaz et al., 2015; Yu & Tian, 2014).

El presente trabajo tuvo como finalidad estudiar el confinamiento de cationes extra-red en diferentes tipos de zeolitas mediante resonancia magnética nuclear de estado sólido. Los resultados obtenidos fueron comparados mediante el análisis del patrón de polvo obtenido mediante difracción de rayos X (DRX) y datos reportados en la literatura.

Adicionalmente, este estudio permitió establecer una correlación entre el catión introducido vía intercambio iónico en la zeolita, su estructura y grado de hidratación de estas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Implementar técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido para el análisis de localización y distribución de cationes extra-red en diferentes tipos de zeolitas.

1.2 Objetivos Específicos

Optimizar secuencias de pulsos y parámetros instrumentales para la medición de núcleos cuadrupolares mediante RMN de estado sólido.

Analizar las constantes de acoplamiento cuadrupolar vía experimentos triple-quantum (RMN 3QMAS) de estado sólido.

Estudiar la distribución de cationes extra-red en diferentes tipos de zeolitas mediante RMN de estado sólido.

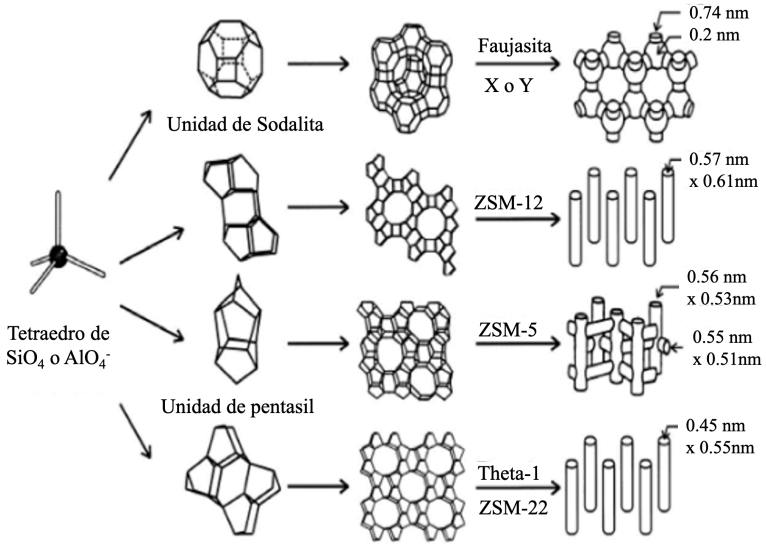
2. Marco Teórico

2.1 Zeolitas – Estructura y composición química

Las zeolitas, por definición, son aluminosilicatos cristalinos construidos mediante una estructura aniónica rígida dando lugar a poros o cavidades de escala molecular entre 0.5 – 1.2 nm (Chester & Derouane, 2010; Mafra et al., 2012). La estructura de una zeolita puede describirse como una red regular en tres dimensiones construida a partir de tetraedros (TO_4) llamados bloques de construcción primarios (PBU) unidos entre sí (*ver Figura 1*), donde T representa los átomos centrales de silicio y aluminio (SiO_4 y AlO_4^-), el ángulo de enlace formado entre el átomo central y los átomos de oxígeno en esta unidad es cercano al de una hibridación tetraédrica (~ 109°) y la distancia de enlace entre el átomo central y el oxígeno (T-O) depende principalmente del átomo T (S. Li et al., 2015; Sandoval Díaz et al., 2015).

Figura 1

Formación de la estructura de zeolitas a partir de unidades TO_4

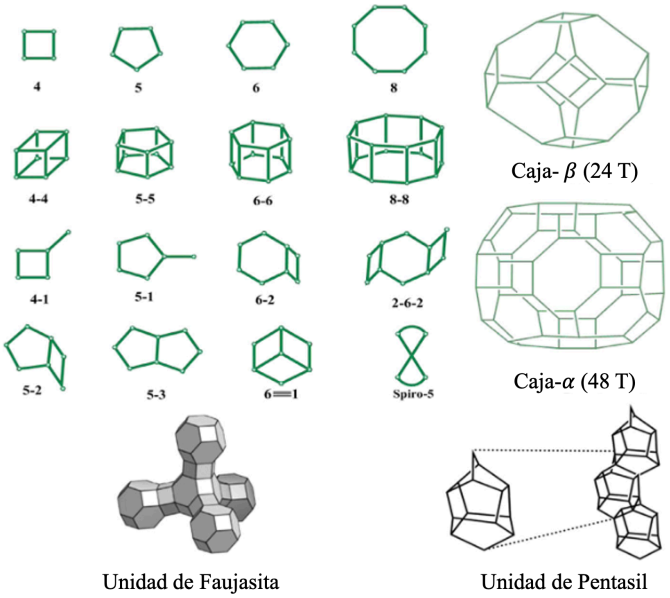


Nota. Adaptado de (Sakthivel & Singh, 2015).

La extensión o unión de las unidades primarias se denominan bloques de construcción secundarios (SBU), en estas unidades el ángulo de enlace entre tetraedros (T-O-T) puede variar de 125° a 180° y consisten en anillos únicos o dobles de *n*-miembros (*n*-MR) (Bert F. Sels & Leonid M. Kustov, 2016). Los anillos comúnmente contienen entre cuatro y doce miembros (*4*-MR y *12*-MR, respectivamente), aunque existen reportes de materiales formados a partir de *14*-MR hasta *20*-MR (*ver Figura 2*) (Bello Jurado, 2018; Chester & Derouane, 2010; Sandoval Díaz et al., 2015). La flexibilidad de los enlaces T-O-T de las SBU permiten la formación de la amplia variedad de redes 3D de las zeolitas (Bert F. Sels & Leonid M. Kustov, 2016).

Figura 2

Bloques de construcción secundarios y subunidades estructurales de zeolitas



Nota. Tomado de (Sakthivel & Singh, 2015).

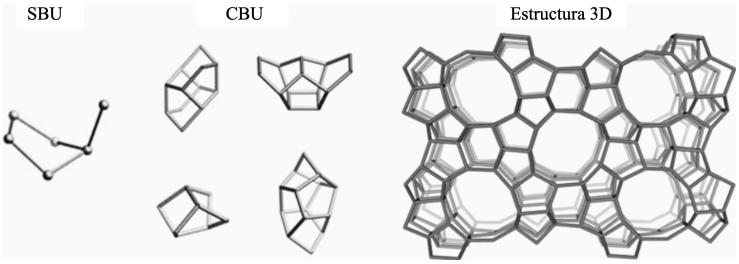
Por último, la amplia variedad de redes y topología de poros de las zeolitas se debe a la unión de las unidades SBU para formar unidades poliédricas (cajas o cadenas) más complejas, denominadas unidades de construcción compuestas (CBU). Estas unidades son las que se encuentran frecuentemente en las zeolitas y se utilizan para describir una relación o característica típica de cada una de ellas. La combinación de CBU's es la que finalmente construye los canales o cavidades de cualquier zeolita (Mafra et al., 2012). Un canal es un poro que se extiende a través del espacio con una apertura mínima de *n*-MR. La geometría y morfología de los poros presentes en este tipo de materiales son un aspecto crítico en su actividad catalítica ya que marca la accesibilidad, tamaño (diámetro cinético, d_c) y velocidad de difusión de moléculas reactantes o de interés dentro de los canales del material (Busca, 2017; Freitas et al., 2018; Zhu et al., 2007).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica los materiales con una estructura porosa en función del tamaño o diámetro de poro (d) en tres tipos: microporosos (d < 2 nm), mesoporosos (2 nm < d < 50 nm) y macroporosos (d > 50 nm) (Sakthivel & Singh, 2015). Por otro lado, los poros de las zeolitas también pueden clasificarse en base a los *n*-MR que forman su estructura; zeolitas que contienen *8*-, *10*- y *12*-MR se conocen como poros pequeños, medianos y grandes, respectivamente. Las zeolitas que contienen poros pequeños permiten la adsorción y difusión de n-parafinas, mientras que las que poseen poros grandes permiten la adsorción de parafinas altamente ramificadas. Por último, aquellas que contienen un tamaño de poro mediano permiten la adsorción de algunas parafinas ramificadas pero que no tienen un alto número de ramificaciones (Chester & Derouane, 2010).

En una gran variedad de zeolitas los canales formados a partir de CBU's se intersecan formando sistemas de poros que se expanden en 2 y 3 dimensiones (*ver Figura 3*).

Figura 3

SBU y CBU's de zeolitas tipo MFI



Nota. Adaptado de (Mafra et al., 2012).

Conceptualmente, las redes de las zeolitas se consideran como redes totalmente silicatadas, compuestas únicamente por tetraedros SiO_4 (Steciuk et al., 2021). La composición elemental de las zeolitas es regulada por la introducción de heteroátomos (B,

Ti, Al, Cr, Ge, Fe, Co, Ga, entre otros) tanto en la red como extra-red (Kalogeras & Vassilikou-Dova, 1996; S. Li et al., 2007). El proceso de sustitución de átomos de silicio de la red por otro heteroátomo se denomina ‘‘sustitución isomórfica’’, esta incorporación de heteroátomos a la red de la zeolita está controlada por factores como temperatura, velocidad de formación mineralógica, presión, acidez/alcalinidad (pH) de la solución de la reacción, tiempo de reacción, el radio iónico del átomo incorporado, debido a que debe ser idéntico al del átomo saliente (silicio), entre otras (Rakov, 2006; Reddy Marthala et al., 2007). La sustitución isomórfica de átomos de silicio Si^{4+} en la red del sólido por átomos de aluminio Al^{3+} (u otros de valencia +3) crea una carga negativa en la red que debe ser compensada mediante cationes (orgánicos o inorgánicos), los cuales se ubican dentro de la estructura microporosa de la zeolita (Dědeček et al., 2012).

Por otro lado, las zeolitas también pueden adsorber moléculas neutras dentro de los poros bajo condiciones ambiente, el ejemplo más común es la adsorción de agua dentro de los canales y cavidades, ya que este tipo de materiales son hidrofílicos (Castillo et al., 2013; Krylova et al., 2018). La fórmula simplificada de una zeolita se describe por medio de la siguiente expresión:

$$M_{x/n}^{n+} Al_x Si_{1-x} O_2 \cdot yX \quad (1)$$

Donde ‘‘x’’ varía entre 0 y 0.5, M^{n+} representan los cationes extra-red y X las moléculas neutras que pueden estar presentes dentro de los canales de la zeolita (Mafra et al., 2012). Como regla general, en las zeolitas la presencia de pares homólogos de aluminio tetraédricos unidos entre sí (Al^{IV}-O-Al^{IV}) está prohibida, esto se conoce como la ‘‘evitación de aluminio’’ o regla de Löwenstein, la cual restringe el valor de la relación silicio aluminio de la red de cualquier zeolita (Si/Al = 1); adicionalmente, esta expresión permite representar

la cantidad de aluminio presente en la red (Fletcher et al., 2017; Rakov, 2006). Dependiendo de la proporción de tetraedros de silicio y aluminio que componen la zeolita, el tamaño y la accesibilidad del poro varían de una zeolita a otra dentro de una misma familia (Sakthivel & Singh, 2015).

Las zeolitas, al ser cristalinas, pueden también describirse mediante una celda unidad (CU); esta se define como la unidad o bloque mínimo de construcción que se repite espacialmente para construir toda la estructura tridimensional de las zeolitas. Esta celda unidad se define por parámetros de red, que son los ejes de la celda (*a, b, c*) y los ángulos que se forman entre ellos (α, β, γ) (Ladd & Palmer, 2013). Según la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), existen alrededor de 265 tipos de estructuras de zeolitas reconocidas (Baerlocher & McCusker, 2023). Cada una de las estructuras y materiales relacionados, reconocidos por la IZA y según las recomendaciones de la IUPAC, se les asigna un código de tres letras mayúsculas; esta nomenclatura solo hace referencia al tipo de red y a la topología del material, independiente de su composición química, por lo que estos códigos mnemotécnicos no deben confundirse ni igualarse con otros materiales o fórmulas químicas reales (McCusker et al., 2001).

2.1.1 Zeolita tipo FAU

La zeolita tipo faujasita (FAU) es la zeolita más utilizada en la industria de refinación de crudos como catalizador en las torres de craqueo catalítico fluidizado (FCC) (Hiyoshi et al., 2021). Se caracteriza por cristalizar en un sistema cúbico (a = 24.3 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$) descrito por el grupo espacial *Fd-3m* y posee una densidad de red de 12.7 T/1000 $Å^3$ (Baerlocher et al., 2007). La composición química de la red de la zeolita está descrita mediante la siguiente fórmula química:

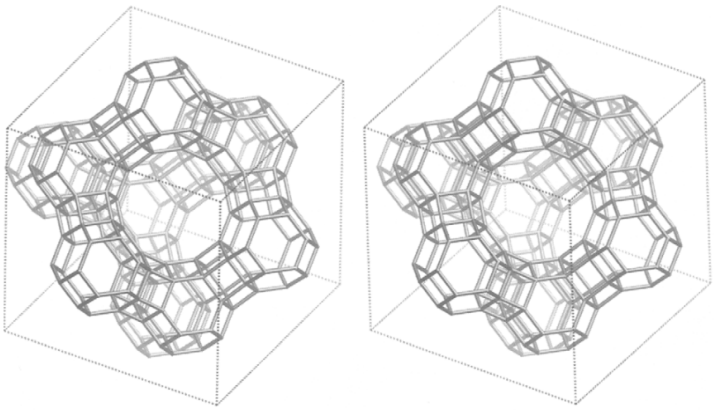
$$|(Ca, MgNa_2)_{29}(H_2O)_{240}|\ [Al_{58}Si_{134}O_{384}]\text{-}\mathbf{FAU} \quad (2)$$

Esta composición química puede variar ya que este tipo de zeolitas son sintetizadas en un amplio espectro de valores de relación silicio-aluminio (Baur, 1964). Las zeolitas Y (tipo FAU) con Si/Al > 3 se les conoce como ‘‘high-silica’’ (bajo contenido de aluminio en la red), mientras que ‘‘Al-rich’’ (alto contenido de aluminio en la red) corresponde a Si/Al < 3 pero > 1.5, ya que este es el límite entre la zeolita Y y X (J. Li et al., 2022). Por otro lado, existe una clase de zeolita Y desaluminizada conocida como ultra estable Y (USY), consiste en una zeolita Y sometida a un tratamiento hidrotérmico con vapor de agua para remover aluminio de la red e incrementar su relación Si/Al, la razón de realizar este procedimiento es debido a que crea canales que facilitan la accesibilidad de macromoléculas, estudios demuestran que este tipo de zeolita pose una mayor estabilidad hidrotérmica y un mayor rendimiento catalítico en unidades de craqueo de crudos pesados en las unidades de FCC (B. Xu et al., 2007).

En general, la estructura de las FAU está compuesta por unidades de sodalita (sod), que son poliedros formados por anillos de *4*- y *6*-MR construidos a partir de los tetraedros de silicio y aluminio. Estas estructuras se disponen tetraédricamente a través de prismas hexagonales o anillos de *6*-MR (D6R) para formar la supercaja (sc) (*ver Figura 4*) (Qiu et al., 2017; Zhu et al., 2007). La expansión en las 3 dimensiones de esta estructura da lugar a la formación de 3 poros ortogonales de 7.4 x 7.4 Å, es decir, una apertura o diámetro de poro de 7.4 Å (Baerlocher et al., 2007; Fyfe et al., 1983).

Figura 4

Estructura cristalina de zeolitas tipo FAU



Nota. Tomado de (Baerlocher et al., 2007).

2.1.2 Zeolita tipo MOR

Históricamente las zeolitas tipo mordenita (MOR) se han utilizado en reacciones de desproporción de tolueno y su transalquilación para la producción de xilenos, un precursor crucial en la producción de plásticos o polímeros de interés industrial (Chen et al., 2003). Este tipo de estructura cristaliza en un sistema ortorrómbico (a = 18.3 Å, b = 20.5 Å, c = 7.5 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$) descrito mediante el grupo espacial *Cmcm* y una densidad de red de 17.2 T/1000 Å^3 (Baerlocher et al., 2007); su composición química se describe mediante la siguiente fórmula química:

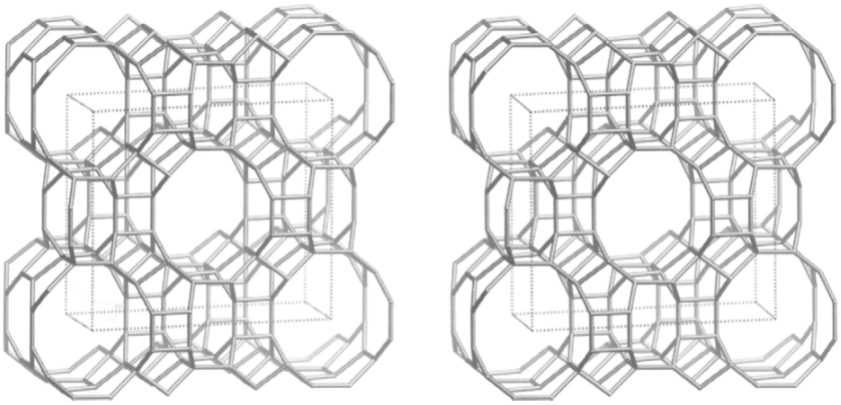
$$|Na_8(H_2O)_{24}|\ [Al_8Si_{40}O_{96}]\text{-}\mathbf{MOR} \quad (3)$$

La red de este tipo de zeolitas consta de 2 canales principales paralelos construidos por anillos de *12*-MR (MC) con una apertura de 7.0 x 6.5 Å y otro de *8*-MR (SC) con una apertura de 2.6 x 5.7 Å, estos dos canales se conectan entre sí mediante bolsillos laterales de *8*-MR (SP) perpendiculares a MC y con una apertura de 4.8 x 3.4 Å (*ver Figura 5*) (Chibani, Chebbi, Lebègue, Cantrel, et al., 2016; Gong et al., 2021). El límite inferior de la relación

Si/Al para las mordenitas es 5 debido a que es el límite de incorporación de átomos de aluminio a la red para este tipo de zeolitas y existen reportes de zeolitas tipo MOR sintetizadas con relaciones elevadas de Si/Al de 11, 23 y 47 (Chibani, Chebbi, Lebègue, Bucko, et al., 2016; Dědeček et al., 2012).

Figura 5

Estructura cristalina de zeolitas tipo MOR



Nota. Tomado de (Baerlocher et al., 2007).

2.1.3 Zeolita tipo MFI

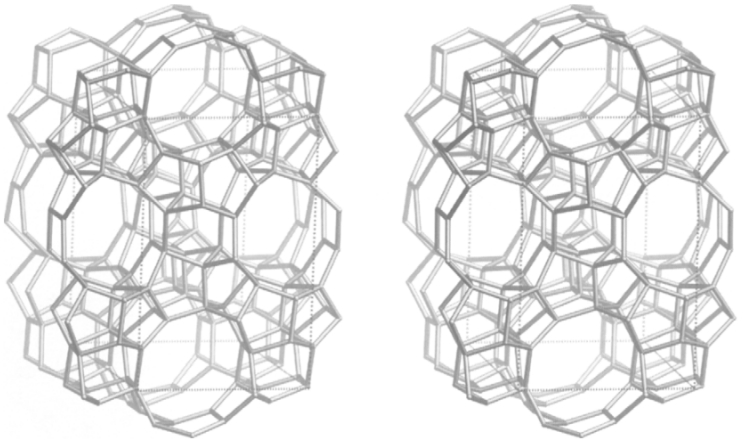
Las zeolitas con estructura tipo MFI (ej. ZSM-5) han sido ampliamente utilizadas en la industria petroquímica y síntesis orgánica, en reacciones de craqueo catalítico y de alquilación e isomerización de hidrocarburos debido a su alta selectividad y estabilidad hidrotérmica (Seo et al., 2013; Whiting et al., 2014). El sistema cristalino de este tipo de estructura es ortorrómbico (a = 20.1 Å, b = 19.7 Å, c = 13.1 Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$), descrito por el grupo espacial *Pnma* y posee una densidad de red de 17.9 T/1000 Å^3; su composición química se describe mediante la siguiente fórmula:

$$|Na_n(H_2O)_{16}|\ [Al_nSi_{96-n}O_{192}]\text{-}\mathbf{MFI;}\ \textit{(n < 27)} \qquad (4)$$

La estructura de este tipo de zeolitas está construida por cajas de *4*-, *5*- y *6*-MR resultando en dos poros elípticos (de *10*-MR de apertura) de dimensiones 5.5 x 5.1 Å y 5.6 x 5.3 Å (*ver Figura 6*) (Baerlocher et al., 2007). Para zeolitas ZSM-5 (MFI) denominadas ‘‘high-silica’’ la relación Si/Al toma valores mayores a 20 y para las ‘‘Al-rich’’ menores a 15 (J. Li et al., 2022); existen zeolitas sintetizadas en estructura tipo MFI utilizadas como membranas con relación Si/Al desde 600 a infinito (totalmente silicatadas) (Noack et al., 2005).

Figura 6

Estructura cristalina de zeolitas tipo MFI



Nota. Tomado de (Baerlocher et al., 2007).

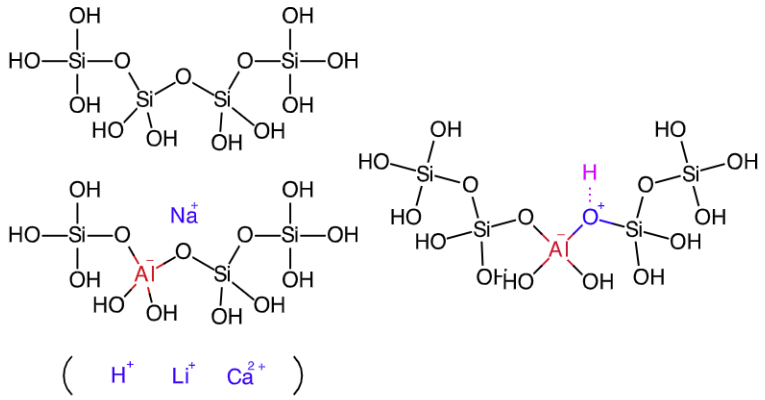
2.1.5 Intercambio iónico en zeolitas

El intercambio iónico en zeolitas es una propiedad intrínseca de estos sólidos, por lo que da lugar a una amplia gama de estudios sobre las aplicaciones a nivel industrial de este tipo de materiales o su uso como medio para adaptar la estructura de las zeolitas y sus propiedades catalíticas (Townsend & Coker, 2001). Esta característica de las zeolitas se atribuye a la sustitución isomórfica del catión tetravalente (Si^{4+}) que construye la red por un

catión de menor valencia (comúnmente Al^{3+}), lo cual crea una carga neta negativa en la estructura de la zeolita (*ver Figura 7*) la cual se neutraliza debido a la presencia de cationes ubicados en los canales de la zeolita (Frising & Leflaive, 2008; Hutson et al., 2000). Estos cationes, denominados ‘‘cationes extra-red’’, juegan un rol importante en la determinación de las propiedades y rendimiento catalítico de las zeolitas en la industria dependiendo de su química, concentración, distribución y localización (Lee et al., 2002; Schüßler et al., 2011).

Figura 7

Esquema reducido de la estructura de un zeolita



Nota. Tomado de (Sandoval Díaz et al., 2015).

Debido a que la carga positiva de estos cationes contrarresta la carga negativa generada en las posiciones T de la red ocupada por átomos de aluminio (aislados o pareados), la localización (posición cristalográfica) y distribución (distancia entre átomos de Al y posición en los *n*-MR) de estos átomos son los factores críticos que más influyen en la tasa de intercambio o capacidad iónica en zeolitas (Klein et al., 2016). El bajo contenido de aluminio (sustituido isomórficamente) en zeolitas ‘‘high-silica’’ o desaluminizadas da lugar a múltiples arreglos de los átomos de Al, por lo que el intercambio de zeolitas con cationes monovalentes puede balancear la carga de un átomo de aluminio aislado, mientras que el

intercambio con cationes multivalentes requiere la presencia de átomos (pares o más) de aluminio en la red muy cercanos entre sí (Borfecchia et al., 2018; Fletcher et al., 2017). Esto implica que conocer la posición y distribución de átomos de aluminio en la red es de vital importancia para inferir las propiedades catalíticas de zeolitas intercambiadas con cationes metálicos.

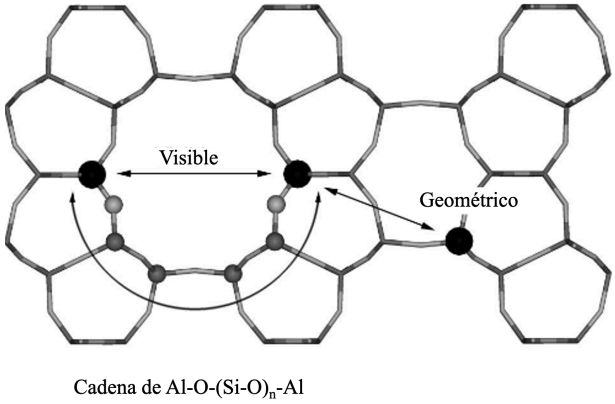
La localización de átomos de aluminio en la red de las zeolitas hace alusión a la posición del átomo en sitios T (posiciones T) individuales en la red (Dědeček et al., 2012). Esta posición de los átomos de Al en la red es el parámetro básico que describe o, a partir de este, se deriva la distribución de Al en la estructura de este tipo de materiales, ya que estudios demuestran que la distribución de estos átomos en la estructura de la zeolita está relacionada con las propiedades termodinámicas y cinéticas de cristalización del sólido, por lo que una distribución de Al en sitios T es más estable energéticamente que una distribución aleatoria en la red (S. Wang et al., 2019). Los parámetros que describen la posición de átomos de aluminio son dos: su posición en anillos individuales de la red y localización en el sistema de poros; ambos factores son claves en el estudio de distribución de protones (zeolitas ácidas), localización y coordinación de cationes metálicos (zeolitas intercambiadas), accesibilidad de cationes para equilibrar la carga e interacciones con moléculas reactantes (Dědeček et al., 2012; Palčić & Valtchev, 2020; Sastre et al., 2002).

Por otro lado, la distribución de átomos de aluminio en la red en las posiciones T está relacionada únicamente con la regla de Loewenstein (*mencionada en la sección 1.1*), dando lugar a infinitos arreglos permitidos de aluminio del tipo Al-O-(Si-O)$_n$-Al que forman las redes de zeolitas con alto contenido de silicio en la red, donde $n > 3$; los átomos de aluminio separados a esta distancia se les denomina ‘‘aislados’’, ya que esta distancia es lo

suficientemente larga como para que la interacción de carga local entre estos dos átomos no pueda ser balanceada por un solo catión divalente (*ver Figura 8 y 9*). Existe una excepción a estos arreglos, donde los átomos de Al separados pueden estar ubicados en el mismo canal e interactuar entre sí para balancear su carga con un único catión divalente denominados ‘‘visibles’’ y en poros diferentes, pero con la misma característica, llamados ‘‘geométricos’’ (*ver Figura 8*) (Fletcher et al., 2017; Klein et al., 2015; Rakov, 2006).

Figura 8

Geometría de átomos de aluminio presentes en la red en diferentes arreglos

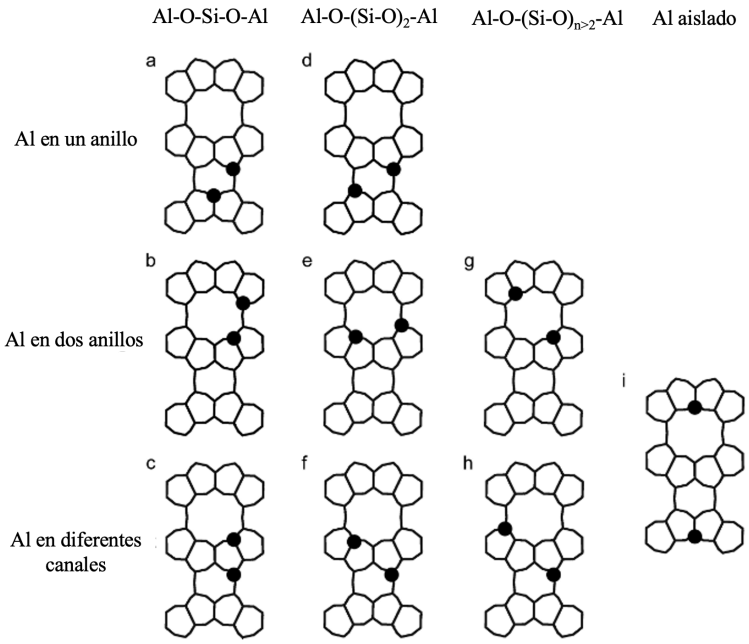


Nota. Adaptado de (Dědeček et al., 2012).

Los átomos de aluminio próximos en un mismo anillo de *n*-MR se representan mediante la expresión Al-O-(Si-O)$_{1,2}$-Al y para átomos de Al próximos en anillos diferentes Al-O-(Si-O)$_{1,2,3}$-Al (*ver Figura 9*); ambas expresiones representan posiciones espaciales cercanas, donde la distancia internuclear entre los átomos de aluminio permite que las cargas locales en cada uno de ellos cooperen y por ende que cationes divalentes balanceen la carga negativa (Dědeček et al., 2012).

Figura 9

Estructuras posibles de distribución de átomos de aluminio en la red de una zeolita



Nota. Adaptado de (Dědeček et al., 2012).

Por último, para zeolitas ‘‘Al-rich’’ la secuencia que expresa la cercanía entre átomos de aluminio próximos es Al-O-Si-O-Al, normalmente la probabilidad de encontrar esta secuencia en zeolitas desaluminizadas es muy baja pero no nula, demostrando que la distribución de átomos de aluminio en zeolitas también puede ser aleatoria y dependiente de la relación Si/Al y/o parámetros de síntesis (Janda & Bell, 2013; S. Li et al., 2020).

2.2 Resonancia magnética nuclear de estado sólido – Conceptos y Técnica

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear en sus primeros años se utilizó para medir los momentos magnéticos de los isótopos en la tabla periódica, hasta el descubrimiento de los desplazamientos químicos en los años cincuenta, cuando se convirtió en una valiosa técnica para el estudio de estructuras moleculares (Claridge, 2009). A diferencia de la RMN de estado líquido, donde se obtienen señales bien resueltas y estrechas;

en fase sólida, como cristales, polvos cristalinos, geles, polímeros, etc., las señales son mucho más anchas debido a diversas interacciones nucleares que no son promediadas durante la adquisición de la FID, lo que hace mucho más difícil el análisis e interpretación de los espectros resultantes (Chester & Derouane, 2010). Alrededor de los años 80, el auge en la investigación de propiedades fisicoquímicas de sólidos amorfos y cristalinos utilizando RMN, en conjunto con los avances tecnológicos en el desarrollo de equipos más potentes y nuevas metodologías de adquisición, permitieron establecer una relación experimental entre el espectro de RMN y la estructura de materiales, creando una ‘‘huella dactilar’’ o base de datos a partir de la información de RMN para cada núcleo sensible a la técnica (Mackenze & Smith, 2002). Es debido a la capacidad de la RMN para diferenciar los diversos ambientes locales de los núcleos resonantes, que es una herramienta indispensable en la caracterización de ambientes químicos presentes en las estructuras moleculares, especies extra-red, sitios activos y complejos de adsorbatos en zeolitas con gran eficacia (Zheng et al., 2014, 2018).

2.2.1 Principios

Algunos núcleos poseen una propiedad cuantizada denominada espín nuclear; los núcleos con número atómico (Z) y másico (A) par (ej. ^{12}C, ^{16}O) no poseen espín nuclear y, por lo tanto, no son visibles en espectroscopia de RMN. El momento angular de un núcleo es una función de su número cuántico de espín (I), que puede tener valores enteros o semienternos. Cuando un núcleo con estas características (espín nuclear y momento angular) se dispone en un campo magnético de alta intensidad, los niveles de energía entre los diversos estados de espín (m) se diferencian entre sí, ya que, en ausencia de este campo magnético, la energía de los diferentes estados de espín es idéntica (interacción de Zeeman). Las diferencias entre los niveles de energía del núcleo son pequeñas en comparación con las de los estados

electrónicos de otras espectroscopias que involucran electrones, y las transiciones solo son posibles entre niveles de energía adyacentes, con la absorción de radiación electromagnética en el rango de radiofrecuencia (RF). Los núcleos en diferentes entornos estructurales en un sólido pueden experimentar campos magnéticos ligeramente diferentes porque están apantallados por la densidad electrónica local y, en consecuencia, absorben radiación de una frecuencia ligeramente diferente. Dado que las frecuencias absolutas de RMN son difíciles de medir con suficiente precisión, las frecuencias de resonancia normalmente se reportan como corrimientos químicos (δ) en relación con un compuesto utilizado como estándar externo. A menos que el núcleo se encuentre en un entorno muy simétrico, experimenta un apantallamiento químico anisotrópico que se reflejará en su valor de corrimiento químico. El parámetro más útil para la comparación de diferentes ambientes químicos es el corrimiento químico isotrópico (δ_{iso}) (Mackenzie & Smith, 2002; Skoog et al., 2013).

2.2.2 Interacciones

Las interacciones presentes en el núcleo en una muestra sólida se pueden expresar mediante el Hamiltoniano total ($\hat{H}_T$), que es la suma de todos los efectos que pueden afectar o experimentar el núcleo durante un experimento de RMN, y se expresa de la forma:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{int} + \hat{H}_{ext} \quad (6)$$

Donde, $\hat{H}_{ext}$ corresponde a las interacciones externas y $\hat{H}_{int}$ a las internas. Las interacciones externas se resumen en la expresión:

$$\hat{H}_{ext} = \hat{H}_z + \hat{H}_{RF} \quad (7)$$

Donde, H_Z corresponde a la interacción Zeeman debido al efecto del campo magnético externo y H_{RF} al efecto de los campos de radiofrecuencia sobre los núcleos,

causado por los pulsos de RF durante el periodo de excitación o perturbación del sistema. Por otro lado, la información a escala atómica sobre el ambiente químico del núcleo está contenida dentro del Hamiltoniano interno, resumido en la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_{CSA} + \hat{H}_Q + \hat{H}_P \quad (8)$$

Donde, la interacción o acoplamiento escalar "$\hat{H}_J$", representa cómo un espín afecta a otro a través de los electrones presentes en los enlaces químicos, esta interacción es la menos importante en sólidos debido a que su efecto en la señal es muy pequeño para ser resuelto mediante secuencias de pulso estándar. La interacción dipolar "$\hat{H}_D$", es la interacción entre los campos eléctricos oscilantes presentes en dos o más núcleos y se transmite a través del espacio, por lo que no está mediada a través de la conectividad o enlaces de la estructura química; la fuerza de esta interacción está dada en función de las distancias interatómicas (r) y las constantes giromagnéticas (γ) de los núcleos que la experimentan, relacionadas mediante la constante de acoplamiento dipolar (D). El apantallamiento químico anisotrópico "$\hat{H}_{CSA}$" debido a la distribución orientacional de los tensores magnéticos, produce un ensanchamiento de la señal que se puede eliminar mediante la rotación al ángulo mágico (MAS). La interacción cuadrupolar "$\hat{H}_Q$" presente en núcleos atómicos con $I > 1/2$, los cuales se caracterizan por no poseer una simetría esférica que genera una distribución asimétrica de la carga nuclear, creando un gradiente de campo eléctrico local (EFG). Por último, la interacción paramagnética "$\hat{H}_P$", se presenta en algunos materiales debido a la presencia de electrones desapareados o una separación electrónica, de los electrones de valencia, debido a una pequeña diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO, produciendo largos corrimientos y un gran ensanchamiento en las señales de RMN. Cada una de estas interacciones contiene información estructural y existen métodos o secuencias de

pulso implementadas en la exploración de cada una de estas en arreglos atómicos o moleculares (Chan, 2012; Chester & Derouane, 2010; Mackenzie & Smith, 2002; Mafra et al., 2012).

2.2.3 Técnicas de RMN de estado sólido

A través de los años el desarrollo de nuevas técnicas y aplicaciones de la RMN de estado sólido ha permitido estudiar las diferentes propiedades de los materiales (ej. polímeros, catalizadores, semiconductores, entre otros) (Chester & Derouane, 2010; Mackenzie & Smith, 2002). El objetivo de los experimentos llevados a cabo en RMN es determinar el cambio de poblaciones de los niveles energéticos del núcleo en diferentes ambientes químicos; básicamente, un experimento RMN consiste en tres partes: la preparación del sistema de espines en un campo magnético externo, su perturbación mediante la aplicación de un pulso de radiofrecuencia y la detección del fenómeno de resonancia. Existen diferentes métodos uni- y multidimensionales que proveen información sobre la conectividad de la red de la zeolita a través de núcleos sensibles a la técnica en condiciones cuantitativas o cualitativas, mejorando la resolución espectral y evitando ambigüedades en la asignación de señales en los patrones de polvo de estos materiales (Chan, 2012).

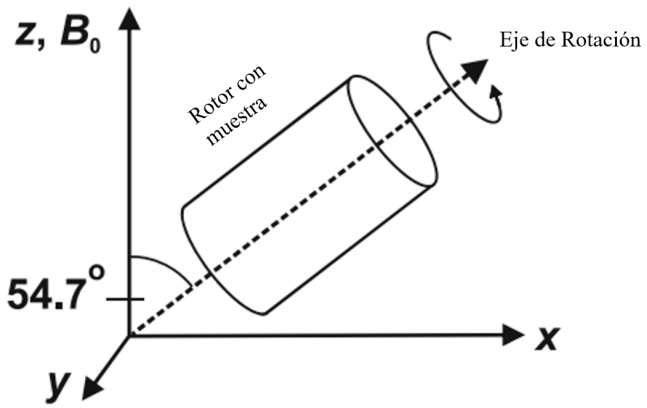
2.2.3.1 Giro al ángulo mágico.

Las señales en un espectro RMN de un sólido medido en estático están gobernadas por el corrimiento químico anisotrópico, acoplamiento dipolar e interacciones cuadrupolares, por lo que el ancho de la señal es proporcional a la suma de todas estas interacciones (Berger & Braun, 2004). El giro de ángulo mágico o magic angle spinning (MAS) es la técnica más importante en la RMN de sólidos debido a que promedia las interacciones presentes en este tipo de muestras, lo que disminuye el ensanchamiento de la señal de resonancia en el espectro

(Andrew & Jasinski, 1971; Mackenzie & Smith, 2002). El MAS fue introducido por Andrew E., en 1958 midiendo el espectro RMN de sodio-23 a diferentes velocidades de giro de un monocristal de cloruro de sodio (NaCl), demostrando que al girar el sólido bajo estas condiciones se obtienen espectros bien resueltos en términos del ancho de la señal (más estrecha) (Andrew et al., 1958). Esta técnica consiste en girar la muestra rápidamente (> 5 kHz) alrededor del eje longitudinal que corta el rotor de geometría cilíndrica formando un ángulo de 54.7° respecto a la orientación de las líneas del campo magnético externo del equipo (*ver Figura 10*) (Chester & Derouane, 2010).

Figura 10

Representación gráfica de la técnica MAS



Nota. Adaptado de (Chester & Derouane, 2010).

Dicho estrechamiento de la señal de resonancia se debe al promediado en el tiempo del Hamiltoniano que contiene las interacciones dipolares y anisotrópicas ($\hat{H}_{int,}$ *mencionado en la sección 1.1.2*), ya que estas interacciones contienen un término geométrico ($3\cos^2\theta - 1$) que se hace cero cuando $\theta = 54.7°$. Por lo tanto, siempre que la velocidad de giro sea lo suficientemente rápida, esta técnica promedia la anisotropía asociada con cualquier interacción que provoque un cambio en la energía de las funciones de espín de Zeeman, como

la anisotropía de corrimiento químico y el acoplamiento dipolar; por otro lado, aquellas interacciones cuadrupolares donde hay transiciones satélites, también se promedian a cero ($\hat{H} \rightarrow 0$) y las transiciones centrales serán las únicas que repercutirán en el ensanchamiento de la señal (Duer, M. J., 2008).

2.2.3.2 Polarización Cruzada.

La polarización cruzada o cross polarization (CP) es uno de los experimentos más importantes en la RMN de estado sólido, utilizada principalmente para la adquisición de espectros de espines diluidos (poca abundancia natural) como carbono-13, bajo condiciones estáticas y de MAS. Observar espines diluidos mediante RMN acarrea ciertos problemas como: una relación señal/ruido muy baja debido a la baja abundancia del núcleo y, debido a que los tiempos de relajación de este tipo de núcleos son normalmente largos, los tiempos entre pulsos llega a ser del orden de minutos, adicionalmente, para reducir el ruido en el espectro se necesitan varios cientos de scans lo que conlleva a que la adquisición de estos espectros tarde mucho tiempo en acumularse (Duer, M. J., 2008). Esta técnica incrementa la sensibilidad del espín no abundante por medio de la transferencia de polarización del espín abundante (*I*) hacía el espín diluido (*S*) mediante el acoplamiento dipolar entre los dos espines (Chester & Deuroane, 2010). Los experimentos CP inician con un pulso en el canal del espín abundante (*I*), seguido de un pulso de contacto que permite la transferencia de polarización del sistema de espines *I* a los espines acoplados vía dipolar *S* y finalmente un pulso de desacoplamiento del canal del espín *I* durante la adquisición del espectro de RMN del núcleo con espín *S;* este experimento conduce a un aumento de la intensidad de la señal de RMN de los espines *S* en el espectro, si y solo si, los espines *I* tienen una constante giromagnética o

una concentración mayor que los espines *S* y el acoplamiento dipolar entre el sistema de espines es efectivo (Gopinath & Veglia, 2013; Hartmann & Hahn, 1962; Liang et al., 2020).

2.2.3.3 MQMAS.

En 1995, Frydman y Harword introdujeron la técnica de RMN bidimensional ‘‘multiple-quantum magic angle spinning’’ o MQMAS, para la adquisición de espectros de alta resolución de núcleos cuadrupolares bajo MAS (Medek et al., 1995). El experimento MQMAS separa las interacciones anisotrópicas de las interacciones isotrópicas. En la RMN de núcleos cuadrupolares, el ensanchamiento anisotrópico de la transición central (CT; +1/2 → –1/2), y las transiciones multi-cuánticas (MQ), es atribuido a la interacción cuadrupolar de segundo orden y solo pueden ser promediadas parcialmente por MAS. Sin embargo, las transiciones satélites (ST; ej. ±3/2 → ±1/2, para un núcleo con I = 3/2) se ensanchan mediante la interacción cuadrupolar de primer orden, que es varios órdenes de magnitud mayor que la de segundo orden. Bajo MAS, se puede promediar la interacción de primer orden de las transiciones ST, pero debido a que la velocidad de giro no puede ser igual de rápida en comparación con el ensanchamiento de primer orden (orden de MHz), queda una gran variedad de spinning side bands (SSB) o bandas laterales. El ensanchamiento de segundo orden de la transición CT solo puede reducirse en un factor de 4 bajo MAS, por lo que la señal obtenida aún refleja este ensanchamiento de segundo orden, que puede ser del orden de kHz. Por lo tanto, es probable que las señales de resonancia de núcleos en diferentes ambientes químicos no se resuelvan en un espectro 1D (Chester & Derouane, 2010; Mackenze & Smith, 2002; J. Xu et al., 2019).

El experimento 2D MQMAS aprovecha el hecho de que el ensanchamiento de segundo orden de las transiciones MQ está relacionado con el ensanchamiento de segundo

orden del CT en una proporción sencilla. Se registra un espectro 2D que correlaciona una coherencia triple-quantum (3Q; +3/2 → –3/2) que involucra las transiciones satélites y la coherencia single-quantum (1Q; +1/2 → –1/2) de la transición central. Este espectro muestra una forma de cresta para cada señal, con una pendiente dada por la relación del ensanchamiento de segundo orden de las dos transiciones. Una proyección del espectro 2D perpendicular a esta pendiente produce una de las dimensiones de un espectro netamente isotrópico, libre de ensanchamiento cuadrupolar (Chester & Derouane, 2010).

2.1.4 Caracterización estructural mediante RMN de estado sólido

La espectroscopia de RMN puede proporcionar información al detalle sobre los entornos químicos de los elementos que constituyen las estructuras en fases sólidas; esta técnica se usa en conjunto con métodos de difracción de rayos X y microscopía electrónica para obtener información del ordenamiento estructural de diversos materiales (Rieg et al., 2021; J. Xu et al., 2019). En principio, todos los átomos estructurales de aluminosilicatos pueden estudiarse mediante RMN, sin embargo, la baja abundancia natural de isótopos como ^{17}O (0.037 %) dificulta su observación por RMN (Mackenzie & Smith, 2002). Los núcleos analizados en zeolitas con mayor frecuencia son ^{1}H, ^{29}Si y ^{27}Al, así como heteroátomos introducidos por sustitución isomórfica, como ^{11}B. La geometría de coordinación y el entorno químico local de los átomos en posiciones T en la red pueden determinarse mediante experimentos de RMN unidimensionales (1D), mientras que los métodos avanzados de RMN bidimensionales (2D) permiten establecer la conectividad atómica en sólidos (H.-M. Kao & Grey, 1996; S. Li et al., 2015; Rocha et al., 2005).

2.1.4.1 RMN de silicio-29.

El silicio tiene un isótopo visible mediante RMN, el silicio-29 (^{29}Si; I = 1/2) que no presenta interacciones cuadrupolares, por lo que su señal solo se ve afectada por interacciones de tipo dipolar y anisotrópicas que se pueden promediar bajo MAS, y una baja abundancia natural (4.7 %) lo cual hace que su receptividad a la técnica sea relativamente baja, esto sumado a los largos tiempos de relajación hace que los experimentos de RMN requieran largos tiempos de adquisición (Mackenzie & Smith, 2002). Como se mencionó en la *sección 1.1*, las zeolitas se construyen a partir de tetraedros TO_4 de silicio (Q^n) en las posiciones T de la red, la incorporación de heteroátomos a la red (ej. Al o B) en la segunda esfera de coordinación de los átomos de silicio en estas posiciones las unidades SiO_4 (Q^4) pueden ser diferenciadas por cinco diferentes tipos de ambientes químicos denotados como Si(*n*T), con *n* = 0, 1, 2, 3, 4, dependiendo de la cantidad de heteroátomos alrededor (Chester & Derouane, 2010). La sustitución isomórfica de un átomo de silicio por aluminio en la posición-T, resulta en una señal y corrimiento químico característico para cada tipo de especie resultante Si(nT) en el espectro de RMN, por lo que mediante la resonancia de silicio-29 se puede calcular la relación Si/Al de la red (*ver Ecuación 9*) y cuantificar la presencia de las secuencias Al-O-$(SiO)_n$-Al en zeolitas (Dědeček et al., 2012; Klein et al., 2016; J. Xu et al., 2019).

$$n_{29_{Si}}/n_{27_{Al}} = \sum_{n=0}^{4} I_{Si(nAl)}/0.25 * \sum_{n=0}^{4} n * I_{Si(nAl)} \quad (9)$$

Donde $I_{Si(nAl)}$ es el área bajo la curva de cada una de las señales atribuidas a los ambientes químicos de las especies Si(nAl) en el esspectro RMN de estado sólido de ^{29}Si, el factor de 0.25 que corrige el conteo de átomos de Al ya que está coordinado tetraédricamente a cuatro átomos de silicio en la red y *n* que representa el número de heteroátomos, en este caso átomos de aluminio, unidos al átomos de silicio (Chester & Derouane, 2010).

Sin embargo, en las zeolitas también existen especies SiOH (silanoles), estos grupos -OH están unidos a los átomos de silicio de la esfera principal y corresponden a las unidades Q^3 de la forma Si(3OSi,1OH), Q^2 (Si(2OSi,2OH)) y Q^1 (Si(OSi,3OH)) localizadas principalmente en la superficie externa de la red o en defectos de la red, ocasionados durante la síntesis o tratamientos postsíntesis. Estas unidades tienen un corrimiento químico similar a las unidades Q^4, lo que puede limitar el uso de la RMN-^{29}Si de estado sólido para cuantificar mediante el análisis espectral las relaciones Si/Al en zeolitas desaluminizadas (Brouwer et al., 2020; Hunger, s.f.; J. Li et al., 2022).

2.1.4.2 RMN de aluminio-27.

El aluminio es uno de los metales más abundantes y en combinación con el silicio crea una amplia gama de aluminosilicatos formados naturalmente en la corteza terrestre, por lo que es un elemento importante en campos como la geología, mineralogía y metalurgia (Mackenzie & Smith, 2002). El núcleo de aluminio-27 (^{27}Al; I = 5/2) tiene una abundancia natural del 100 % y un momento cuadrupolar (Q = 146.6 mb) debido a la distribución no esférica de la carga nuclear (Chester & Derouane, 2010). La investigación de aluminio en zeolitas se enfoca en estudiar su distribución de aluminio en la red (FAl), el aluminio extra-red (EFAl) y los átomos de aluminio invisibles (normalmente Al tricoordinado), todas estas especies involucradas en sitios activos de estos catalizadores (Yi et al., 2018). El momento cuadrupolar de este núcleo causa un ensanchamiento y distorsión de las señales de resonancia isotrópicas en el espectro de RMN; bajo MAS las señales pueden estrecharse en un factor de 4, pero la interacción cuadrupolar de segundo orden no puede promediarse por completo por lo que se utilizan otros experimentos de RMN como doble rotación (DOR), giro de ángulo dinámico (DAS) y multi-quantum (MQ) con el fin de obtener espectros de aluminio bien

resueltos y determinar parámetros nucleares como corrimiento químico de la señal isotrópica, constante de acoplamiento cuadrupolar ‘‘Cq’’, parámetro de asimetría ‘‘η’’, y a partir de estos determinar el ambiente químico (localización, distribución y geometría) de los átomos de aluminio en las posiciones T no equivalentes de las zeolitas (Medek et al., 1995; J. Xu et al., 2019).

2.1.5 Caracterización de cationes extra-red mediante RMN de estado sólido

Cationes como litio, sodio y cesio representan las especies extra-red más importantes en zeolitas (Chester & Derouane, 2010). La aplicación de zeolitas intercambiadas con estos cationes como separación de nitrógeno y oxígeno, remoción de compuestos orgánicos clorados, fluorados y clorofluorados de la atmósfera, y en reacciones de isomerización, las hacen de interés en investigación debido a la relación estructura-propiedades de zeolitas catiónicas (Feuerstein & Lobo, 1998; Hunger et al., 2000; Norby et al., 1998; Touloumet et al., 2022; Zhu et al., 2007). La RMN de estado sólido es un método imprescindible para la investigación de la distribución y ambiente químico (ej. coordinación y confinamiento) de cationes como sodio y litio, ya que poseen núcleos visibles mediante esta técnica (Smith et al., 2001).

2.1.5.1 RMN de sodio-23.

El sodio es el elemento químico más abundante en muchos compuestos inorgánicos (ej. vidrios, arcillas o minerales) (Mackenzie & Smith, 2002). El sodio-23 (^{23}Na; I = 3/2) tiene una abundancia natural de 100 % y una frecuencia de resonancia similar a la del aluminio-27; debido a su alto momento cuadrupolar (Q = 104.0 mb), los espectros de cationes sodio confinados en zeolitas están dominados por patrones de ensanchamiento cuadrupolar (Chester & Derouane, 2010; Feuerstein et al., 1998). El solapamiento de señales en el

espectro de sodio-23 de cationes Na^+ ubicados en posiciones T no equivalentes de la red hace que la asignación de señales se realice de manera ambigua, lo que hace que los experimentos dependan de la fuerza del campo magnético externo o de secuencias de pulso más especializadas para obtener información detallada sobre el ambiente químico de estos cationes confinados en los canales de la zeolita (Feuerstein & Lobo, 1998; Smith et al., 2000, 2001).

2.1.5.2 RMN de litio-7.

El litio posee dos isótopos sensibles a la RMN litio-6 (^{6}Li; I = 1) y litio-7 (^{7}Li; I = 3/2), ambos son utilizados en la caracterización de distribución de sitios extra-red en zeolitas intercambiadas con este metal (ej. Li-X, Li-Y) (Frising & Leflaive, 2008; Klein et al., 2015). Los estudios principalmente se centran en la medición del isótopo ^{7}Li debido a su abundancia natural (92.5 %) comparativamente mayor a la del ^{6}Li (7.42 %), ya que favorece su receptividad (Mackenzie & Smith, 2002). La resonancia de litio-7 es útil para la determinación de la población de cationes Li^+ en sitios extra-red debido a su débil momento cuadrupolar (Q = -40.1 mb), pero en algunos casos es útil medir ^{6}Li para discriminar entre dos señales muy cercanas debido a que no posee ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden (Feuerstein et al., 1998; Feuerstein & Lobo, 1998). Por otro lado, el corrimiento químico de las señales individuales de resonancia del litio en diferentes arreglos o confinamientos dentro de la estructura de materiales microporosos es muy similar, por lo que analizar la localización de Li^+ en zeolitas con un alto número de posiciones T distinguibles en la red (zeolitas ‘‘high-silica’’) es complicado, por lo que se necesitan utilizar secuencias de pulso especializadas que permitan una mejor resolución espectral (Freude et al., 2013).

3. Metodología

3.1 Muestras

Los sólidos de estudio, resumidos en la Tabla 1, corresponden a distintos tipos de zeolitas (adquiridos de *Zeolite International, Inc.*) que pertenecen a diferentes familias y presentan propiedades estructurales y morfológicas distintas.

Tabla 1

Listado y características de cada una de las muestras de estudio

Muestras (referencia)	Características				
	Familia	Forma	SiO_2/Al_2O_3[a]	Na_2O[b]	m^2/g[c]
CBV 600	FAU	Ácida	5.2	0.20	660
CBV 10A	MOR	Sódica	13	6.5	425
CBV 2314	MFI	Amonio	23	0.05	425

Nota. [a]Relación silicio:aluminio en la red de la zeolita; [b]Porcentaje de sodio remanente en la zeolita; [c]Área superficial.

3.2 Calcinación

La zeolita en forma de amonio (CBV 2314; *ver Tabla 1*) se calcinó para obtener su forma ácida. En el proceso de calcinación se utilizaron ~2.0 g de zeolita dispuesta en un tubo de vidrio borosilicatado (de dos salidas) que posteriormente se introdujo en una mufla tubular a presión atmosférica y flujo de aire continuo. Se empleó una rampa de calentamiento a 2 °C/min de 25 °C a 500 °C y se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 1 h. Finalmente, se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se empacaron las muestras en forma ácida en viales de vidrio ámbar.

3.3 Intercambio Iónico

Se realizó el intercambio iónico con litio y sodio utilizando soluciones acuosas 1 M de nitrato de litio sintetizado a partir de carbonato de litio (Li_2CO_3; Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 %) y nitrato de sodio ($NaNO_3$; Sigma-Aldrich, > 99.5 %) preparadas en agua tipo I, respectivamente. Las muestras se intercambiaron a reflujo (~ 95 °C), bajo agitación magnética constante (80 rpm) por un periodo de 12 h y se usó una relación solución salina-zeolita de 50 mL/g. Posteriormente, la muestra se dispuso en tubos Falcon de 25 mL y se centrifugaron dos veces a 5000 rpm (revoluciones por minuto) y se removió el sobrenadante para dejar únicamente el sólido remanente en el fondo del tubo (zeolita intercambiada), y finalmente el sólido se lavó con agua desionizada. Por último, las muestras se secaron a 120 °C en un horno durante 48 h para eliminar el exceso de agua.

3.4 Análisis Elemental mediante ICP-OES

Las muestras fueron tratadas vía digestión ácida en sistema cerrado (microondas Multiwave GO Plus, marca Anton Paar GmbH) para el análisis de aluminio, silicio, sodio y litio de las muestras de zeolita intercambiadas.

Aproximadamente 0.1 g de cada muestra de zeolita intercambiada se dispuso dentro de reactores de teflón; se adicionó dentro del reactor 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 65%, 3 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37% y 0.5 mL de ácido fluorhídrico (HF) al 48%. Finalmente, los reactores fueron dispuestos en el sistema de digestión asistida por microondas. Se utilizó una rampa de calentamiento a 12.5 °C/min de temperatura ambiente hasta 150 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 min, se dejó enfriar el reactor de teflón; posteriormente, se adicionaron 0.05 g de ácido bórico (H_3BO_4), se trasvasaron a balones aforados de 50 mL y se completó el aforo utilizando agua tipo I.

Las soluciones obtenidas fueron analizadas por medio de espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un espectrómetro óptico Avio 220 max (PerkinElmer, Inc.).

3.5 Caracterización Mediante Difracción de Rayos X (DRX)

Para la adquisición del patrón de polvo mediante difracción de rayos X, las muestras se dispusieron en discos de cuarzo y se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, equipado con una fuente de radiación de cobre (CuK_α; $\lambda = 0.154$ nm), en un rango de 2θ de 2° a 55°, utilizando un paso de 0.02035° y un tiempo de muestreo de 0.6 s.

3.6 Caracterización Mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Estado Sólido

Los experimentos de caracterización de las muestras se llevaron a cabo en un espectrómetro BRUKER AVANCE III 400 MHz (9.4 T). Se empleó una sonda de triple resonancia (^{1}H/X/Y BBO) y los parámetros: secuencia de pulso, velocidad de giro y diámetro de rotor se especifican en la Tabla 2.

Tabla 2

Parámetros experimentales para los experimentos de RMN

Núcleo	Secuencia de pulso	MAS (kHz)	Diámetro del rotor (mm)	Compuesto de referencia
^{29}Si	zgig30 CP	10	4	Q8M8 (s)
^{27}Al	zgig15 mp3qzqf			$Al(NO_3)_3$ (s)
^{23}Na	onepulse_30			NaCl (s)
^{7}Li	onepulseq			LiCl (ac)

3.6.1 Deshidratación de muestras previo a medición de espectros de RMN ^{29}Si y ^{27}Al de estado sólido

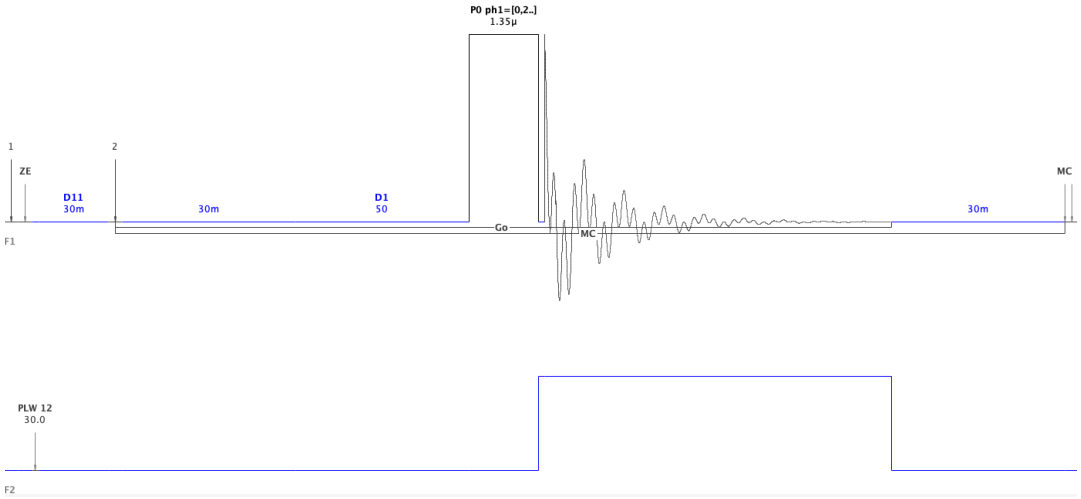
La muestra se empacó en el rotor de zirconio de 4 mm y se ubicó (sin tapa) dentro de una ampolla de vidrio, la cual se conectó a un sistema de vacío (< 10^{-4} Torr). La muestra se calentó utilizando una mufla tubular con una rampa de calentamiento a 2 °C/min de 25 °C a 250 °C y se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 12 h, posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente sin remover la muestra del sistema de vacío. Por último, se selló el rotor para así adquirir el espectro de RMN de estado sólido correspondiente.

3.6.1.1 RMN de estado sólido de silicio-29.

Los experimentos unidimensionales (1D) de RMN ^{29}Si de estado sólido se adquirieron utilizando la secuencia de pulso ‘‘zgig30’’ (*ver Figura 11*), la cual consiste en aplicar un único pulso de excitación (P0) de 30° (π/6) con una duración de 1.35 µs, se acumularon 2048 scans (NS), se utilizó una secuencia de desacoplamiento heteronuclear en el canal de hidrógeno-1 tipo inverse-gate (SPINAL64) y se utilizó un tiempo de reciclado (D1) de 50 s. Por otra parte, en los experimentos de polarización cruzada (CP) se utilizó la secuencia ‘‘CP’’ utilizando un pulso de excitación en el canal de hidrógeno-1 de 90° (π/2) con una duración de 2.5 µs, un tiempo de contacto de 4 ms en los dos canales, se acumularon 32768 scans y se utilizó un tiempo de reciclado de 2 s. Ambos experimentos se adquirieron con una velocidad de giro (MAS) de 10 kHz y se utilizó como compuesto de referencia el octakis(trimetilsiloxi)silsesquioxano sólido (Q8M8 (s); δ_{29Si} = 12 ppm).

Figura 11

Secuencia de pulsos tipo onepulse



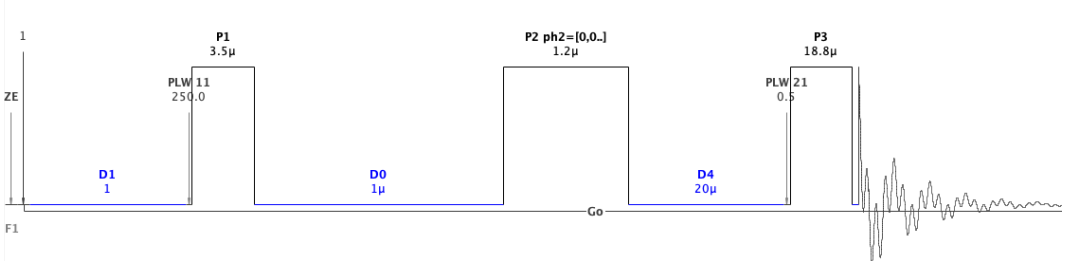
3.6.1.2 RMN de aluminio-27.

Los experimentos 1D de RMN-^{27}Al de estado sólido se adquirieron mediante la secuencia de pulso "zgig15" utilizando un pulso de excitación de 15° (π/12), con una duración de 0.503 µs, se acumularon 16384 scans y se utilizó un tiempo de reciclado de 1 s. Por otro lado, para la adquisición de los espectros bidimensionales (2D) multiple-quantum (triple-quantum, 3QMAS) se utilizó la secuencia de pulsos "mp3qzqf" (*ver Figura 12*), la muestra se rotó a 10 kHz y se usó Z-filtering. En esta secuencia de pulsos se utilizaron 3 pulsos diferentes en el canal sintonizado en aluminio-27: P1 (pulso de excitación), P2 (pulso de conversión) y P3 (pulso selectivo) con una duración de 3.5, 1.2, 18.8 µs respectivamente y un tiempo de evolución (D0) de la triple coherencia ($t_{1(3Q)}$) entre P1 y P2 de 1 µs y, un tiempo de desfase (D4) de coherencias no deseadas (τ_{zqf}) entre P2 y P3 de 20 µs, se registró el experimento con 120 incremetos (t_1) y 512 scans por cada t_1 y utilizando un tiempo de reciclado de 1 s. Ambos experimentos se adquirieron con una velocidad de giro (MAS) de

10 kHz y se utilizó como compuesto de referencia nitrato de aluminio sólido ($Al(NO_3)_3$ (s); δ_{27Al} = 0 ppm).

Figura 12

Secuencia de pulsos MQMAS



3.6.2 Tratamiento de muestras previo a medición de espectros de RMN ^{23}Na y ^{7}Li de estado sólido

Las zeolitas intercambiadas se sometieron a tres tratamientos distintos con el propósito de analizar la movilidad y el confinamiento de los cationes extra-red introducidos mediante intercambio iónico. En primer lugar, las muestras se deshidrataron siguiendo el procedimiento descrito en la *sección 3.6.1* (condición Deshidratada). Posteriormente, se realizó la rehidratación por exposición al vapor de agua: los rotores que contenían las muestras se colocaron dentro de viales de vidrio con agua tipo I y se mantuvieron en un horno a 70 °C durante 30 min, permitiendo la difusión del vapor de agua al interior del material (condición Hidratada). Finalmente, se tomaron aproximadamente 70 mg de muestra, los cuales se dispusieron en un mortero de ágata y se adicionaron 40 µL de agua tipo I y se maceró la mezcla hasta obtener una pasta homogénea, asegurando la completa saturación de agua en el material, y posteriormente se empacó en el rotor (condición Full-Hidratada). Cada uno de los procedimientos descritos anteriormente se llevó a cabo previo a la adquisición de los espectros de RMN de estado sólido descritos a continuación.

3.6.2.1 RMN de sodio-23.

Para la medición del espectro 1D de RMN-^{23}Na se utilizó la secuencia de pulso ‘‘onepulse_30’’ utilizando un pulso de excitación de 30° (π/6) con una duración de 1.07 μs, se acumularon 4096 scans y se utilizó un tiempo de reciclado de 10 s. El espectro se adquirió con una velocidad de giro (MAS) de 10 kHz y se utilizó como compuesto de referencia cloruro de sodio sólido ($NaCl\,(s)$; δ_{23Na} = 7.2 ppm).

3.6.2.2 RMN de litio-7.

Para la medición del espectro 1D de RMN-^{7}Li se utilizó la secuencia de pulso ‘‘onepulseq’’ utilizando un pulso de excitación de 90° (π/2) con una duración de 2.5 μs, se acumularon 1024 scans y se utilizó un tiempo de reciclado de 10 s. El espectro se adquirió con una velocidad de giro (MAS) de 10 kHz y se utilizó como compuesto de referencia una solución acuosa de cloruro de litio 0.1 M ($LiCl\,(ac)$; δ_{7Li} = 0.0 ppm).

4. Resultados y discusión

4.1 Análisis Elemental mediante ICP-OES.

Las muestras se caracterizaron para determinar el contenido de silicio, aluminio, sodio y litio de cada muestra de zeolita analizada en este trabajo (*ver Tabla 3*).

El estudio de la composición elemental de las muestras se llevó a cabo mediante ICP-OES debido a que esta técnica ofrece un mayor límite de detección y cuantificación que técnicas convencionales como espectroscopia de absorción atómica (EAA) de llama o fluorescencia de rayos X (FRX). Adicionalmente, la técnica de ICP-OES ofrece ventajas en el análisis de elementos refractarios (Si, Al, Ca, entre otros) ya que en el análisis de estos elementos mediante EAA de llama al entrar en contacto con el oxígeno del ambiente forman

óxidos estables, con altos puntos de fusión, lo que dificulta su atomización en la llama y posterior cuantificación (J. Li et al., 2022).

Por otro lado, el análisis mediante FRX de este tipo de materiales, ampliamente utilizado para la determinaciónde la relación Si/Al de aluminosilicatos y/o zeolitas, pero es sensible a la superficie de los materiales ya que la profundidad de penetración de la radiación es de unos pocos micrómetros (100 μm), lo que restringe la obtención de información de materiales porosos a las capas más externas del material por lo que, la cuantificación de cationes extra-red introducidos en las poros de las zeolitas intercambiadas será un valor subestimado mediante el método por suspensión (J. Li et al., 2022). Adicionalmente, la cuantificación de elementos ligeros ($Z < 11$) mediante FRX presenta limitaciones inherentes, ya que sus líneas de fluorescencia son de baja energía y su rendimiento de fluorescencia es reducido, lo que disminuye la sensibilidad y dificulta su detección. Por su parte, elementos como Al y Si presentan líneas de fluorescencia en energías cercanas que pueden solaparse, afectando la resolución y cuantificación de ambos elementos (Hamid, 2024).

Tabla 3

Resultados del análisis elemental mediante ICP-OES de las muestras de estudio

	Muestras de estudio					
	Na-Y	Li-Y	Na-MOR	Li-MOR	Na-ZSM-5	Li-ZSM-5
Si (wt. %)	27.26	27.26	34.9	34.9	109.7	109.7
Al (wt. %)	10.03	10.03	5.13	5.13	3.06	3.06
Na (wt. %)	1.14	-	4.4	-	2.28	-
Li (wt. %)	-	1.13	-	0.94	-	0.62
SiO_2/Al_2O_3	5.22	5.22	13.06	13.06	23.05	23.05

Na_2O/Al_2O_3	0.134	-	0.99	-	0.88	-
Li_2O/Al_2O_3	-	0.44	-	0.705	-	0.77

Como se observa en la tabla 3, no hay un cambio en la relación Si/Al de ninguna de las zeolitas después del intercambio iónico con cationes de sodio (Na^+) y litio (Li^+), debido a que estos solo se difunden dentro de los canales de la zeolita y balancean la carga negativa atribuida a las unidades de aluminio tetraédrico que forma la red, no se presenta una sustitución isomórfica de átomos de silicio que conforman la red por estos iones (Rakov, 2006). Por su parte, la zeolita MFI fue calcinada inicialmente para pasar de su forma de amonio a su forma ácida, este proceso puede inducir un colapso de la red debido al incremento de la temperatura que puede inducir la dealuminación de la red de la zeolita (Silaghi et al., 2014); debido a que el análisis elemental mediante ICP-OES solo perimite cuantificar el contenido de aluminio total (FAl y EFAl) presente en el material, este debe complementarse mediante otras técnicas analíticas que ofrescan diferenciación entre las diferentes especies de aluminio en zeolitas ya que esto influye en el rendimiento catalítico de este tipo de materiales (J. Li et al., 2022).

Por otro lado, las diferencias entre relación molares entre los cationes incorporados mediante intercambio iónico y el contenido de aluminio total (M_2O/Al_2O_3; donde M = Na^+, Li^+) pueden relacionarse con el balance de carga entre el catión y el aluminio presente en la red, como se observa en la tabla 3. Para las muestras que poseen una relación M_2O/Al_2O_3 = 1, indica que todo el aluminio presente en el material está en la red y su carga está compensada en su totalidad por el catión introducido; una relación $M_2O/Al_2O_3 < 1$ puede atribuirse a que hay menos cationes de los necesarios para compensar la carga de aluminio,

la presencia de defectos de red, parte del aluminio total está como EFAl (este no crea desbalance de carga en la red) y/o aún hay protones (sitios ácidos tipo Brönsted) presentes en la zeolita que no fueron intercambiados por los cationes introducidos (Ravi et al., 2020).

La relación molar Na_2O/Al_2O_3 en las zeolitas tipo MOR y MFI (ZSM-5) es mayor que la relación Li_2O/Al_2O_3, atribuido a que existe una selectividad entre el tipo de cation y zeolita al intercambio iónico la cual sigue una secuencia $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Esta secuencia muestra que cationes con menor energía de hidratación (ej. Cs^+ y K^+) poseen una mayor afinidad por los sitios de intercambio en la red de mateirales como las zeolitas; ahora bien, en el caso de la zeolita tipo FAU (Y) se observa el comportamiento contrario, atribuido a que el radio iónico del litio (0.76 Å) es menor al de sodio (1.2 Å) lo que permite que durante el intercambio iónico pueda acceder a sitios más confinados dentro de la red de la zeolita Y (*ver sección 2.1.1*) donde el sodio, debido a su tamaño, no puede acceder (Rais et al., 2025).

4.2 Caracterización estructural de las muestras de estudio mediante DRX.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica ampliamente utilizada en el análisis cualitativo y cuantitativo en la caracterización estructural de materiales, factores como pureza, cristalinidad, tamaño de cristalito y determinación de fase cristalina son algunas de las aplicaciones de esta técnica en el estudio de zeolitas (Norby et al., 1998; N. N. Wang et al., 2013). Debido a que el patrón de polvo obtenido mediante DRX es específico para cada fase zeolítica, funciona como una huella digital de cada material, lo que permite determinar la topología de la red, posiciones extra-red de cationes y/o moléculas adsorbidas, aspecto esencial en el estudio de estos materiales, ya que dependiendo de estas variables se pueden explicar sus propiedades catalíticas, de adsorción o intercambio iónico (Chester & Derouane, 2009).

Ahora bien, la determinación estructural de cualquier fase cristalina solo se considera completa cuando las variables y parámetros cristalográficos del modelo se ajustan a los datos experimentales del patrón de polvo observado, manteniendo un sentido físico y químico. En este trabajo se utilizó el refinamiento tipo Rietveld, que utiliza los datos experimentales del patrón de polvo y refina simultáneamente todos los parámetros estructurales e instrumentales mediante el ajuste de un perfil de difracción calculado al observado (Chester & Derouane, 2009; Du, Gao, et al., 2013; Pecharsky & Zavalij, 2003).

Los parámetros que evalúan la calidad del refinamiento y el grado de concordancia entre el patrón calculado y observado son: el factor de discrepancia entre las intensidades observadas y calculadas (R_{wp}), factor de diferencia global no ponderada entre el patrón calculado y observado (R_p), indicador del valor ideal de ajuste esperado (R_{exp}) y factor de calidad global del refinamiento (GoF) (Chester & Derouane, 2009; Pecharsky & Zavalij, 2003).

4.2.1 Zeolita tipo FAU

En la Tabla 4 se observan los parámetros de refinamiento obtenidos en el estudio estructural de la zeolita Y intercambiada con sodio (Na-Y) y litio (Li-Y).

Tabla 4

Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo para las zeolitas tipo FAU

Parámetros de Refinamiento	Na-Y	Li-Y
Fórmula química	$T(Si, Al)_{192}O_{384}Na_8$	$T(Si, Al)_{192}O_{384}Li_{24}$
Grupo espacial	Fd-3m	Fd-3m
$a = b = c$ [Å]	24.382(3)	24.400(3)

$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90	90
Volumen [Å^3]	14495(6)	14528(7)
R_{wp}	10.27	8.80
R_{exp}	2.46	2.50
R_p	7.34	6.63
GoF	4.17	3.51

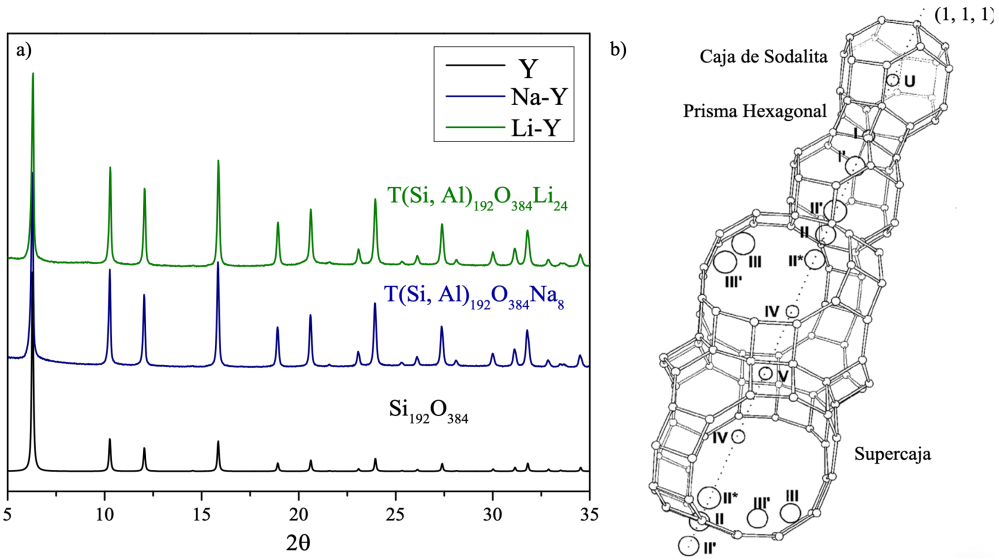
El refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X confirmó que ambas muestras, Na-Y y Li-Y, presentan una estructura típica de la zeolita tipo FAU, perteneciente al grupo espacial cúbico *Fd-3m* (Baerlocher et al., 2007). Por otro lado, también se puede observar un aumento en el eje reticular de la celda para la zeolita Li-Y respecto a la zeolita Na-Y en 0.118 Å, lo que conlleva un aumento en el volumen de celda unidad de aproximadamente 33 Å^3. Este aumento del volumen de celda observado en la zeolita Li-Y se atribuyó al mayor número de cationes extra-red en los canales de la zeolita, ya que incrementa la repulsión catión–catión y la presión interna dentro de las cavidades de la estructura, lo cual hace que exista una deformación de la red y se expanda ligeramente la celda aumentando su volumen (Seremak et al., 2025).

Adicionalmente, se puede observar en los patrones de difracción de rayos X en polvo (*ver Figura 13a*) que el intercambio iónico de la zeolita Y con cationes Na^+ y Li^+ no conduce a la aparición de nuevas reflexiones ni a cambios significativos en la posición de las reflexiones respecto a la zeolita Y totalmente silitacada utilizada como modelo estructural. Este comportamiento indica que la estructura de la zeolita se conserva tras el proceso de

intercambio, sin evidenciarse una pérdida de cristalinidad, ya que el intercambio iónico ocurre sin afectar la topología de la red (Sato et al., 2003).

Figura 13

Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo FAU y las posiciones cristalográficas de cationes intercambiados en esta zeolita



Nota. a) Comparación de difractogramas para la zeolita tipo FAU. b) Posiciones cristalográficas ocupadas por cationes en la zeolita Y (Adaptado de (Frising & Leflaive, 2008)).

Las diferencias observadas entre los patrones se limitan a variaciones muy pequeñas en las intensidades relativas de las reflexiones observadas, ya que en materiales como las zeolitas, dentro de los canales de estos materiales se localizan en sitios específicos los cationes extra-red, por lo cual, contribuyen muy poco al patrón de difracción debido a su menor densidad electrónica en comparación con los átomos de la red (Si, Al y O) y no generan cambios estructurales obervables como nuevas reflexiones, sino únicamente pequeñas modificaciones en la intensidad de las reflexiones existentes (Bridier et al., 2010; Lo et al., 2018).

Por otro lado, el refinamiento Rietveld confirmó que los cationes sodio se localizan en una única posición cristalográfica denominada sitio U con una ocupancia (número de cationes por celda unidad) de 8, ubicado en todo el centro de la caja de sodalita (*ver Figura 13b*), y no fue posible discriminar posiciones adicionales ocupadas por este catión en esta zeolita. Por su parte, los cationes litio se localizan en dos posiciones cristalográficas distintas, siendo sitio U (explicado anteriormente) con la misma ocupancia y sitio I, en este último el cation se ubica en el centro del prisma hexagonal que une las cajas de sodalita y se coordina con los 6 átomos de oxígeno que forman este SBU, con una ocupancia de 16 (*ver Figura 13b*) (Frising & Leflaive, 2008).

Adicionalmente, durante el proceso de refinamiento estructural se intentó determinar la relación Si/Al y la fórmula química global de la zeolita. Sin embargo, la diferenciación entre los átomos de silicio (Si^{4+}) y aluminio (Al^{3+}), que componen los sitios tetraédricos (T) de la red de la zeolita, no fue posible mediante difracción de rayos X. Esto se atribuyó a que ambos átomos presentan factores de dispersión de rayos X similares, debido a la poca diferencia entre la distribución radial de la densidad electronica alrededor del núcleo atómico, por lo cual, las contribuciones de Si y Al al patrón de difracción son prácticamente indistinguibles, lo que limitó una determinación de la ocupancia individual de estos átomos en las posiciones-T de la red (Domoroshchina et al., 2018).

4.2.2 Zeolita tipo MOR

En la Tabla 5 se presentan los parámetros de refinamiento obtenidos en el estudio estructural de la zeolita MOR intercambiada con sodio (Na-MOR) y con litio (Li-MOR).

Tabla 5

Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo de las zeolitas tipo MOR

Parámetros de Refinamiento	Na-MOR	Li-MOR
Fórmula química	$T(Si, Al)_{48}O_{92}Na_6$	$T(Si, Al)_{48}O_{92}Li_4$
Grupo espacial	Cmcm	Cmcm
a [A]	18.106(4)	18.181(2)
b [A]	20.450(4)	20.412(2)
c [A]	7.513(1)	7.493(9)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90	90
Volumen [A^3]	2782(10)	2781.1(6)
R_{wp}	13.58	14.01
R_{exp}	2.83	2.85
R_p	10.41	10.24
GoF	4.78	4.91

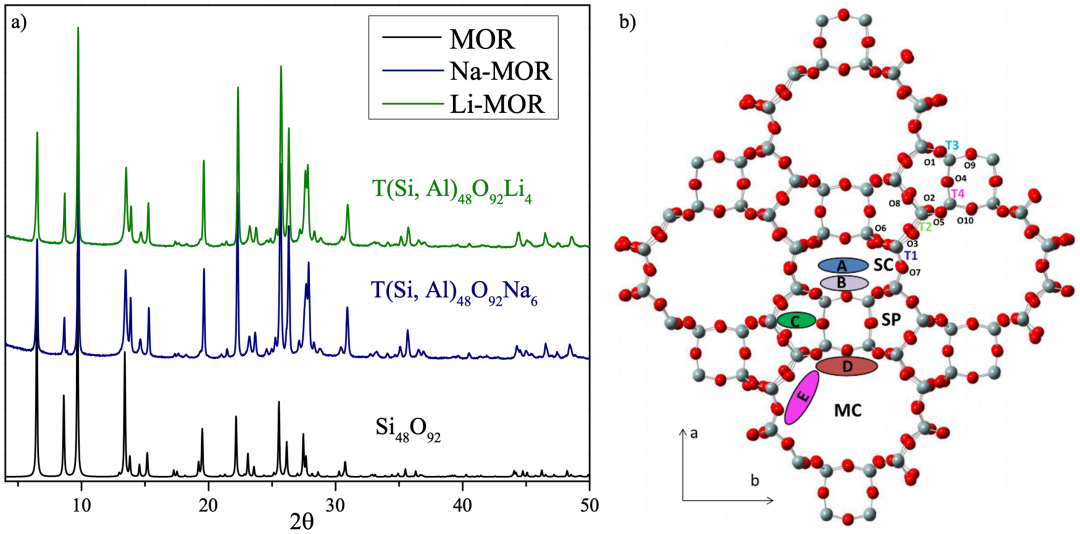
Los parámetros de celda refinados para las zeolitas Na-MOR y Li-MOR confirman que ambas muestras cristalizan en el grupo espacial *Cmcm*, característico de la mordenita (Baerlocher et al., 2007). El intercambio iónico de la zeolita con Na^+ y Li^+ generan variaciones pequeñas en las constantes de celda; como se observa en la Tabla 5, el volumen de la celda unidad de la zeolita intercambiada con litio (Li-MOR) es ligeramente menor que la intercambiada con sodio (Na-MOR). Este comprtamiento se atribuye a la distribución de cationes extra-red presentes en la zeolita Li-MOR y la interacción de este catión con la red, las cuales pueden inducir ligeras modificaciones en la geometría de los tetraedros de silicio

y aluminio estructurales y, por consiguiente, una disminución del volumen de la celda unidad (Seremak et al., 2025).

Por otro lado, se puede observar en los patrones de difracción de rayos X en polvo *(ver Figura 14a)* presentan la misma tendencia que en la zeolita Y, donde el intercambio iónico con cationes sodio y litio en la zeolita tipo MOR presenta el mismo patrón de reflexiones, incluso comparándolas con el modelo estructural utilizado correspondiente a la zeolita tipo MOR totalmente silícea. Por esta razón, no fue posible la determinación precisa de la fórmula química global y la distinción de las posiciones-T ocupadas por los átomos de silicio y aluminio de estas zeolitas (Domoroshchina et al., 2018; Lo et al., 2018).

Figura 14

Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo MOR y las posiciones cristalográficas de cationes intercambiados en esta zeolita



Nota. a) Comparación de difractogramas para la zeolita tipo MOR. b) Posiciones cristalográficas ocupadas por cationes en la zeolita MOR (Adaptado de (Chibani, Chebbi, Lebègue, Bučko, et al., 2016).

Por otra parte, por medio del refinamiento Rietveld se determinó que los cationes sodio en la zeolita MOR ocupan la posición A, donde el catión se ubica en el centro del canal

lateral (en inglés, side channel (SC)) con una ocupancia de 4 y la posición D, en donde el catión se encuentra en el canal principal (en inglés, main channel (MC)) con una ocupancia de 0.25 por celda unidad *(ver Figura 14b)*. Ahora bien, mediante el refinamiento Rietveld de la zeolita inercambiada con litio (Li-MOR) se encontró que este catión solo ocupa la posición A (explicada anteriormente) con una ocupancia de 4 (Chibani, Chebbi, Lebègue, Bučko, et al., 2016; Fan et al., 2022).

Este resultado se atribuyó a dos factores, la baja selectividad de la zeolita hacia este catión y la poca sensibilidad de la difracción de rayos X para la determinación de posiciones atómicas de cationes ligeros (ej. Li^+) en este tipo de materiales. Esta última se asocia a la baja densidad electrónica de estos cationes, lo que reduce de manera significativa su contribución a la intensidad relativa de las reflexiones observadas en el patrón de polvo vinculadas a sus posiciones cristalográficas (Domoroshchina et al., 2018).

En consecuencia, la identificación precisa de los sitios extra-red ocupados por este tipo de cationes ligeros resulta compleja, debido a su débil interacción con los rayos X, ocasionada por su baja densidad electrónica. Esto provoca que sus coordenadas se superpongan con las posiciones promedio de la red cristalina, dando lugar a sitios extra-red aparentemente vacíos o parcialmente ocupados, especialmente cuando la ocupancia de estos cationes en los canales de las zeolitas es parcial (Garcia-Basabe et al., 2010; Meeprasert et al., 2014).

4.2.3 Zeolita tipo MFI

En la Tabla 6 se observan los parámetros de refinamiento obtenidos en el estudio estructural de la zeolita MFI intercambiada con sodio (Na-MFI) y litio (Li-MFI).

Tabla 6

Resultados del refinamiento Rietveld del patrón de polvo para las zeolitas tipo MFI

Parámetros de Refinamiento	Na-MFI	Li-MFI
Fórmula química	$T(Si, Al)_{96}O_{192}Na_4$	$T(Si, Al)_{96}O_{192}Li_4$
Grupo espacial	Pnma	Pnma
a [A]	20.144(2)	20.144(4)
b [A]	19.940(2)	19.945(3)
c [A]	13.443(2)	13.443(3)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90	90
Volumen [A^3]	5400.24(13)	5400.9(17)
R_{wp}	12.93	12.92
R_{exp}	2.59	2.57
R_p	9.39	9.48
GoF	4.97	5.02

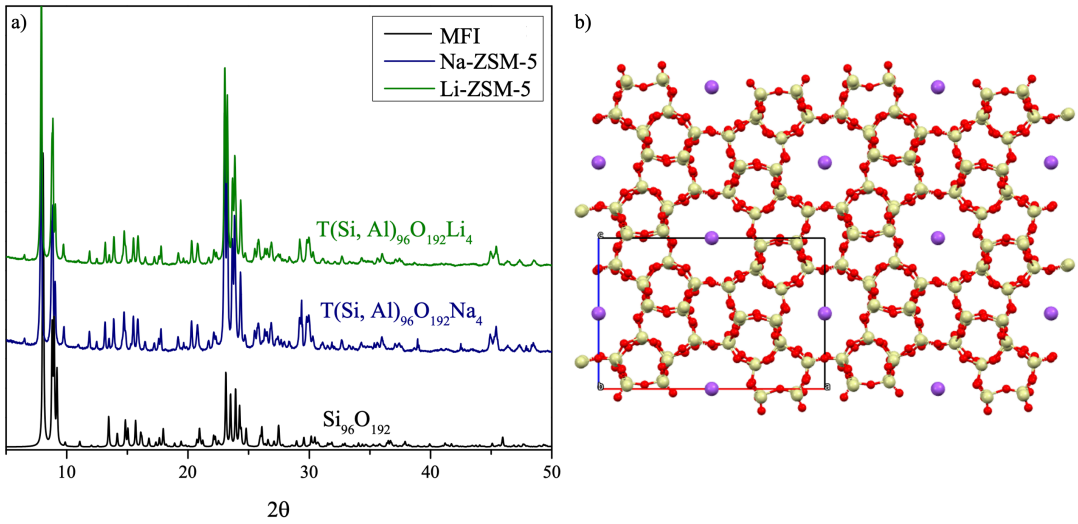
Los parámetros de celda refinados para las zeolitas tipo MFI intercambiadas con sodio (Na-MFI) y litio (Li-MFI) confirman que ambas muestras cristalizan en el grupo espacial *Pnma* (Baerlocher et al., 2007). El intercambio iónico de la zeolita con Na^+ y Li^+ prácticamente no generó variaciones en los parámetros de la celda unidad, por lo que la diferencia del volumen de celda es igual tanto para Na-MFI y Li-MFI. Este cambio insignificante en la celda unidad se puede atribuir a que la incorporación de estos cationes en los canales de la zeolita no produce modificaciones (contracciones o expansiones) en la

topología de la red y tampoco la formación de una nueva fase después del proceso de intercambio iónico (Wu & Weitz, 2014).

Por otro lado, el refinamiento Rietveld de estas zeolitas tipo MFI no permitió, al igual que con las anteriores, la distinción de las posiciones-T ocupadas por silicio y aluminio, y el cálculo de la fórmula química global de estas; adicionalmente, el patrón de polvo de cada zeolita MFI intercambiada con sodio y litio no muestra una diferencia significativa en la posición y número de reflexiones respecto al modelo estructural utilizado *(ver Figura 15a)*.

Figura 15

Comparación de los patrones de polvo para una zeolita tipo MFI y la posición cristalográfica de cationes intercambiados en esta zeolita.



Nota. a) Comparación de difractogramas para la zeolita tipo MFI. b) Posiciones cristalográficas ocupadas por cationes en la zeolita MFI (Elaborada por el autor).

Por otra parte, el análisis de las posiciones cristalográficas ocupadas por los cationes sodio y litio en esta zeolita (*ver Figura 15b*) dio como resultado que ambos cationes ocupan la misma posición (centro del poro elicoidal de *10*-MR, sitio III), con una ocupancia de 4 (Baerlocher et al., 2001). Para este tipo de zeolita no existe una conveción o posiciones cristalográficas totalmente definidas para describir la ubicación de cationes extra-red, solo

algunos estudios mediante DRX y cálculos computacionales; sin embargo, la posición ocupada por los cationes Na^+ y Li^+ en la zeolita MFI encotrados en este estudio se relacionan con la posición energéticamente más estable, ya está asociada a un entorno de coordinación estable dentro del canal de *10*-MR, donde puede interactuar con los átomos de oxígeno y compensar la carga de los tetraedros AlO_4^- sin inducir distorciones en la red (Mentzen, 2007).

4.3 Caracterización estructural de las muestras de estudio mediante RMN de estado sólido

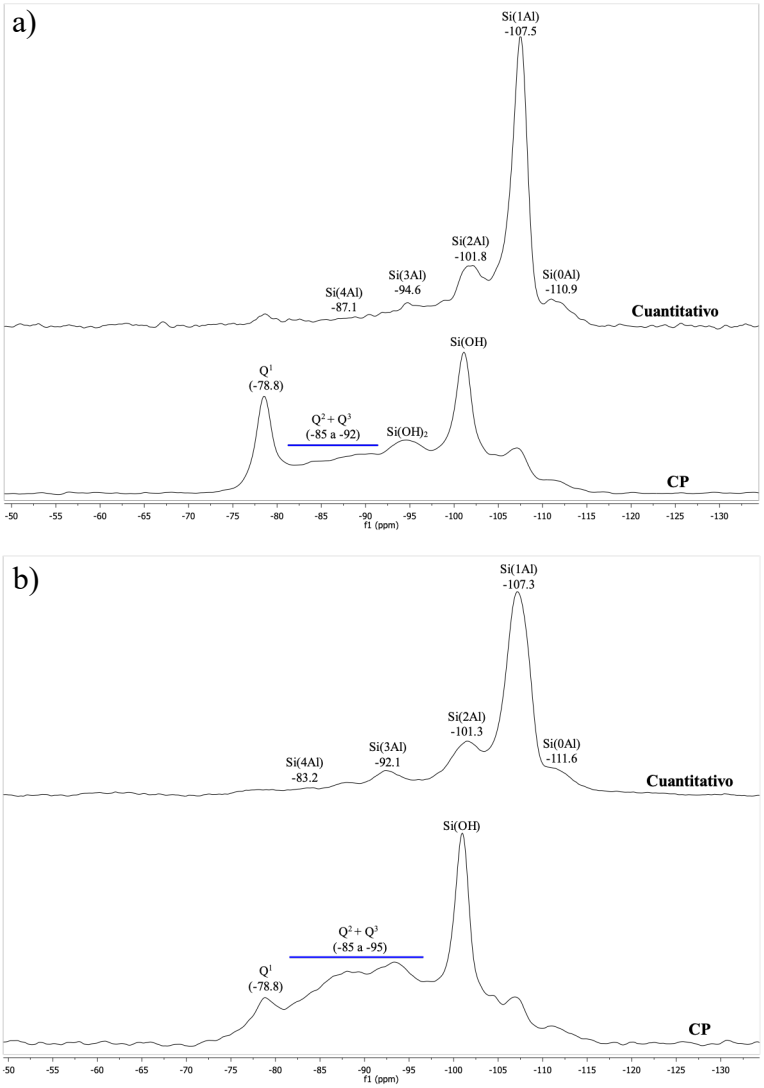
4.3.1 RMN-^{29}Si cuantitativo y CP ^{29}Si{^{1}H} de estado sólido de zeolitas intercambiadas

En la Figura 16a se observa el espectro RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita Na-Y, se denotan cinco señales atribuidas a los diferentes ambientes químicos de silicio de la forma Q^4 que forman la red. Entre paréntesis se indica el número de átomos de aluminio unidos a los tetraedros de silicio en la segunda esfera de coordinación correspondientes a las unidades Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al) y Si(4Al) que se encuentran a -110.9, -107.5, -101.8, -94.6 y -87.1 ppm, respectivamente (Hunger, s.f.; Mafra et al., 2012). La deconvolución de cada una de estas señales permite, mediante la ecuación (9), determinar la relación Si/Al de la zeolita (*ver Tabla 7*). Ahora bien, cabe resaltar que también existen especies Q^n (n = 3, 2, 1) y su señal de resonancia aparece en posiciones similares a las atribuidas a las unidades Q^4, lo cual puede afectar los resultados de la relación Si/Al estructural en la muestra. El espectro RMN-^{29}Si{^{1}H} CP permitió identificar especies diferentes a las unidades Q^4 anteriormente mencionadas; las señales con intensidades considerablemente altas corresponden a núcleos de ^{29}Si cercanos a núcleos ^{1}H. Se logró identificar que las señales en -101 y -94 ppm pertenecen a los grupos de la forma Si(3OSi,1OH) y Si(2OSi,2OH), respectivamente; adicionalmente, las señales en el rango de

-85 a -92 ppm corresponden a unidades Q^2 y Q^3 y finalmente, la señal en -78.8 ppm se atribuyó a unidades Q^1. Estas señales aparecen en este tipo de zeolitas debido a que corresponden a una tipo FAU que posiblemente fue sometida a un proceso de desaluminación mediante tratamiento hidrotérmico que promueve la eliminación de aluminio estructural y crea defectos de red (vacíos estructurales) dando como resultado la formación de este tipo de unidades (Chester & Derouane, 2009; Fyfe et al., 2001).

Figura 16

Espectros de RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita FAU



Nota. a) Zeolita Na-Y. b) Zeolita Li-Y.

Por otro lado, en la Figura 16b también se observa el espectro RMN-^{29}Si de estado sólido cuantitativo para la misma zeolita pero intercambiada con litio (Li-Y), se puede observar el mismo patrón de señales correspondientes a las unidades Q^4 descritas anteriormente; adicionalmente, se logra observar un corrimiento mínimo en las señales correspondientes a cada uno de estos ambientes, atribuido la presencia de cationes litio ya que están en mayor proporción (*ver sección 4.2.1*) y genera una deformación en la red lo que afecta los ambientes locales de cada uno de estos núcleos de silicio. Ahora bien, en el espectro RMN-^{29}Si{^{1}H} CP de estado sólido de la zeolita Li-Y también se observa un cambio en la intensidad y forma de la señales de las unidades Q^1, Q^2 y Q^3, lo cual se atribuye al efecto de Li^+ en la red, ya que la intensidad de la señal depende de la distancia entre los núcleos ^{29}Si-^{1}H, si la red se deforma, los grupos -OH asociados a estas unidades o sitios ácidos de Brönsted residuales (Si-OH-Al) que no se hayan intercambiado por el catión (Na^+ o Li^+) pueden acercarse o alejarse, lo que se refleja en cambios en la forma e intensidad de las señales (Hunger, s.f; Chester & Derouane, 2009; Seremak et al., 2025).

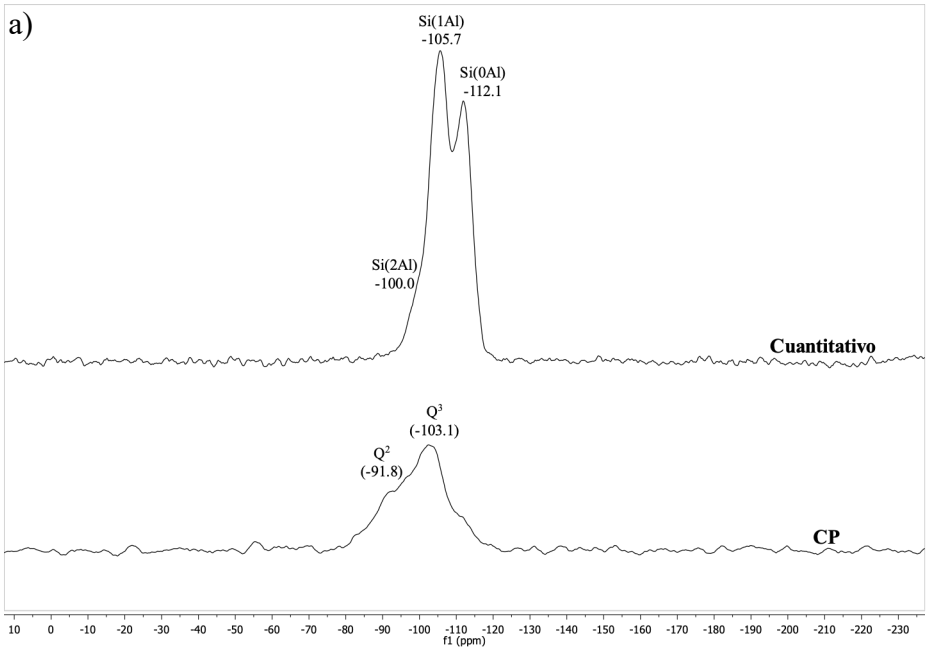
Por otra parte, para la zeolita MOR intercambiada con cationes sodio y litio en el espectro RMN-^{29}Si de estado sólido (*ver Figura 17*) se pueden observar tres señales en -112, -106 y -100 ppm atribuidas a las especies Si(0Al), Si(1Al) y Si(2Al), respectivamente (Barras et al., 1994). Con el área de estas señales se calculó la relación Si/Al de estas zeolitas (*ver Tabla 7*). Por su parte, en este caso no se observó un cambio abrupto en los corrimientos químicos en las señales de las unidades Q^4 de silicio que forman la red pero sí en la forma, esto se atribuye a posibles deformaciones de la red durante la incorporación de átomos de litio, ya que como se puede observar las señales en la zeolita Na-MOR (*ver Figura 17a*) están

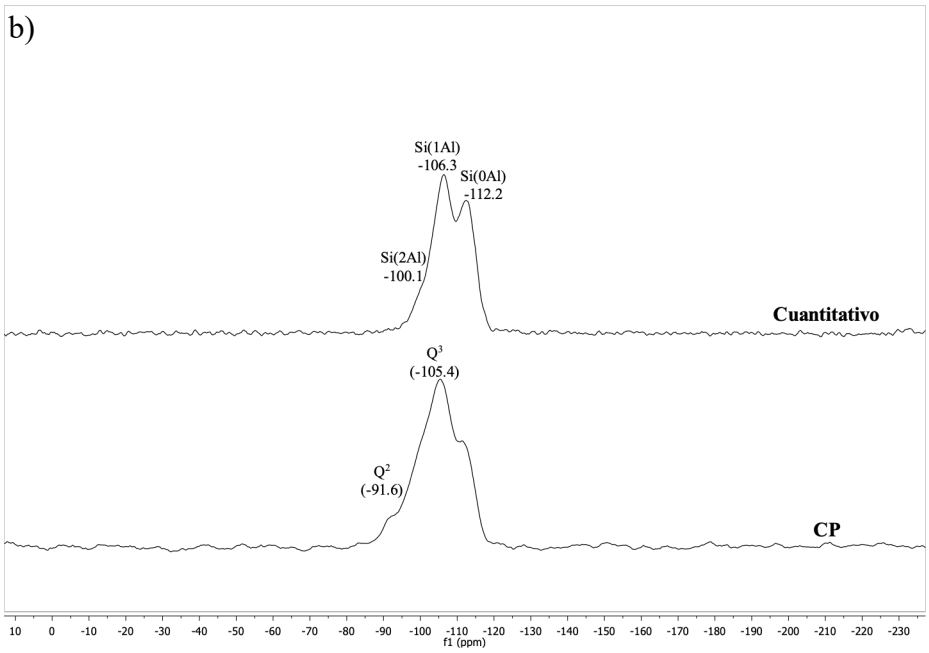
más definidas que para la Li-MOR (*ver Figura 17b*), indicativo de tensiones en la red lo que ocasiona un ligero cambio en el ambiente químico de los núcleos de silicio que generan cada una de las señales (Chatterjee & Mizukami, 2004).

Por otro lado, en los espectros de RMN-^{29}Si{^{1}H} CP se pueden observar dos señales marcadas como unidades Q^3 para la zeolita Na-Y a -103 y Li-Y -105 ppm y Q^2 (aprox. -92 ppm) en ambas zeolitas. Estas señales se atribuyen a la formación de defectos estructurales asociados a la remoción de átomos de aluminio de la red. Cuando se generan estas vacancias y no son ocupados por átomos de silicio que migran desde otras regiones de la estructura, se forman especies del tipo Si(2Al,1OH) y Si(1Al,2OH), correspondientes a las unidades Q^3 y Q^2, respectivamente (Barras et al., 1994; Hunger, s.f).

Figura 17

Espectros RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita MOR





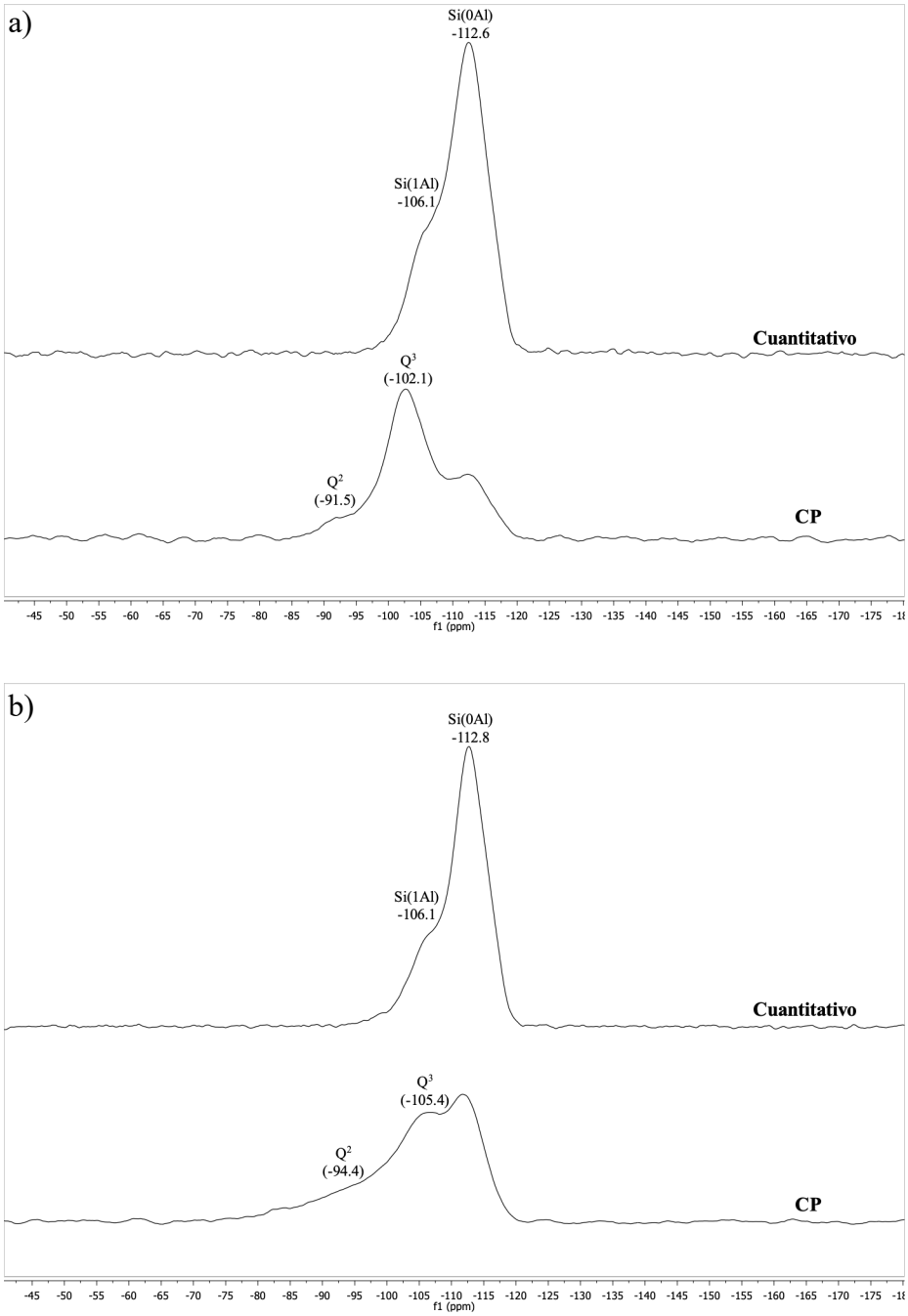
Nota. a) Zeolita Na-MOR. b) Zeolita Li-MOR.

Por último, en la Figura 18 se observan los espectros RMN-^{29}Si de estado sólido de las zeolitas Na-MFI y Li-MFI; se pueden observar dos señales a -112 y -106 ppm atribuidas a las unidades Q^4 de especies Si(0Al) y Si(1Al), respectivamente. A diferencia de las zeolitas FAU y MOR, la tipo MFI (ej. ZSM-5) se caracteriza por su alto contenido de silicio (high-silica), lo que implica un bajo número de átomos de aluminio en la red. Debido a esta razón solo presentan dos tipos de ambientes químicos para el silicio en la red (mencionados anteriormente) (Fejes et al., 1998); en la Tabla 7 se puede observar el cálculo de la relación Si/Al para estas zeolitas. En los espectros de RMN-^{29}Si{^{1}H} CP de estado sólido para las dos zeolitas se observan las señales correspondientes a unidades Q^3 y Q^2 que corresponden a grupos silanoles ubicados en los tetraedros terminales de la red cristalina; por su parte, también se ve una diferencia en la forma e intensidad de las señales de la zeolita Li-MFI respecto a Na-MFI puede indicar cambios en los ambientes químicos de los núcleos de silicio

que forman la red (tensiones o deformación de geometría) que no se pudo apreciar mediante los estudios por DRX (*ver sección 4.2.3*) (Conner, 1990).

Figura 18

Espectros RMN-^{29}Si de estado sólido de la zeolita MFI



Nota. a) Zeolita Na-MFI. b) Zeolita Li-MFI.

En la siguiente tabla se pueden observar las relaciones silicio:aluminio (Si/Al y SiO_2/Al_2O_3) calculadas mediante los espectros de RMN-^{29}Si de estado sólido y la ecuación (9).

Tabla 7

Relación silicio:aluminio calculada mediante RMN-^{29}Si de estado sólido de las muestras estudiadas

	Muestras de Estudio					
	Na-Y	Li-Y	Na-MOR	Li-MOR	Na-MFI	Li-MFI
Si/Al	2.54	2.45	5.8	5.4	11.2	10.8
SiO_2/Al_2O_3	5.1	4.9	11.6	10.8	22.4	21.6

En comparación con las relaciones silicio:aluminio obtenidas mediante ICP-OES (*ver sección 4.1*), las calculadas con el espectro RMN-^{29}Si de estado sólido son menores o subestiman esta relación debido a limitaciones de la técnica. Debido a que este método se basa en la deconvolución de cada una de las señales Q^4 observadas en el espectro, la estimación depende de la correcta asignación e integración de la contribución de cada una de ellas, las cuales se ven afectadas principalmente por el solapamiento con señales correspondientes a otras unidades (ej. Q^1, Q^2 y Q^3). Esto conduce a desviaciones en las áreas relativas y, en consecuencia, a la determinación de la relación Si/Al por este método (Barras et al., 1994; Chester & Derouane, 2009; Fyfe et al., 2001).

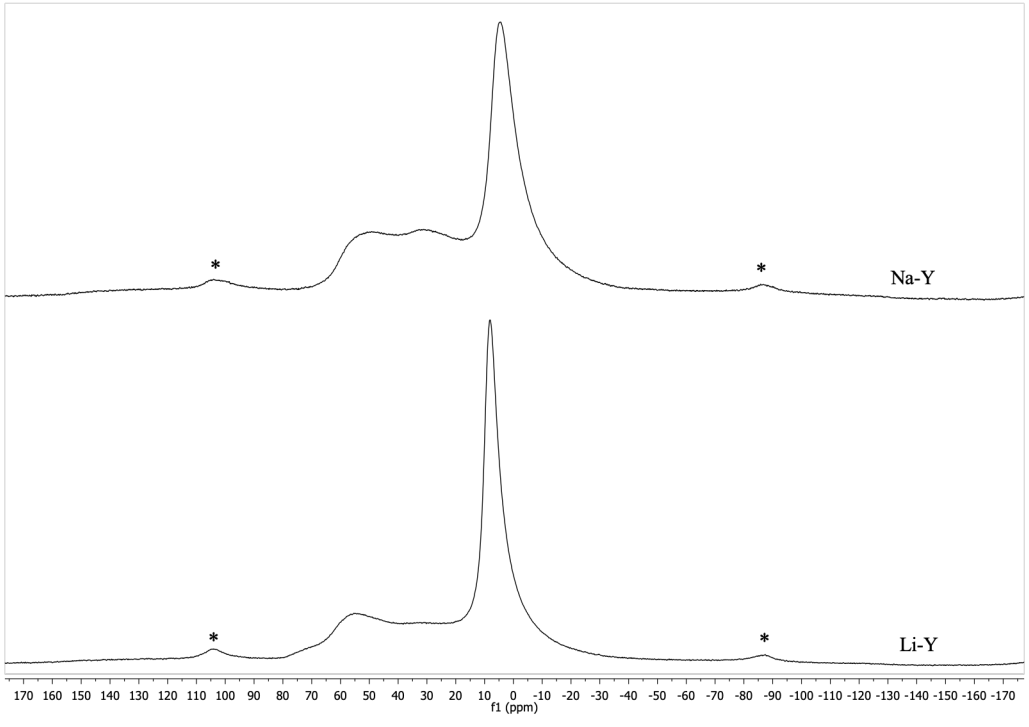
4.3.2 RMN-^{27}Al y MQ(3Q)MAS ^{27}Al de estado sólido de zeolitas intercambiadas

Los espectros de la Figura 19 correspond ientes a la zeolita tipo FAU intercambiada con sodio y litio (Na-Y y Li-Y, respectivamente) consisten principalmente en tres señales atribuidas a los diferentes ambientes químicos de los átomos de aluminio. La señal atribuida a los átomos de aluminio (FAl) de coordinación tetraédrica, Al^{IV}, en zeolitas aparece en un rango entre 55 ppm y 70 ppm. Por otro lado, la señal atribuida a especies de aluminio EFAl

de coordinación octaédrica, Al^{VI}, resultado de procesos de desaluminación (ej. calcinación a vacío o tratamientos hidrotérmicos) aparece entre 0 y 10 ppm, esta señal es normalmente estrecha para zeolitas hidratadas debido a su alta simetría, pero si el material se somete a procesos de deshidratación o son especies con esta simetría distorsionada (ej. AlO_6 polimérico) ocurre un ensanchamiento en la señal. Por último, la señal observada entre 30 y 50 ppm puede atribuirse a especies de aluminio con una coordinación tetraédrica distorsionada por tensiones de red o a especies penta-coordinadas, Al^{V}, que pueden ser especies EFAl o FAl en defectos de red (Chester & Derouane, 2009; Fyfe et al., 2001; Jiao et al., 2005). Las señales marcadas con (*) corresponden a spinning side bands (SSBs).

Figura 19

Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo FAU



Mediante experimentos 2D de RMN-^{27}Al de estado sólido como MQMAS es posible analizar la coordinación de los átomos de aluminio y determinar parámetros cuadrupolares

como la constante de acoplamiento cuadrupolar C_q, que cuantifica la magnitud de la interacción del momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico generado por la distribución de carga alrededor de el y el parámetro de asimetría (η) que describe la desviación de la simetría axial de gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo. Los valores de C_q y η proporcionan información valiosa acerca del ambiente local del núcleo bajo estudio (J. P. Amoureux & Pruski, 2008; J.-P. Amoureux et al., 1996; Ashbrook & Wimperis, 2000).

Para calcular los parámetros cuadrupolares inicialmente se hallaron los corrimientos químicos (centro de gravedad) de cada señal en ambas dimensiones (δ_{F1} y δ_{F2}) del espectro de RMN-^{27}Al MQMAS y se calculó el corrimiento químico isotrópico (δ_{iso}) de cada una utilizando la siguiente ecuación.

$$\delta_{iso} = \frac{10}{27}\delta_{F1} + \frac{17}{27}\delta_{F2} \tag{10}$$

Posteriormente, se halló el parámetro cuadrupolar (P_q, *ver ecuación 11*), se tomaron valores entre 0 y 1 para el parámetro de asimetría, y mediante la *ecuación 12* se encontraron los valores de la constante de acoplamiento cuadrupolar. Este proceso se llevó a cabo en el software *TopSpin 4.4.0* en la interfase de *SOLA* (por sus siglas en inglés, Solids Lineshape Analysis).

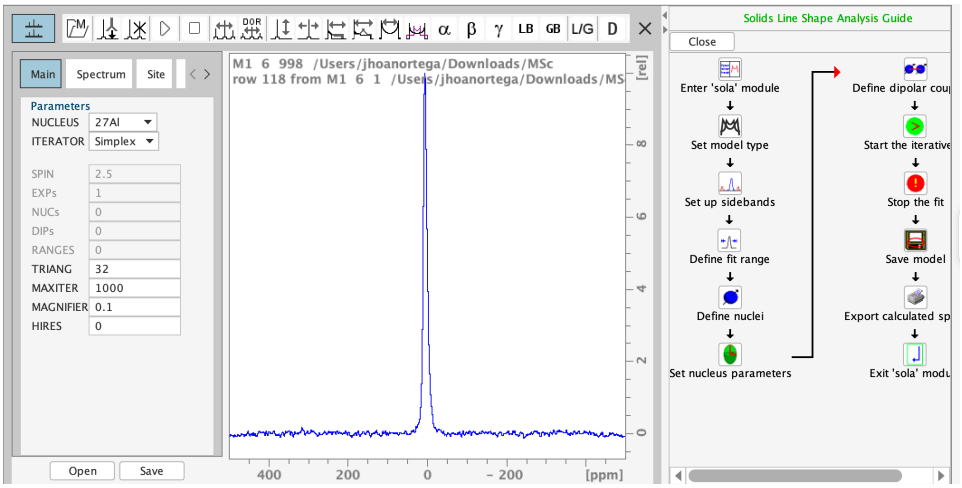
$$P_Q = C_q\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}} = \left(\frac{17}{162000}\vartheta_o^2(\delta_{F1}-\delta_{F2})\right)^{1/2} \tag{11}$$

$$C_q = \frac{P_Q}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}} \tag{12}$$

Una vez determinado el corrimiento químico isotrópico de la señal, se extrajo la traza horizontal (row) de la dimensión isotrópica (F1), se realizó ajuste de fase y se inició la interfaz SOLA (*ver Figura 20*). En este paso se escoge el núcleo bajo estudio (^{27}Al), la forma de iteración (Simplex).

Figura 20

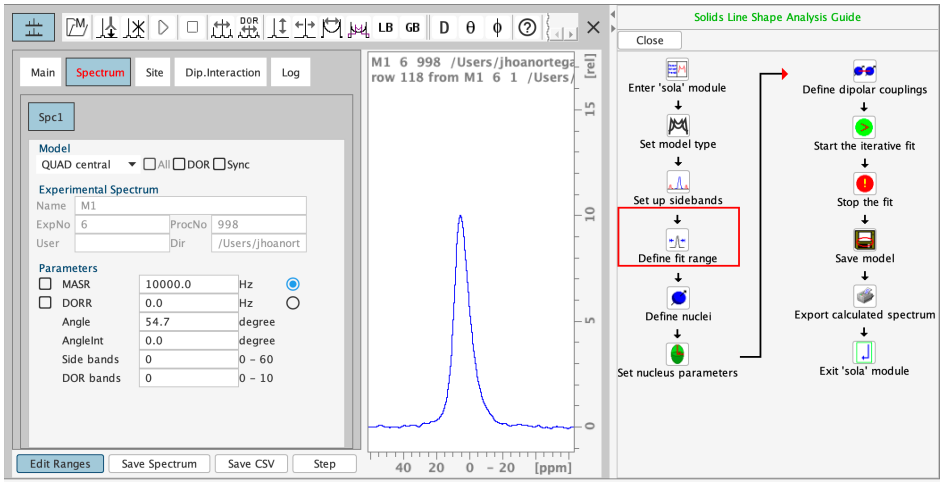
Inicialización de la interfaz SOLA en TopSpin 4.4.0.



Seguidamente, se escogió el modelo de simulación (QUAD central), se introdujo la velocidad y el ángulo de giro (MAS), el número de SSBs a simular y finalmente se escogió el rango de simulación (ppm) (*ver Figura 21)*.

Figura 21

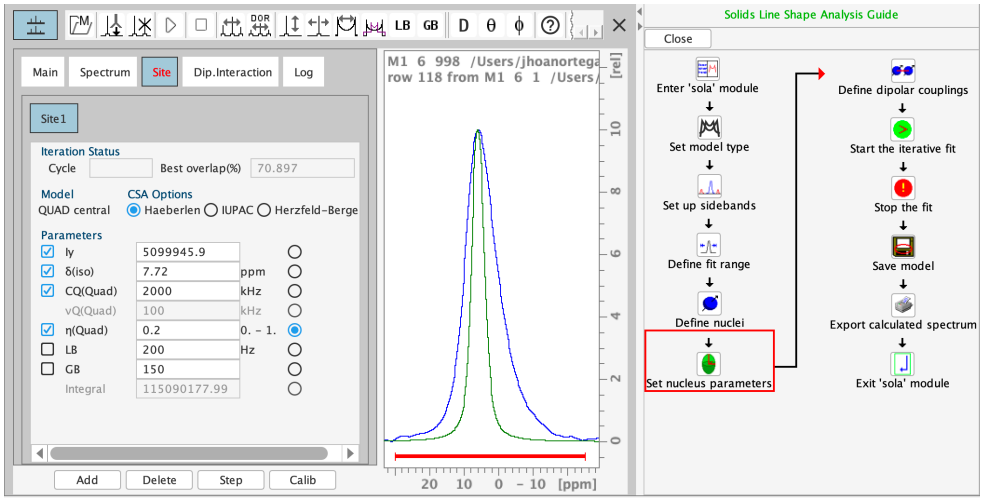
Método y parámetros del espectrómetro para simular la traza mediante SOLA en TopSpin 4.4.0.



Posteriormente, se computaron los valores iniciales de corrimiento químico isotrópico (calculado utilizando la *ecuación 10*), los parámetros cuadrupolares (Cq y η) donde se utilizaron los valores promedio reportados para la señal correspondiente al ambiente químico que desea simular y valores de ensanchamiento de línea y gaussiano (LB y GB, respectivamente) (*ver Figura 22*).

Figura 22

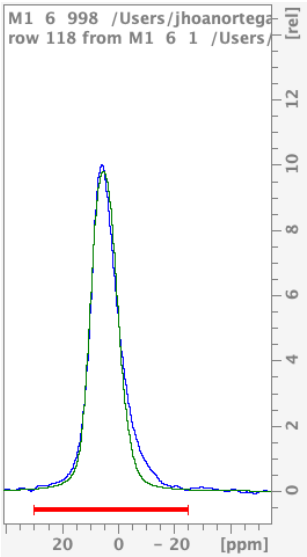
Parámetros iniciales de simulación de la interfaz SOLA en TopSpin 4.4.0.



Finalmente, se iteró hasta que la traza simulada ajustó lo mejor posible (≥ 90%) a la traza experimental obtenida del espectro MQMAS *(ver Figura 23)*. Este procedimiento se repitió varias veces hasta aproximarse al valor experimental que brindó un mayor ajuste.

Figura 23

Ajuste de la traza calculada a la experimental mediante SOLA



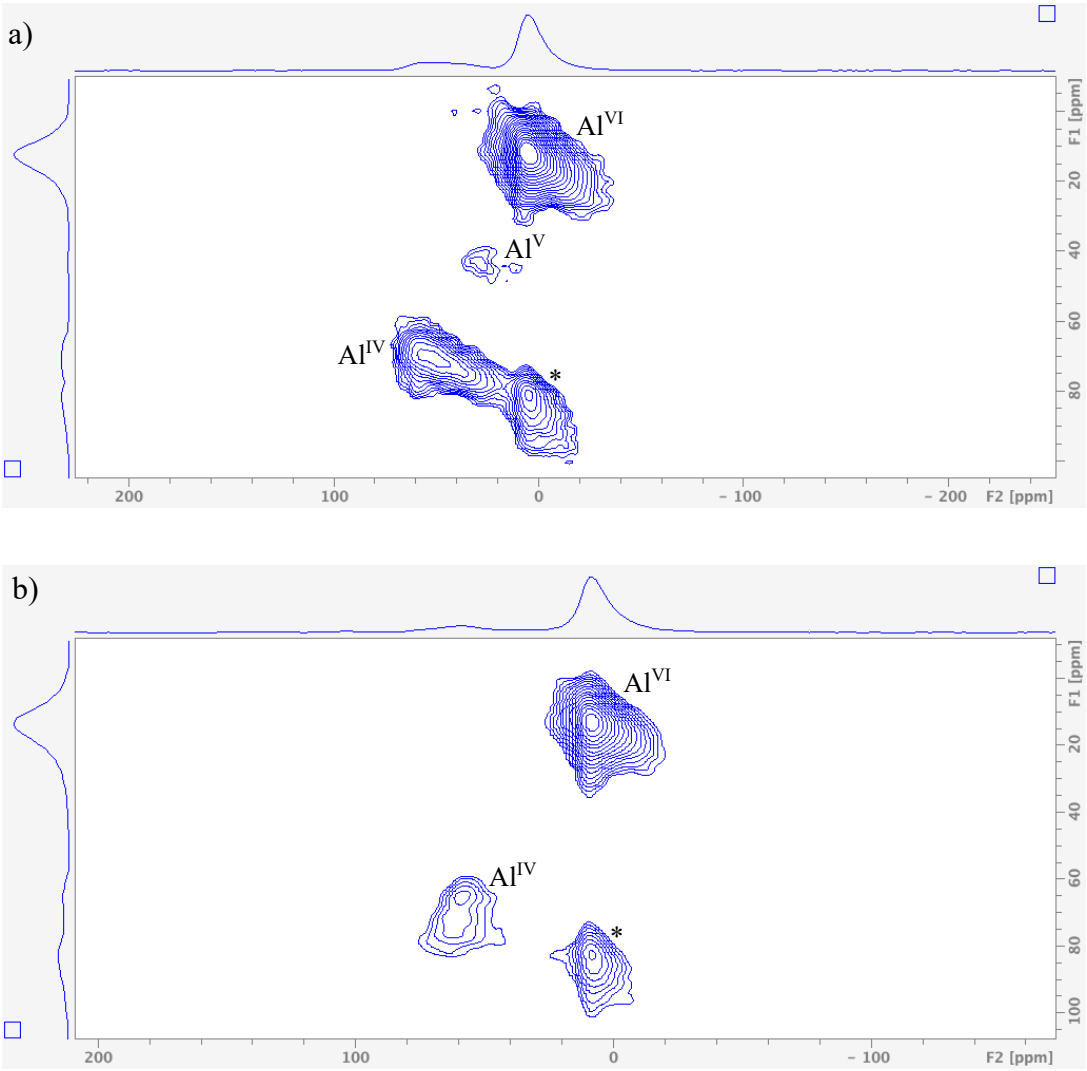
Como se observa en la Figura 24 correspondiente al espectro RMN-^{27}Al MQMAS de la zeolita Na-Y y Li-Y, se observan señales correspondientes a los tres entornos de coordinación del aluminio en la muestra (mencionados anteriormente).

En la Tabla 8 se resumen los valores calculados para δ_{iso}, C_q y η para cada una de las señales observadas en el espectro RMN-^{27}Al MQMAS. Las zeolitas Na-Y y Li-Y presentan aluminio hexacoordinado (simetría octaédrica, Al^{VI}) atribuido a especies EFAl; estas exhiben un valor de C_q relativamente bajo (< 4 MHz), lo que indica un entorno simétrico característico de coordinaciones octaédricas en donde los gradientes de campo eléctrico se distribuyen de forma más homogénea. Por su parte, el parámetro de asimetría indica una cierta distorsión de geometría asociada a la ubicación de estas especies, normalmente en entornos confinados

donde el impedimento estérico deforma ligeramente su esfera de coordinación (Fyfe et al., 2001).

Figura 24

Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo FAU



Nota. a) Zeolita Na-Y. b) Zeolita Li-Y.

Por otro lado, la zeolita Na-Y contiene aluminio pentacoordinado, Al^{V}, mientras que en la zeolita intercambiada con litio (Li-Y) no se observa señal en esta zona. Esta señal normalmente se asocia a entornos distorsionados entre las especies Al^{IV} y Al^{VI}, de ahí su alto

valor de C_q y η (geometría irregular y baja simetría). La ausencia de estas especies en la zeolita Li-Y se atribuye a que el Li^+ induce una mayor rigidez de la red, lo que evita la distorsión de las especies que forman este tipo de Al^V (Smith et al., 2001).

En la zeolita Na-Y se lograron distinguir tres ambientes distintos para aluminio tetrédrico (FAl), cada uno de ellos con un alto valor de Cq (> 5 MHz), atribuidos a diferentes sitios-T en la red distinguibles entre sí, lo que significa entornos locales no equivalentes asociados a variaciones en ángulos de enlace (Al-O-Si) y una fuerte interacción con el catión extra-red. Por otro lado, la zeolita Li-Y solo posee dos sitios-T distinguibles, lo que se atribuye a una posible superposición de entornos químicos de aluminio con los mismos parámetros cuadrupolares debido a una baja deformación de estos sitios causados por la presencia de Li^+ en los canales de la zeolita (Jiao et al., 2005).

Tabla 8

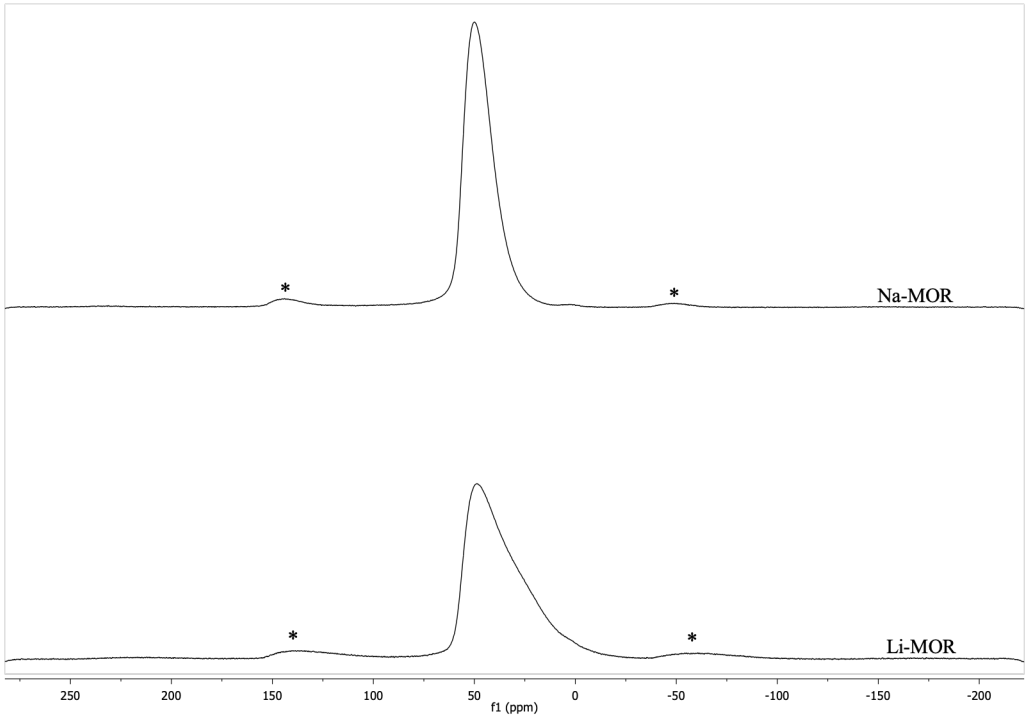
Parámetros cuadrupolares de las distintas especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo FAU

Zeolita	Especie	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η
Na-Y	Al^{VI}	7.72	3.41	0.44
	Al^{V}	33.9	5.01	0.50
	Al^{IV} (1)	62.0	5.38	0.53
	Al^{IV} (2)	57.3	5.83	0.49
	Al^{IV} (3)	50.9	6.65	0.54
Li-Y	Al^{VI}	10.3	2.92	0.31
	Al^{IV} (1)	61.4	5.09	0.66
	Al^{IV} (2)	66.3	5.29	0.61

Por otra parte, en la zeolita Na-MOR se observa una única señal asimétrica alrededor de 50 ppm atribuida a aluminio coordinado tetraédricamente (FAl). Esta misma señal también se observa para la zeolita Li-MOR con un hombro adicional a la derecha de la señal principal, esta también se atribuyó a aluminio FAl cristalográficamente diferente *(ver Figura 25)* (Fan et al., 2022).

Figura 25

Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo MOR

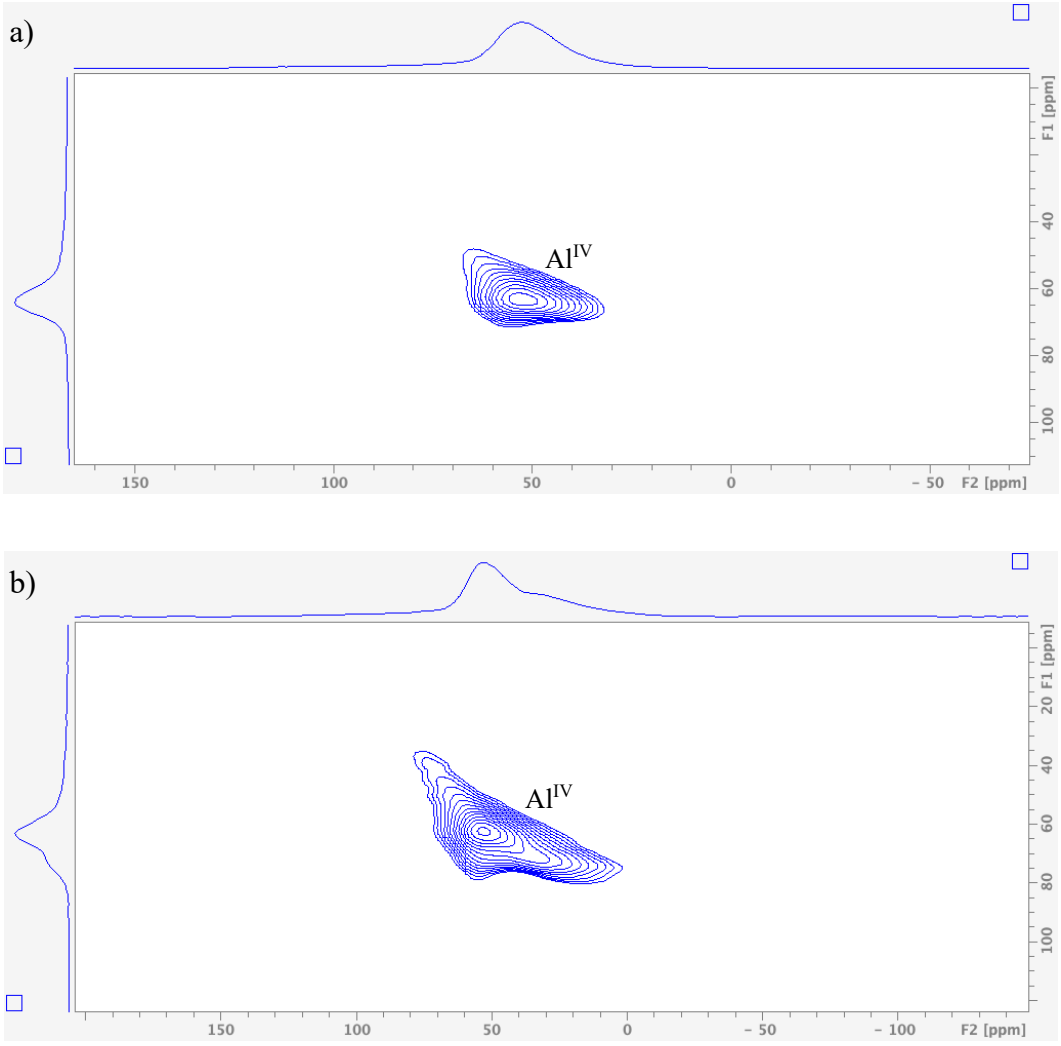


Mediante el análisis del espectro RMN-^{27}Al MQMAS *(ver Figura 26 y Tabla 9)* se determinó que la señal principal en ambas zeolitas comparten los mismos parámetros cuadrupolares consistentes con aluminio estructural (Al^{IV}) en este tipo de zeolitas; por otro lado, la señal adicional presente en la zeolita Li-MOR posee un valor de C_q elevado (> 5 MHz), esto se atribuyó a un entorno químico de este aluminio estructural deformado, debido a la presencia de cationes Li^+, ya que se ha reportado que la interacción de cationes con un

radio iónico pequeño altera la distribución de carga alrededor de estos tetraedros de aluminio, incrementando la magnitud de gradiente de campo eléctrico (EFG) y reduciendo su simetría local, lo que da lugar a una señal adicional ensanchada en el espectro en este tipo de zeolitas (Fan et al., 2022; Klein et al., 2015, 2016).

Figura 26

Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo MOR



Nota. a) Zeolita Na-MOR. b) Zeolita Li-MOR.

Tabla 9

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo MOR.

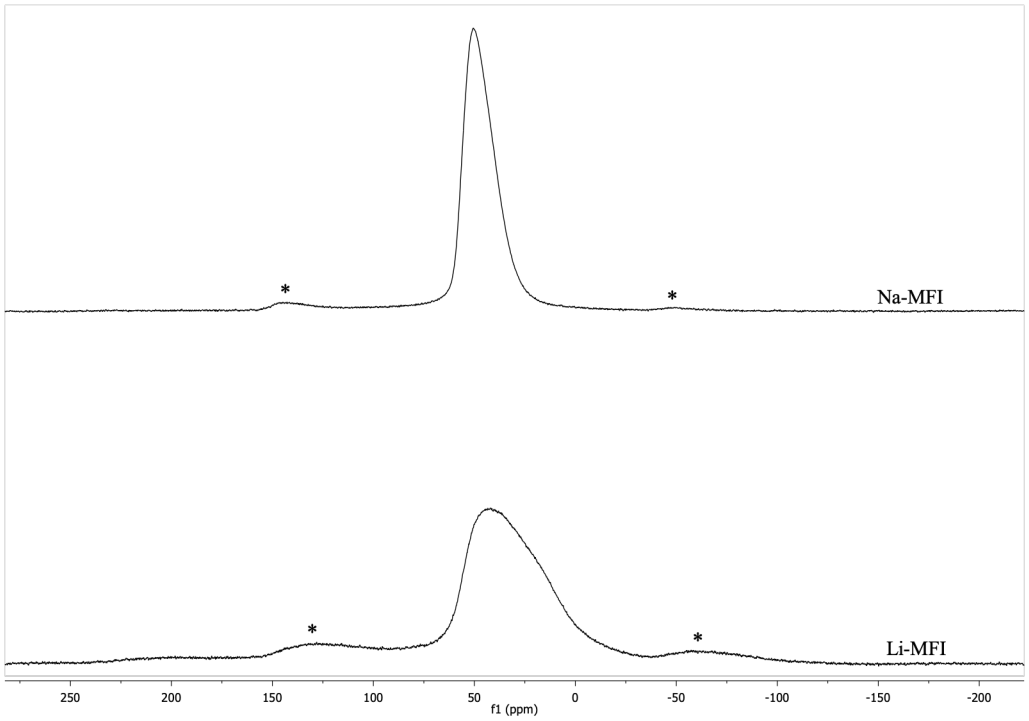
Zeolita	Especie	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η
Na-MOR	Al^{IV}	56.7	3.85	0.58
Li-MOR	Al^{IV} (1)	49.5	6.73	0.54
	Al^{IV} (2)	56.64	3.85	0.50

Por último, en la zeolita tipo MFI se observó el mismo efecto que en la zeolita tipo MOR (*ver Figura 27)* descrito anteriormente. En el espectro RMN-^{27}Al MQMAS de la zeolita intercambiada con sodio (Na-MFI) solo se observa una señal en 50 ppm (*ver Figura 28a*) atribuida a un único ambiente de aluminio coordinado tetraédricamente (FAl) ligeramente distorsionado debido a su valor de C_q (4.06 MHz). Este valor normalmente se atribuye a efectos de calcinación en zeolitas en su forma ácida (H-MFI); sin embargo, en este caso se atribuyó a la distorsión del entorno local (deformación de la geometría) del aluminio estructural inducida por los cationes Na^+ (Holzinger et al., 2018; Z. Li et al., 2021).

Por otro lado, el intercambio con litio en esta zeolita hace que la señal atribuida a los tetraedros de aluminio (FAl) se distorcione y se ensanche (*ver Figura 28b*); el análisis del espectro RMN-^{27}Al MQMAS (*ver Figura 28*) reveló al menos cuatro sitios-T no equivalentes de aluminio con valores de C_q elevados (> 5 MHz, *ver Tabla 10*).

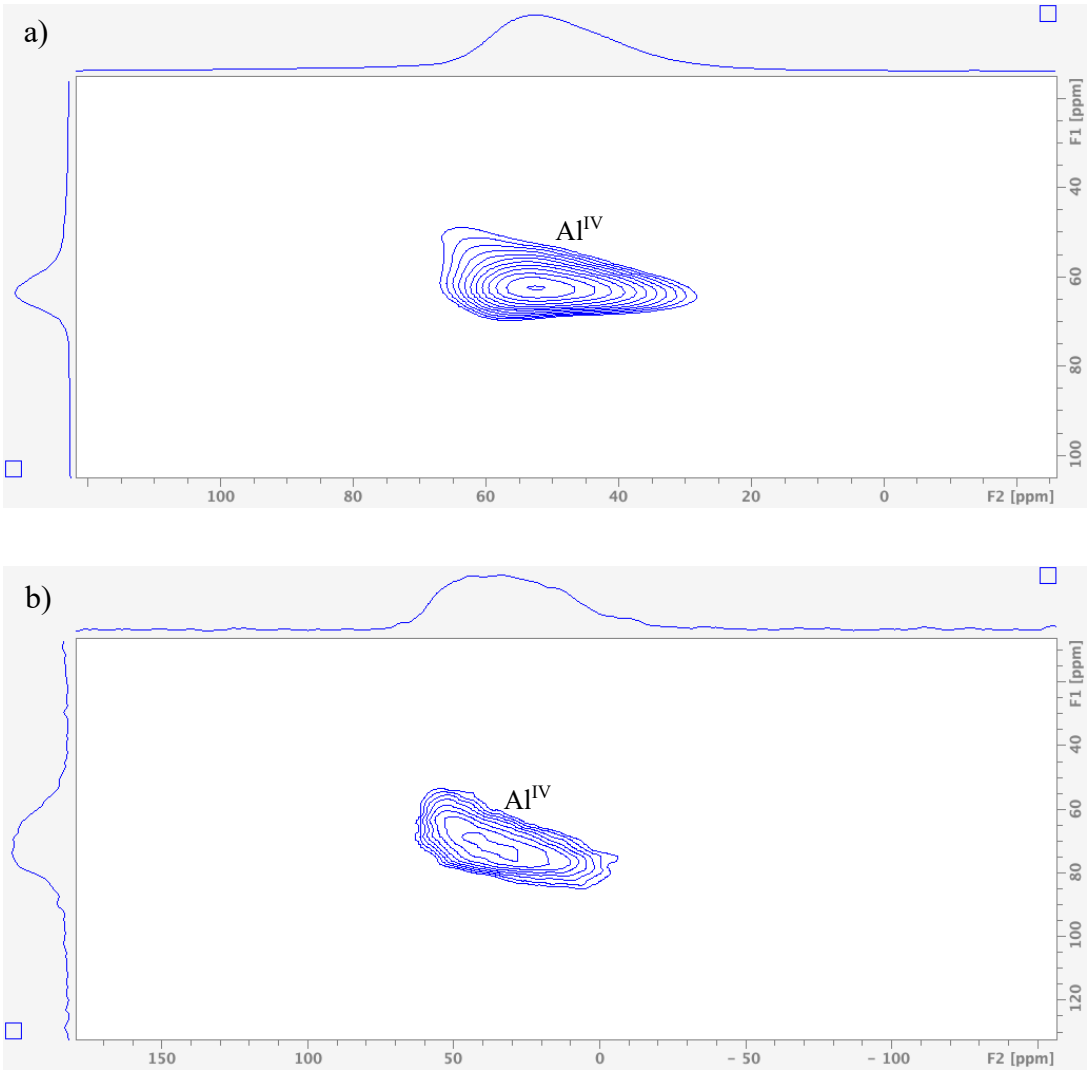
Figura 27

Espectros RMN-^{27}Al de estado sólido para las zeolitas tipo MFI



Este comportamiento se atribuyó a la distorsión de estas unidades estructurales debido a la distribución de los cationes Li^+ en los canales e intersecciones (sitios de unión de los poros elípticos) de la estructura de la zeolita tipo MFI, lo que induce una deformaciones y tensiones locales de cada uno de estos tetraedros de aluminio (FAl), incrementando la magnitud del EFG generado por la interacción entre el catión y el átomo de aluminio, los cuales son diferenciables en función de sus valores de C_q y corrimiento químico isotrópico (δ_{iso}), similar a lo observado en la zeolita tipo MOR (Z. Li et al., 2021; Smith et al., 2001).

Figura 28 *Espectros RMN-^{27}Al MQMAS de las zeolitas tipo MFI.*



Nota. a) Zeolita Na-MFI. b) Zeolita Li-MFI.

Tabla 10

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de aluminio presentes en las zeolitas tipo MFI.

Zeolita	Especie	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η
Na-MFI	Al^{IV}	56.5	4.06	0.48
Li-MFI	Al^{IV} (1)	56.21	6.07	0.41

Al^{IV} (2)	53.31	5.29	0.42
Al^{IV} (3)	49.26	6.82	0.49
Al^{IV} (4)	48.27	7.01	0.47

4.4 Estudio del confianmiento de cationes Na^+ y Li^+ en zeolitas intercambiadas

4.4.1 RMN-^{23}Na de estado sólido de zeolitas intercambiadas con sodio

Para el análisis de los parámetros cuadrupolares (C_q y η) y corrimiento químico isotrópico (δ_{iso}) de las posiciones ocupadas por cationes sodio se realizó la simulación de los espectros 1D de RMN-^{23}Na de estado sólido utilizando la interfaz de SOLA; se tomaron como referencia reportes de la literatura para cada posición y se utilizaron como valores iniciales de simulación; finalmente, se realizó el ajuste hasta obtener la traza experimental y se determinó la distribución de cationes sodio en cada posición cristalográfica.

En la zeolita FAU, se caracteriza por tener una estructura porosa de supercavidades amplias (*ver sección 2.1.1*)*;* como se observa en el espectro RMN-^{23}Na de estado sólido (*ver Figura 29*) la zeolita en estado completamente hidratado (Full-Hidratada) y parcialmente hidratado (Hidratada) presenta una única señal centrada en 1.0 ppm con un valor de C_q de 0.62 MHz y 0.65 MHz, respectivamente. Este comportamiento se atribuyó a la completa solvatación de los cationes Na^+ (NC = 6) localizados en la supercavidad. En estas condiciones, la interacción de los cationes sodio con los oxígenos de la red es débil y la movilidad del catión promedia parcialmente la anisotropía del entorno y las demás posiciones ocupadas, lo que se traduce en valores bajos de C_q y η, y una única señal observable (Chester & Derouane, 2009).

Figura 29

Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo FAU

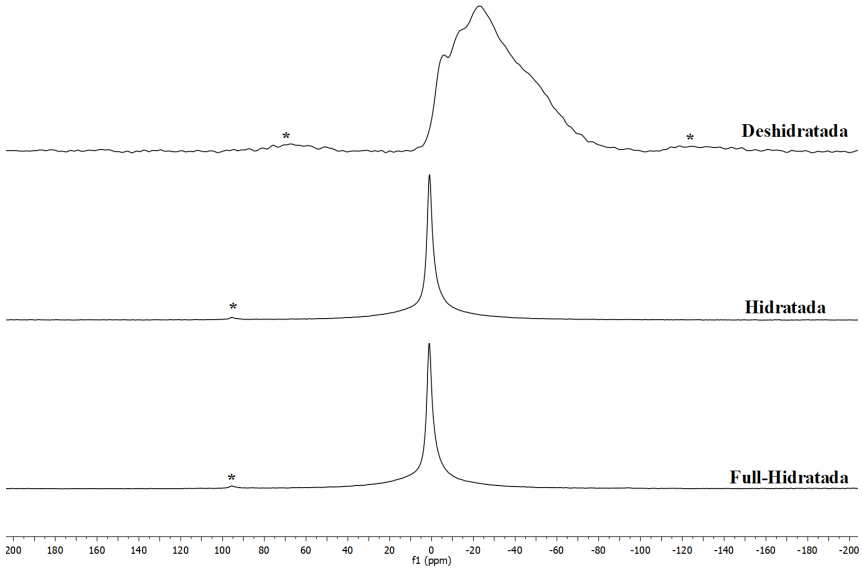


Tabla 11

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo FAU

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Na^+_{rel.}$
Full-Hidratada	-	1.0	0.62	0.0	100
Hidratada	-	1.0	0.65	0.0	100
	SI	-1.43	1.88	0.0	16.8
Deshidratada	SI’	-12.0	3.41	0.46	54.5
	SII	-8.0	2.38	0.68	28.7

Al disminuir el contenido de agua (condición Deshidratada), se observan tres señales en el espectro RMN-^{23}Na (*ver Figura 29*)*;* la señal ubicada en -1.43 ppm se atribuye a cationes sodio ocupando el sitio cristalográfico SI, localizados en el centro de los prismas hexagonales (unidades D6R). Estos sitios presentan un mayor grado de confinamiento y una

interacción más fuerte con los oxígenos de la red (coordinación pseudooctaédrica), lo que se refleja en un incremento significativo de C_q. Las otras dos señales adicionales en -12.0 ppm y -8.0 ppm, correspondientes a cationes sodio en sitios SI' ubicados en la caja de sodalita, cerca de la ventana hexagonal del prisma hexagonal, tricoordinados con los átomos de oxígeno vecinos más cercanos y SII en el centro del anillo de *6*-MR entre la caja de sodalita y la supercaja, tricoordinado con los átomos de oxígeno vecinos más cercanos, respectivamente. Estos cationes, al encontrarse directamente coordinados a oxígenos asociados a unidades AlO_4^-, con una geometría menos simétrica, generan gradientes de campo eléctrico más intensos que aumentan la interacción entre estos EFGs y el momento cuadrupolar de los cationes y de los oxígenos de la red. Por su parte, el sitio SII exhibe un valor de C_q superior a SI' (*ver Tabla 11*) atribuido a una menor de simetría local, donde la disposición de los átomos de oxígeno del anillo de *6*-MR genera un gradiente de campo eléctrico más intenso y, por tanto, una interacción cuadrupolar más intensa (Chester & Derouane, 2009; Frising & Leflaive, 2008; Lim & Grey, 2000).

Las zeolitas tipo MOR presentan un sistema de poros menos accesible, compuesto por canales principales de *12*-MR y canales secundarios de *8*-MR, lo que favorece una mayor interacción entre el catión incorporado y los átomos de aluminio de la red, incluso en condiciones hidratadas (Serra et al., 2021). En la Figura 30, se observan los espectros a las tres diferentes condiciones de hidratación de la zeolita tipo MOR intercambiadas con sodio; en la zeolita en estado Full-Hidratada e Hidratada (*ver Figura 30*) se observa una única señal ubicada en −14.5 ppm que indica la presencia de cationes Na^+ completamente hidratados (NC = 6); ahora bien, el valor de C_q (1.44 MHz) para la zeolita Full-Hidratada es mayor que el calculado para cationes sodio en la misma condición en la zeolita tipo FAU, esto se atribuyó

a un mayor efecto de confinamiento en de estos cationes en la zeolita tipo MOR debido a su topología, lo que limita la movilidad del catión y favorece la interacción con los tetraedros de aluminio FAl. Por su parte, en el estado parcialmente hidratado, se observó la misma señal, pero con un ligero aumento en el valor de C_q atribuido a una mayor pérdida de solvatación y disminución del número de coordinación del catión, lo que genera un aumento de la interacción de este con las especies FAl de la red (Fan et al., 2022; Klein et al., 2016; Krylova et al., 2018).

Figura 30

Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo MOR

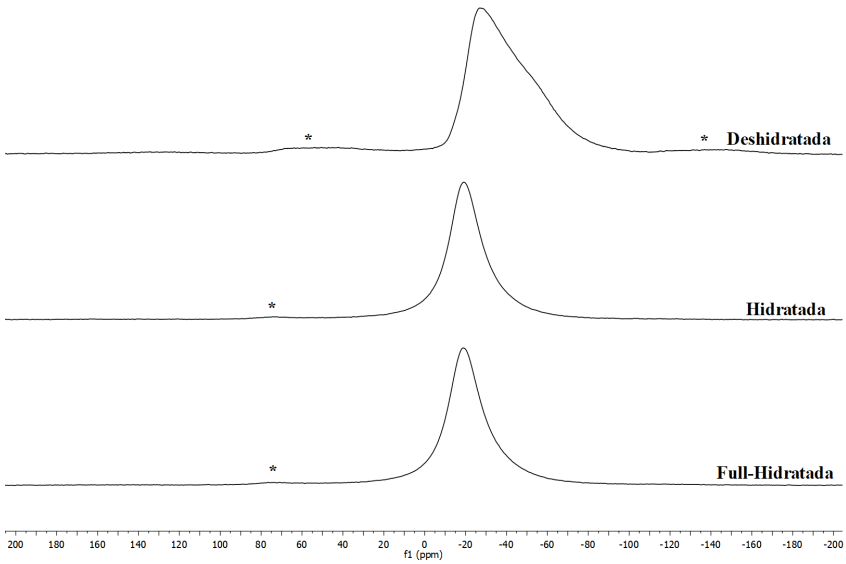


Tabla 12

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo MOR

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Na^+_{rel.}$
Full-Hidratada	-	-14.5	1.44	0.0	100
Hidratada	-	-14.5	1.55	0.0	100

	E	-13.0	2.27	0.77	34.3
Deshidratada	D	-20.3	2.58	0.24	21.7
	A	-25.5	3.18	0.56	44.0

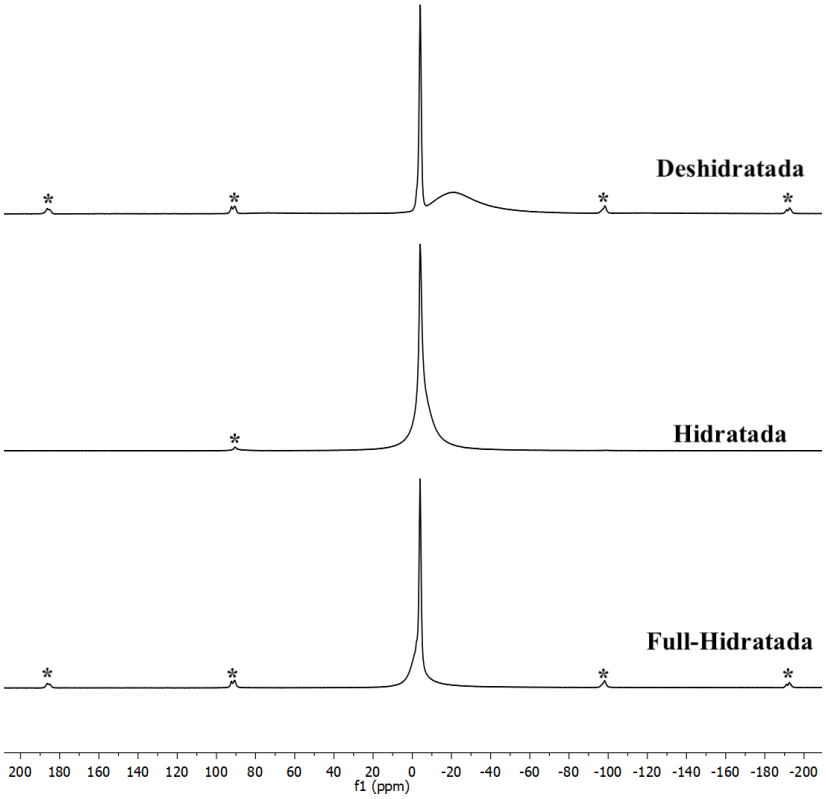
En el espectro RMN-^{23}Na de estado sólido de esta zeolita en condición deshidratada, se observan señales a -13.0 ppm, -20.3 ppm y -25.5 ppm, asignadas a sitios E y D ubicados en el poro MC (*12*-MR) y A ubicado en el centro del poro SC (*8*-MR), respectivamente (*ver Figura 30*). En estos sitios los cationes se coordinan con los oxígenos de la red, localizados en posiciones de alta densidad de carga negativa. En las posiciones E y D poseen valores cercanos de C_q debido a que ambos sitios se ubican dentro del canal principal de *12*-MR, donde la coordinación del Na^+ ocurre con oxígenos distribuidos de manera similar (*ver Figura 12*), generando gradientes de campo eléctrico (EFG) de magnitud equivalente, mientras que el incremento de C_q de los cationes sodio ubicados en la posición A refleja una mayor distorsión del entorno local y una interacción electrostática más intensa atribuido al mayor confinamiento dentro del anillo de *8*-MR, donde la proximidad a unidades AlO_4^-, la menor simetría del sitio y el aumento de EFGs intensifican la interacción cuadrupolar (Chester & Derouane, 2009; Fan et al., 2022).

Por último, la zeolita tipo MFI, caracterizada por un sistema de poros elípticos de *10*-MR interconectados (*ver Figura 6*), presenta una topología y distribución de especies FAl más restrictivas que las zeolitas tipo FAU y MOR (Holzinger et al., 2018). En el estado Full-Hidratado, se identifican dos señales en el espectro RMN-^{23}Na de estado sólido ubicadas en −3.95 ppm, correspondientes a cationes Na^+ atribuido a cationes solvatados (NC = 6) en la

mitad del canal principal atribuido al sitio SIII, y otra alrededor de 0.0 ppm, atribuida a especies altamente móviles dentro de los canales (*ver Figura 31*). Esta coexistencia indica un equilibrio entre cationes estructuralmente coordinados (parcialmente) y especies con mayor libertad de movimiento, debido a esto, los valores de C_q son muy pequeños (< 20 kHz) (Chester & Derouane, 2009; Mentzen, 2007).

Figura 31

Espectros RMN-^{23}Na de estado sólido de la zeolita tipo MFI



Por otro lado, en condiciones de hidratación parcial, la señal en 0.0 ppm no se observa, la señal ubicada en -4.0 ppm se atribuye a cationes sodios parcialmente hidratados en el canal de *10*-MR de la zeolita (sitio SIII); adicionalmente, aparece una señal en -6.1 ppm con un incremento significativo en el valor de C_q, asociada a cationes localizados en los canales de

10-MR y parcialmente deshidratados ubicados cerca a la intersección de los canales de *5*- y *6*-MR (sitio II). En este caso, el Na^+ comienza a coordinarse directamente con los oxígenos de la red, lo que genera una mayor interacción catión-red, aumentando el valor de C_q debido al entorno y la distribución eléctrica de la posición. Finalmente, en el estado deshidratado, se observa una señal adicional en -8.13 ppm (*ver Figura 31*) con un valor de C_q de 2.55 MHz, atribuido a la presencia de cationes confinados en el sitio SI (dentro de los canales de *5*-MR) interactuando fuertemente con los oxígenos de la red debido al alto valor de C_q que es consistente con entornos de baja simetría y fuerte interacción electrostática (Chester & Derouane, 2009; Z. K. Chu et al., 2011; Lin et al., 1991.; Mentzen, 2007; Rice et al., 2000).

Tabla 13

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de sodio presentes en las zeolitas tipo MFI

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Na^+_{rel.}$
Full-Hidratada	SIII	-3.95	0.014	0.0	46.7
	Na^+ móvil	0.0	0.003	0.0	53.3
Hidratada	SIII	-4.0	0.032	0.0	46.1
	SII	-6.1	0.643	0.0	53.9
Deshidratada	SIII	-4.0	0.074	0.0	33.9
	SI	-8.13	2.55	0.13	66.1

4.4.2 RMN-^{7}Li de estado sólido de zeolitas intercambiadas con litio

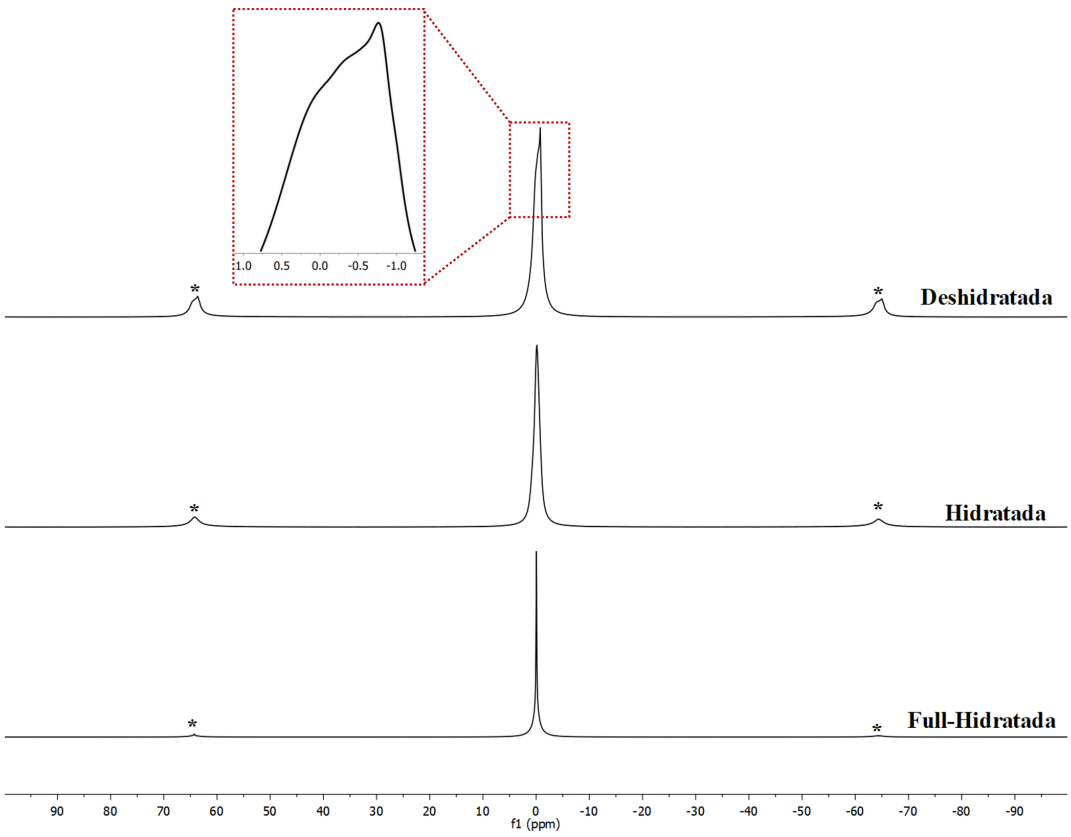
Para el análisis de los parámetros cuadrupolares (C_q y η) y corrimiento químico isotrópico (δ_{iso}) de las posiciones ocupadas por cationes litio se realizó la simulación de los

espectros de RMN-^{7}Li de estado sólido utilizando la interfaz de SOLA; se tomaron como referencia reportes de la literatura para cada posición y se realizó el ajuste hasta obtener la traza experimental. El momento cuadrupolar de núcleos de ^{7}Li es muy bajo (*ver sección 2.1.5.2*) y se ha reportado que los valores de C_q en entornos confinados y deshidratadas no superan los 200 kHz, lo cual hace que sus espectros sean casi equivalentes a núcleos con I = ½, por lo que las simulaciones de los espectros 1D se realizaron basados en reportes y en áreas de deconvolución convencionales (gaussiana y lorentziana) para la determinación de la distribución de cationes litio en cada posición cristalográfica (Zhu et al., 2007).

En la zeolita tipo FAU, la muestra completamente hidratada presenta una única señal centrada en 0.0 ppm (*ver Figura 32*), lo que indica la presencia de Li^+ en un entorno altamente simétrico (NC = 6), atribuido a cationes de litio completamente solvatados y a una mínima interacción con la red de la zeolita. Bajo condiciones parcialmente hidratadas, el espectro se observan múltiples señales en -0.1 ppm, la más intensa, asociada a Li^+ en la posición SI' con ligera perturbación del entorno local, mientras que el desplazamiento hacia valores positivos en 0.4 ppm evidencia una mayor interacción del catión con la red, atribuido a su localización en sitios internos tipo SI. Por otro lado, la señal a -0.8 ppm corresponde a entornos más confianados, ubicados en el centro del anillo de *6*-MR entre la caja de sodalita y la supercaja, tricoordinados con los átomos de oxígeno vecinos más cercanos asociados a posiciones tipo SIII (Chester & Derouane, 2009; Feuerstein et al., 1998; Feuerstein & Lobo, 1998).

Figura 32

Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo FAU.



En la muestra deshidratada se observa una redistribución significativa de las poblaciones, se observan señales en 0.4 ppm, -0.1 ppm, -0.5 ppm y -0.8 ppm. La aparición de la señal en -0.5 ppm se atribuyó a la ocupación de sitios tipo SII, mientras que el incremento relativo de la contribución a 0.4 ppm confirma la migración de Li^{+} hacia sitios más confinados (sitio SI). Este comportamiento se atribuye a un proceso de redistribución causado por la deshidratación de la zeolita intercambiada, donde el catión pasa de un estado altamente hidratado y simétrico a una distribución en múltiples sitios cristalográficamente diferentes con distintos grados de confinamiento (Feuerstein & Lobo, 1998; Zhu et al., 2007).

Tabla 14

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo FAU

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Li^+_{rel.}$
Full-Hidratada	-	0.0	0.0	0.0	100
Hidratada	SI	0.4	0.105	0.0	17.6
	SI’	-0.1	0.16	0.0	71.0
	SIII	-0.8	0.16	0.0	11.4
Deshidratada	SI	0.4	0.1	0.0	28.6
	SI’	-0.1	0.18	0.0	23.9
	SII	-0.5	0.11	0.0	25.3
	SIII	-0.8	0.16	0.0	22.2

En la zeolita tipo MOR, en la condición completamente hidratada se observa una única señal en -0.1 ppm, correspondiente a Li^+ altamente hidratado (sitio D/E). Sin embargo, en la muestra hidratada aparecen tres señales en -0.1 ppm, 0.71 ppm y -0.74 ppm (sitio E). La señal en 0.71 ppm indica una mayor interacción del Li^+ con la red, atribuida al confinamiento dentro del canal SC de la zeolita en el sitio A/B (*ver Figura 33*). En la muestra deshidratada, la señal en el espectro alrededor de 0.92 ppm confirma una interacción fuerte de unidades Si–O(Li^+)–Al y un alto grado de confinamiento de estos cationes en sitios A y/o B de la estructura. Por último, la señal en -0.02 ppm se atribuye a cationes distribuidos en posiciones D/E, ubicados en el poro MC de la zeolita, con un menor confinamiento. La migración de cationes Li^+ a posiciones confinadas (sitios A, B y C) se debe al menor tamaño

de este catión que es capaz de ingresar a estos poros con un menor tamaño (Chibani, Chebbi, Lebègue, Bučko, et al., 2016).

Figura 33

Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo MOR

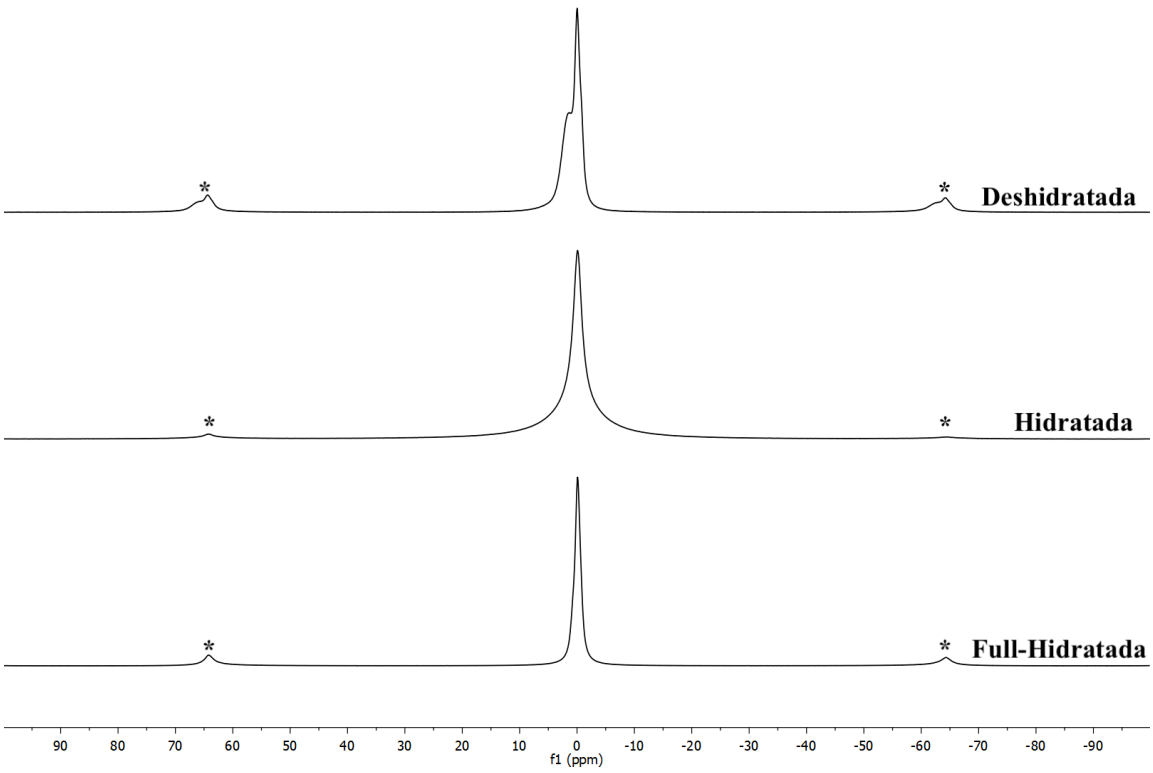


Tabla 15

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo MOR.

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Li^{+}_{rel.}$
Full-Hidratada	D/E	-0.1	-	-	100
	E	-0.74	-	-	16.7
Hidratada	D/E	-0.1	-	-	57.0
	A/B	0.71	-	-	26.3

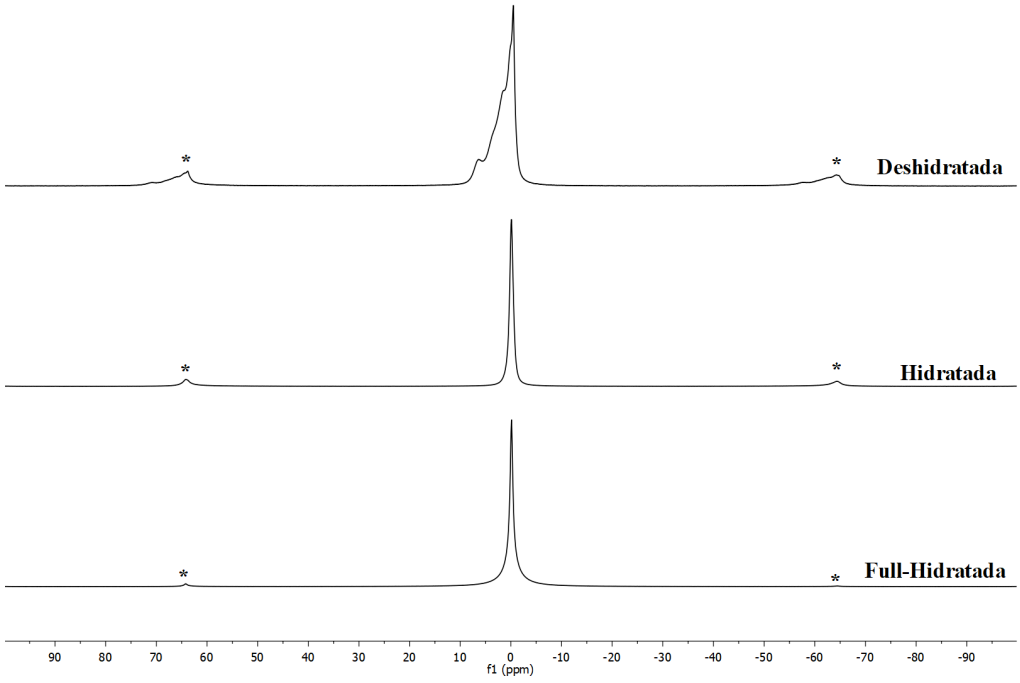
	E	-0.8	-	.	15.1
Deshidratada	D/E	-0.02	-	-	32.9
	A/B (SC)	0.92	-	-	52

.

Por su parte, en la zeolita tipo MFI se observa un comportamiento distinto, en el espectro RMN-^{7}Li de estado sólido para la zeolita completamente hidratada se observa una única señal en -0.1 ppm, correspondiente a Li^{+} totalmente solvatado en el canal principal de *10*-MR (sitio SIII) (*ver Figura 34*). En la muestra hidratada se identifican varias contribuciones en -0.1 ppm, -0.74 ppm y 0.71 ppm; la señal en -0.1 ppm se atribuye a cationes Li^{+} que permanecen solvatados en los poros de la zeolita (sitio III), la señal en -0.74 ppm se atribuye a cationes Li^{+} parcialmente hidratados en el canal de *10*-MR de la zeolita (sitio III), mientras que la señal observada en 0.71 ppm se asociada a cationes en el canal de *10*-MR pero en la intersección de los canales de la estructura MFI (sitio SI), donde la geometría local favorece una mayor proximidad entre el catión y los oxígenos asociados a tetraedros AlO_4^{-} (Mentzen, 2007).

Figura 34

Espectros RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita tipo MFI



Por último, en el espectro RMN-^{7}Li de estado sólido de la zeolita deshidratada aparecen señales en -0.47 ppm y 0.07 ppm atribuidas a especies de Li^{+} que aún conservan cierta movilidad, localizadas en los canales de *10*-MR de la estructura (sitio SIII). La señal observada a 1.74 ppm indica especies de Li^{+} más fuertemente coordinadas a los oxígenos de la red, con una menor movilidad y una interacción más directa con oxígenos pertenecientes a los tetraedros AlO_4^{-}. Estas especies se localizan en las intersecciones de canales (sitio SII), donde la densidad electrostática local es mayor y el confinamiento estructural favorece una mayor interacción con las unidades AlO_4^{-}. Finalmente, las señales a 3.5 ppm y 6.37 ppm se atribuyen a la presencia de especies altamente confinadas; asociadas a especies localizadas en posiciones altamente confinadas dentro de los canales sinusoidales (*4*-, *5*-, *6*-MR), donde la proximidad de estos cationes a tetraedros AlO_4^{-} genera desplazamientos químicos hacia

valores más positivos, evidenciando la ocupación de sitios progresivamente más restringidos dentro de la red MFI en función del contenido de agua en la red (Janda & Bell, 2013; Z. Li et al., 2021; Mentzen, 2007; Noack et al., 2005).

Tabla 16

Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de litio presentes en las zeolitas tipo MFI.

Condición	Posición	δ_{iso} [ppm]	C_q [MHz]	η	$\%Li^+_{rel.}$
Full-Hidratada	SIII	-0.1	-	-	100
	SIII	-0.74	-	-	16.7
Hidratada	SIII	-0.1	-	-	57.0
	SI	0.71	-	-	26.3
	SIII	-0,47	-	-	16.8
	SIII	0.07	-	-	17.2
Deshidratada	SI	1.74	-	-	40.2
	SII	3.5	-	-	17.5
	SII	6.37	-	-	8.3

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) confirmaron que las estructuras zeolíticas tipo FAU, MOR y MFI se mantienen tras los procesos de intercambio iónico con Li^+ y Na^+, sin un colapso estructural ni formación de fases secundarias. Sin embargo, el análisis por DRX no permitió identificar de manera exacta la distribución de los átomos de aluminio y silicio en posiciones-T cristalográficamente diferentes dentro de la red. Esto se debe a que las diferencias en factores de dispersión entre Si y Al son relativamente

pequeñas, lo que limita la sensibilidad de la técnica para distinguir entre estos elementos en estructuras ordenadas. Adicionalmente, tampoco permitió determinar con exactitud las posiciones extra-red ocupadas por cationes Na^+ y Li^+ debido a que las coordenadas de estos se promedian con las de la red y su factor de dispersión es mucho menor debido a su baja densidad electrónica.

La espectroscopía de RMN-^{27}Al de estado sólido mediante experimentos MQMAS se utilizó con el objetivo de obtener información sobre los entornos locales del aluminio en la red de cada zeolita. No obstante, la resolución espectral obtenida no permitió una diferenciación clara entre las distintas posiciones T no equivalentes. Esta limitación puede atribuirse a la baja sensibilidad de la técnica MQMAS en sistemas donde las diferencias en los parámetros cuadrupolares (Cq y η) entre sitios T son pequeñas, lo que produce una superposición significativa de señales. Adicionalmente, aunque la presencia de cationes extra-red puede inducir perturbaciones en el entorno local del aluminio, en el caso de cationes monovalentes de pequeño radio iónico como Li^+ y Na^+, estas variaciones no son suficientemente marcadas como para generar una separación espectral. A diferencia de sistemas intercambiados con cationes de mayor carga o tamaño, donde el campo eléctrico local se ve fuertemente perturbado y permite una discriminación indirecta más efectiva de las posiciones cristalográficamente distintas mediante MQMAS.

Los resultados de RMN-^{23}Na de estado sólido demostraron que el grado de confinamiento del catión está fuertemente influenciado tanto por el grado de hidratación y la topología de la zeolita. En la zeolita tipo FAU, el sodio presenta una alta movilidad y una redistribución clara entre estados hidratados y confinados; en la zeolita tipo MOR, el confinamiento geométrico favorece interacciones más fuertes con la red incluso en

condiciones hidratadas; por último, en la zeolita tipo MFI, la baja densidad de carga limita la cantidad de sitios disponibles, generando entornos más homogéneos pero con interacciones localmente intensas tras la deshidratación. Asimismo, el incremento en los valores de Cq y el desplazamiento hacia corrimientos químicos más negativos constituyen indicadores directos de una mayor distorsión del entorno local y, por ende, de un mayor grado de confinamiento del Na^+ dentro de la estructura.

Los resultados de RMN-^{7}Li de estado sólido evidencian que el entorno químico y el grado de confinamiento del catión están fuertemente determinados tanto por el estado de hidratación como por la topología de la zeolita. Mientras que en FAU se observa una redistribución clara entre múltiples sitios cristalográficos; en la zeolita tipo MOR el confinamiento en canales favorece interacciones más intensas con la red. Finalmente, en la zeolita tipo MFI la baja densidad de sitios conduce a entornos menos definidos pero electroestáticamente más distorsionados. Asimismo, los desplazamientos hacia valores positivos reflejan un incremento en la interacción entre el catión litio y especies FAl y, por tanto, un mayor grado de confinamiento dentro de la estructura zeolítica.

Referencias Bibliográficas

Andrew, E. R., Bradbury, A., & Eades, R. G. (1958). Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed. *Nature*, *182*(4650), 1659-1659.

Andrew, E. R., & Jasinski, A. (1971). Nuclear magnetic resonance spectra of rapidly-rotated solids containing reorienting molecular groups. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *4*(3), 391-400.

Arbel-Haddad, M., Harnik, Y., Schlosser, Y., & Goldbourt, A. (2022). Cesium immobilization in metakaolin-based geopolymers elucidated by 133Cs solid state NMR spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, *562*, 153570.

Baerlocher, C., & McCusker, L. B. (2019). Database of zeolite structures, 2017. *See http://www. iza-structure. org/databases*.

Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier.

Baur, W. H. (1964). On the cation and water positions in faujasite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, *49*(5-6), 697-704.

Behera, B., Ray, S. S., & Singh, I. D. (2007). NMR studies of FCC feeds, catalysts and coke. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 166, pp. 163-200). Elsevier.

Bello Jurado, E. (2018). *Estudio de tratamientos ácido/básicos en zeolitas monodimensionales. Correlación entre propiedades texturales y actividad catalítica (Tesis doctoral)*. Universidad Politécnica de Valencia.

Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Ayrault, P., Mignard, S., & Magnoux, P. (2008). NH3-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, *111*(1-3), 80-88.

Berger, S., & Braun, S. (2004). *200 and more NMR experiments: a practical course*. John Wiley & Sons.

Berkson, Z. J., Björgvinsdóttir, S., Yakimov, A., Gioffrè, D., Korzyński, M. D., Barnes, A. B., & Copéret, C. (2022). Solid-state NMR spectra of protons and quadrupolar nuclei at 28.2 T: Resolving signatures of surface sites with fast magic angle spinning. *JACS Au*, *2*(11), 2460-2465.

Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A., & Thibault-Starzyk, F. (2015). Probing zeolites by vibrational spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, *44*(20), 7262-7341.

Borfecchia, E., Beato, P., Svelle, S., Olsbye, U., Lamberti, C., & Bordiga, S. (2018). Cu-CHA–a model system for applied selective redox catalysis. *Chemical Society Reviews*, *47*(22), 8097-8133.

Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, *254*, 3-16.

Castillo, J. M., Silvestre-Albero, J., Rodriguez-Reinoso, F., Vlugt, T. J., & Calero, S. (2013). Water adsorption in hydrophilic zeolites: experiment and simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(40), 17374-17382.

Chan, J. C. (2011). Solid-state NMR techniques for the structural determination of amyloid fibrils. *Solid State NMR*, 47-88.

Chatterjee, A., & Mizukami, F. (2004). Location and role of exchangeable cations in zeolite catalysis: a first principle study. *Chemical Physics Letters*, *385*(1-2), 20-24.

Chen, W. H., Huang, S. J., Lai, C. S., Tsai, T. C., Lee, H. K., & Liu, S. B. (2003). Effects of binder, coking and regeneration on acid properties of H-mordenite during TDP reaction. *Research on chemical intermediates*, *29*(7), 761-772.

Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2009). *Zeolite characterization and catalysis* (Vol. 360). New York: Springer.

Chibani, S., Chebbi, M., Lebègue, S., Bučko, T., & Badawi, M. (2016). A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H-, Na-, Ag-, and Cu-mordenite. *The Journal of chemical physics*, *144*(24).

Chibani, S., Chebbi, M., Lebègue, S., Cantrel, L., & Badawi, M. (2016). Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *18*(36), 25574-25581.

Chu, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S. J., ... & Deng, F. (2011). Acidic strengths of Brønsted and Lewis acid sites in solid acids scaled by 31P NMR chemical shifts of adsorbed trimethylphosphine. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(15), 7660-7667.

Claridge, T. D. (2016). *High-resolution NMR techniques in organic chemistry* (Vol. 27). Elsevier.

Conner, W. C., Vincent, R., Man, P., & Fraissard, J. (1990). Flexibility in zeolites: 29Si NMR studies of ZSM-5 frame transitions. *Catalysis letters*, *4*(1), 75-83.

Dědeček, J., Sobalík, Z., & Wichterlová, B. (2012). Siting and distribution of framework aluminium atoms in silicon-rich zeolites and impact on catalysis. *Catalysis Reviews*, *54*(2), 135-223.

Dhiman, I., Bhowmik, D., Shrestha, U. R., Cole, D. R., & Gautam, S. (2018). Effect of molecular shape on rotation under severe confinement. *Chemical Engineering Science*, *180*, 33-41.

Du, X., Gao, X., Zhang, H., Li, X., & Liu, P. (2013). Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites. *Catalysis Communications*, *35*, 17-22.

Du, X., Zhang, H., Li, X., Tan, Z., Liu, H., & Gao, X. (2013). Cation location and migration in lanthanum-exchanged NaY zeolite. *Chinese Journal of Catalysis*, *34*(8), 1599-1607.

Ennaert, T., Schutyser, W., Dijkmans, J., Dusselier, M., & Sels, B. F. (2016). Conversion of biomass to chemicals: the catalytic role of zeolites. In *Zeolites and zeolite-like materials* (pp. 371-431). Elsevier.

Fan, B., Zhang, W., Gao, P., Hou, G., Liu, R., Xu, S., ... & Liu, Z. (2022). Quantitatively mapping the distribution of intrinsic acid sites in mordenite zeolite by high-field 23Na solid-state nuclear magnetic resonance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *13*(23), 5186-5194.

Fejes, P., Nagy, J. B., Halász, J., & Oszkó, A. (1998). Heat-treatment of isomorphously substituted ZSM-5 zeolites and its structural consequences: An X-ray

diffraction, 29Si MAS-NMR, XPS and FT-IR spectroscopy study. *Applied Catalysis A: General*, *175*(1-2), 89-104.

Feuerstein, M., Engelhardt, G., McDaniel, P. L., MacDougall, J. E., & Gaffney, T. R. (1998). Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, *26*(1-3), 27-35.

Feuerstein, M., & Lobo, R. F. (1998). Characterization of Li cations in zeolite LiX by solid-state NMR spectroscopy and neutron diffraction. *Chemistry of materials*, *10*(8), 2197-2204.

Fletcher, R. E., Ling, S., & Slater, B. (2017). Violations of Löwenstein's rule in zeolites. *Chemical Science*, *8*(11), 7483-7491.

Freitas, C., Barrow, N. S., & Zholobenko, V. (2018). Accessibility and location of acid sites in zeolites as probed by fourier transform infrared spectroscopy and magic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Johnson Matthey Technology Review*, *62*(3), 279-290.

Freude, D., Beckert, S., Stallmach, F., Kurzhals, R., Täschner, D., Toufar, H., ... & Haase, J. (2013). Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by 1H, 6Li and 7Li NMR spectroscopy and diffusometry. *Microporous and mesoporous materials*, *172*, 174-181.

Frising, T., & Leflaive, P. (2008). Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous materials*, *114*(1-3), 27-63.

Fyfe, C. A., Thomas, J. M., Klinowski, J., & Gobbi, G. C. (1983). Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *22*(4), 259-275.

Gan, Z. (2007). 13C/14N heteronuclear multiple-quantum correlation with rotary resonance and REDOR dipolar recoupling. *Journal of Magnetic Resonance*, *184*(1), 39-43.

Nery, J. G., Giotto, M. V., Mascarenhas, Y. P., Cardoso, D., Zotin, F. M. Z., & Sousa-Aguiar, E. F. (2000). Rietveld refinement and solid state NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, *41*(1-3), 281-293.

Gilson, J. P., Fernandez, C., & Thibault-Starzyk, F. (2009). New insights on zeolite chemistry by advanced IR and NMR characterization tools. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *305*(1-2), 54-59.

Gong, K., Liu, Z., Liang, L., Zhao, Z., Guo, M., Liu, X., ... & Hou, G. (2021). Acidity and local confinement effect in mordenite probed by solid-state NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *12*(9), 2413-2422.

Gopinath, T., & Veglia, G. (2013). Orphan spin operators enable the acquisition of multiple 2D and 3D magic angle spinning solid-state NMR spectra. *The Journal of chemical physics*, *138*(18).

Hartmann, S. R., & Hahn, E. L. (1962). Nuclear double resonance in the rotating frame. *Physical Review*, *128*(5), 2042.

Herreros, B., Man, P. P., Manoli, J. M., & Fraissard, J. (1992). Solid-state 139La NMR investigation of lanthanum-exchanged Y zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (6), 464-466.

Hiyoshi, N., Ikeda, T., Hasegawa, Y., & Sato, K. (2021). Observation of La-exchanged NaY zeolite using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, *311*, 110711.

Hunger, M. (s.f.). *Characterization of silicon-containing catalysts by ^29Si solid-state NMR*. Michael Hunger. https://www.michael-hunger.de/methoden/method12.pdf

Hunger, M., Schenk, U., & Buchholz, A. (2000). Mobility of cations and guest compounds in cesium-exchanged and impregnated zeolites Y and X investigated by high-temperature MAS NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(51), 12230-12236.

Hutson, N. D., Reisner, B. A., Yang, R. T., & Toby, B. H. (2000). Silver ion-exchanged zeolites Y, X, and low-silica X: Observations of thermally induced cation/cluster migration and the resulting effects on the equilibrium adsorption of Nitrogen. *Chemistry of materials*, *12*(10), 3020-3031.

Ikuno, T., Chaikittisilp, W., Liu, Z., Iida, T., Yanaba, Y., Yoshikawa, T., ... & Okubo, T. (2015). Structure-directing behaviors of tetraethylammonium cations toward zeolite beta revealed by the evolution of aluminosilicate species formed during the crystallization process. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(45), 14533-14544.

Janda, A., & Bell, A. T. (2013). Effects of Si/Al ratio on the distribution of framework Al and on the rates of alkane monomolecular cracking and dehydrogenation in H-MFI. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(51), 19193-19207.

Jaramillo, E., Grey, C. P., & Auerbach, S. M. (2001). Molecular dynamics studies of hydrofluorocarbons in faujasite-type zeolites: Modeling guest-induced cation migration in dry zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(49), 12319-12329.

Kalogeras, J. M., & Vassilikou-Dova, A. (1996). Molecular mobility in microporous architectures: conductivity and dielectric relaxation phenomena in natural and synthetic zeolites. *Crystal Research and Technology*, *31*(6), 693-726.

Kao, H. M., & Grey, C. P. (1996). Characterization of the Lewis acid sites in zeolite HY with the probe molecule trimethylphosphine, and 31P/27Al double resonance NMR. *Chemical physics letters*, *259*(3-4), 459-464.

Kao, H. M., & Grey, C. P. (1996). Probing the Brønsted and Lewis acidity of zeolite HY: a 1H/27Al and 15N/27Al TRAPDOR NMR study of monomethylamine adsorbed on HY. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(12), 5105-5117.

Klein, P., Dedecek, J., Thomas, H. M., Whittleton, S. R., Pashkova, V., Brus, J., ... & Sklenak, S. (2015). NMR crystallography of monovalent cations in inorganic matrixes: Li+ siting and the local structure of Li+ sites in ferrierites. *Chemical Communications*, *51*(43), 8962-8965.

Klein, P., Pashkova, V., Thomas, H. M., Whittleton, S. R., Brus, J., Kobera, L., ... & Sklenak, S. (2016). Local structure of cationic sites in dehydrated zeolites inferred from 27Al magic-angle spinning NMR and density functional theory calculations. A study on Li-, Na-, and K-Chabazite. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*(26), 14216-14225.

Krylova, E. A., Shelyapina, M. G., Nowak, P., Harańczyk, H., Chislov, M., Zvereva, I. A., ... & Petranovskii, V. (2018). Mobility of water molecules in sodium-and copper-exchanged mordenites: Thermal analysis and 1H NMR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, *265*, 132-142.

Ladd, M. F. C., & Palmer, R. A. (2003). Structure determination by X-ray crystallography (4th ed.). Springer.

Lakiss, L., Vicente, A., Gilson, J. P., Valtchev, V., Mintova, S., Vimont, A., ... & Bricker, J. (2020). Probing the brønsted acidity of the external surface of faujasite-type zeolites. *ChemPhysChem*, *21*(16), 1873-1881.

Lauerer, A., Kurzhals, R., Toufar, H., Freude, D., & Kärger, J. (2018). Tracing compartment exchange by NMR diffusometry: Water in lithium-exchanged low-silica X zeolites. *Journal of Magnetic Resonance*, *289*, 1-11.

Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J. A., Parise, J. B., Hanson, J. C., & Kim, S. J. (2002). Non-framework cation migration and irreversible pressure-induced hydration in a zeolite. *Nature*, *420*(6915), 485-489.

Limei, Q. I. U., Ying, F. U., Jinyu, Z. H. E. N. G., Nangui, H. U. A. N. G., Lijun, L. U., Xiuzhi, G. A. O., ... & Guangtong, X. U. (2017). Investigation on the cation location, structure and performances of rare earth-exchanged Y zeolite. *Journal of Rare Earths*, *35*(7), 658-666.

Li, J., Gao, M., Yan, W., & Yu, J. (2023). Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties. *Chemical Science*, *14*(8), 1935-1959.

Li, S., & Deng, F. (2013). Recent advances of solid-state NMR studies on zeolites. *Annual reports on NMR spectroscopy*, *78*, 1-54.

Li, S., Lafon, O., Wang, W., Wang, Q., Wang, X., Li, Y., ... & Deng, F. (2020). Recent Advances of Solid-State NMR Spectroscopy for Microporous Materials. *Advanced Materials*, *32*(44), 2002879.

Li, S., Zheng, A., Su, Y., Fang, H., Shen, W., Yu, Z., ... & Deng, F. (2010). Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(15), 3895-3903.

Li, S., Zheng, A., Su, Y., Zhang, H., Chen, L., Yang, J., ... & Deng, F. (2007). Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: a combined solid-state NMR and theoretical calculation study. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(36), 11161-11171.

Li, S., Zhou, L., Zheng, A., & Deng, F. (2015). Recent advances in solid state NMR characterization of zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, *36*(6), 789-796.

Li-xin, L. I. A. N. G., Feng, D. E. N. G., & Guang-jin, H. O. U. (2019). Quantitative cross polarization Magic-Angle spinning NMR spectroscopy in solids. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, *37*(1), 1-15.

Lim, K. H., & Grey, C. P. (2000). Characterization of extra-framework cation positions in zeolites NaX and NaY with very fast 23Na MAS and multiple quantum MAS NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *122*(40), 9768-9780.

Lin, J. C., Chao, K. J., & Wang, Y. (1991). The location of cations in Cs-exchanged ZSM-5 zeolite. *Zeolites*, *11*(4), 376-379.

MacKenzie, K. J., & Smith, M. E. (2002). *Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials* (Vol. 6). Elsevier.

Mafra, L., Vidal-Moya, J. A., & Blasco, T. (2012). Structural characterization of zeolites by advanced solid state NMR spectroscopic methods. In *Annual reports on NMR spectroscopy* (Vol. 77, pp. 259-351). Academic Press.

Marchetti, A., Chen, J., Pang, Z., Li, S., Ling, D., Deng, F., & Kong, X. (2017). Understanding surface and interfacial chemistry in functional nanomaterials via solid-state NMR. *Advanced Materials*, *29*(14), 1605895.

McCusker, L. B. (2005). IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, *57*(1), 1-16.

Medek, A., Harwood, J. S., & Frydman, L. (1995). Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: A new method for the study of quadrupolar nuclei in solids. *Journal of the American Chemical Society*, *117*(51), 12779-12787.

Duer, M. J. (Ed.). (2008). *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications*. John Wiley & Sons.

Noack, M., Kölsch, P., Seefeld, V., Toussaint, P., Georgi, G., & Caro, J. (2005). Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, *79*(1-3), 329-337.

Norby, P., Poshni, F. I., Gualtieri, A. F., Hanson, J. C., & Grey, C. P. (1998). Cation migration in zeolites: an in situ powder diffraction and MAS NMR study of the structure of zeolite Cs (Na)− Y during dehydration. *The Journal of Physical Chemistry B*, *102*(5), 839-856.

Palčić, A., & Valtchev, V. (2020). Analysis and control of acid sites in zeolites. *Applied Catalysis A: General*, *606*, 117795.

Pan, S. S., Lin, L. T. X., Komvokis, V., Spann, A., Clough, M., & Yilmaz, B. (2015). Nanomaterials fueling the world. In *Nanomaterials for sustainable energy* (pp. 3-18). American Chemical Society.

Pankin, I. A., Martini, A., Lomachenko, K. A., Soldatov, A. V., Bordiga, S., & Borfecchia, E. (2020). Identifying Cu-oxo species in Cu-zeolites by XAS: A theoretical survey by DFT-assisted XANES simulation and EXAFS wavelet transform. *Catalysis Today*, *345*, 125-135.

Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2003). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Boston, MA: Springer US.

Rakov, L. T. (2006). Mechanisms of isomorphic substitution in quartz. *Geochemistry International*, *44*(10), 1004-1014.

Ramsahye, N. A., & Bell, R. G. (2005). Cation mobility and the sorption of chloroform in zeolite NaY: molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(10), 4738-4747.

Marthala, V. R., Wang, W., Jiao, J., Jiang, Y., Huang, J., & Hunger, M. (2007). Effect of probe molecules with different proton affinities on the coordination of boron atoms in dehydrated zeolite H-[B] ZSM-5. *Microporous and mesoporous materials*, *99*(1-2), 91-97.

Rieg, C., Li, Z., Kurtz, A., Schmidt, M., Dittmann, D., Benz, M., & Dyballa, M. (2020). A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External

Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(1), 515-525.

Rocha, J., Morais, C. M., & Fernandez, C. (2004). Progress in multiple-quantum magic-angle spinning NMR spectroscopy. *New Techniques in Solid-State NMR*, 141-194.

Sakthivel, A., & Singh, A. K. (2015). Role of meso/microporous molecular sieve composite materials on various catalytic transformations. In *Sustainable Catalytic Processes* (pp. 1-21). Elsevier.

Sandoval-Díaz, L. E., González-Amaya, J. A., & Trujillo, C. A. (2015). General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and mesoporous materials*, *215*, 229-243.

Sastre, G., Fornes, V., & Corma, A. (2002). On the preferential location of Al and proton siting in zeolites: a computational and infrared study. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(3), 701-708.

Schüßler, F., Pidko, E. A., Kolvenbach, R., Sievers, C., Hensen, E. J., van Santen, R. A., & Lercher, J. A. (2011). Nature and location of cationic lanthanum species in high alumina containing faujasite type zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(44), 21763-21776.

Seo, Y., Cho, K., Jung, Y., & Ryoo, R. (2013). Characterization of the surface acidity of MFI zeolite nanosheets by 31P NMR of adsorbed phosphine oxides and catalytic cracking of decalin. *Acs Catalysis*, *3*(4), 713-720.

Signorile, M., Borfecchia, E., Bordiga, S., & Berlier, G. (2022). Influence of ion mobility on the redox and catalytic properties of Cu ions in zeolites. *Chemical Science*, *13*(35), 10238-10250.

Silaghi, M. C., Chizallet, C., Sauer, J., & Raybaud, P. (2016). Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, *339*, 242-255.

Simon, U., & Franke, M. E. (2000). Electrical properties of nanoscaled host/guest compounds. *Microporous and mesoporous materials*, *41*(1-3), 1-36.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2007) Principles of Instrumental Analysis. Sixth Edition, Brooks Cole, Belmont, 1039.

Smith, L. J., Eckert, H., & Cheetham, A. K. (2000). Site preferences in the mixed cation zeolite, Li, Na-chabazite: a combined solid-state NMR and neutron diffraction study. *Journal of the American Chemical Society*, *122*(8), 1700-1708.

Smith, L. J., Eckert, H., & Cheetham, A. K. (2001). Potassium cation effects on site preferences in the mixed cation zeolite Li, Na− chabazite. *Chemistry of materials*, *13*(2), 385-391.

Steciuk, G., Schäf, O., Tortet, L., Pizzala, H., Palatinus, L., Hornfeck, W., & Paillaud, J. L. (2021). A New Lithium-Rich Zeolitic 10-MR Zincolithosilicate MZS-1 Hydrothermally Synthesized under High Pressure and Characterized by 3D Electron Diffraction. *European Journal of Inorganic Chemistry*, *2021*(7), 628-638.

Tonetto, G., Atias, J., & De Lasa, H. J. A. C. A. G. (2004). FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General*, *270*(1-2), 9-25.

Touloumet, Q., Postole, G., Massin, L., Lorentz, C., & Auroux, A. (2023). Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems. *Journal of Materials Chemistry A*, *11*(6), 2737-2753.

Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Ion exchange in zeolites. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 137, pp. 467-524). Elsevier.

Tricot, G., Trébosc, J., Pourpoint, F., Gauvin, R., & Delevoye, L. (2014). The D-HMQC MAS-NMR technique: An efficient tool for the editing of through-space correlation spectra between quadrupolar and spin-1/2 (31P, 29Si, 1H, 13C) nuclei. In *Annual Reports on NMR spectroscopy* (Vol. 81, pp. 145-184). Academic Press.

Wang, N. N., Wang, Y., Cheng, H. F., Fu, M. E., Tao, Z., & Wu, W. Z. (2013). Relationship between two characteristic diffractions and the status of cationic lanthanum species in zeolite LaNaY. *Journal of Porous Materials*, *20*(5), 1371-1378.

Wang, S., He, Y., Jiao, W., Wang, J., & Fan, W. (2019). Recent experimental and theoretical studies on Al siting/acid site distribution in zeolite framework. *Current Opinion in Chemical Engineering*, *23*, 146-154.

Hunger, M., Engelhardt, G., & Weitkamp, J. (1994). Cation migration in zeolite lanay investigated by multi-nuclear solid-state NMR. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 84, pp. 725-732). Elsevier.

Whiting, G. T., Meirer, F., Valencia, D., Mertens, M. M., Bons, A. J., Weiss, B. M., ... & Weckhuysen, B. M. (2014). Selective staining of Brønsted acidity in zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates using thiophene as a probe. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(39), 21531-21542.

Xin, S., Wang, Q., Xu, J., Feng, N., Li, W., & Deng, F. (2017). Heteronuclear correlation experiments of 23Na-27Al in rotating solids. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, *84*, 103-110.

Xu, B., Bordiga, S., Prins, R., & van Bokhoven, J. A. (2007). Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, *333*(2), 245-253.

Xu, J., Wang, Q., Li, S., & Deng, F. (2019). *Solid-state NMR in zeolite catalysis* (Vol. 103). Singapore: Springer.

Yi, X., Liu, K., Chen, W., Li, J., Xu, S., Li, C., ... & Zheng, A. (2018). Origin and structural characteristics of tri-coordinated extra-framework aluminum species in dealuminated zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, *140*(34), 10764-10774.

Yu, S., & Tian, H. (2014). Acidity characterization of rare-earth-exchanged Y zeolite using 31P MAS NMR. *Chinese Journal of Catalysis*, *35*(8), 1318-1328.

Yu, S., Yan, J., Lin, W., Long, J., & Liu, S. B. (2021). Effects of lanthanum incorporation on stability, acidity and catalytic performance of Y zeolites. *Catalysis Letters*, *151*(3), 698-712.

Zheng, A., Deng, F., & Liu, S. B. (2014). Acidity characterization of solid acid catalysts by solid-state 31P NMR of adsorbed phosphorus-containing probe molecules. In *Annual reports on NMR Spectroscopy* (Vol. 81, pp. 47-108). Academic Press.

Zheng, A., Li, S., Deng, F. (2016). Solid-State NMR Characterization of Acidity of Solid Catalysts. In: Webb, G. (eds) Modern Magnetic Resonance. Springer, Cham.

Zhu, J., Mosey, N., Woo, T., & Huang, Y. (2007). Study of the adsorption of toluene in zeolite LiNa− Y by solid-state NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(36), 13427-13436.