

**Caracterización de la Acidez en las Zeolitas HY y USY Mediante Resonancia  
Magnética Nuclear de Estado Sólido**

**Monica Patricia Pinto Salazar**

**Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Química**

**Directores**

**Juan Carlos Poveda Jaramillo  
Ph.D. Ciencias Químicas**

**Daniel Ricardo Molina Velasco  
Ph.D. Química**

**Codirector**

**Alexander Guzmán Monsalve  
Ph.D. Química**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Química  
Bucaramanga  
2017**

*Para mi familia, su apoyo, amor y  
comprensión permitieron la  
culminación de esta tesis.*

### **Agradecimientos**

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear y al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molécula (LEAM) por la infraestructura proporcionada para la ejecución de este trabajo.

A los directores del trabajo, Daniel Ricardo Molina y Juan Carlos Poveda como también al codirector de la tesis, Alexander Guzmán Monsalve por el tiempo dedicado a la realización del trabajo.

A Technische Universität Darmstadt, al professor Gerd Buntkowsky por permitirme ser parte de su grupo durante la estancia de investigación, a Hergen Breitzke y Pedro Groszewicz por el tiempo dedicado a la enseñanza de RMN de Estado sólido.

A todas aquellas personas que me acompañaron en el transcurso de este trabajo y aportaron en mi desempeño personal y profesional: Mary Helena, Mónica Flórez, Claudia Durán y Ximena Ramírez.

A Ximena Calderón, mi hermana por elección, por su apoyo incondicional.

A mis padres y hermanos que siempre apoyan mis proyectos y me brindan su ayuda para ejecutarlos y culminarlos.

Al convenio COLCIENCIAS- ECOPETROL No. 0403 del 2013 por la beca de sostenimiento.

## Tabla de Contenido

<b>Introducción</b> .....	21
<b>1. Capítulo 1: Zeolita Faujasita y Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido</b> .....	24
1.1 Introducción a la zeolita faujasita y su acidez.....	24
1.1.1 Desarrollo histórico. ....	24
1.1.2 Zeolitas. ....	27
1.1.3 Acidez en zeolitas. ....	29
1.1.4 Modificaciones post-síntesis.....	32
1.2 Introducción a resonancia magnética nuclear de estado sólido.....	35
1.2.1 Principales interacciones en RMN de sólidos. ....	38
1.2.2 Núcleos cuadrupolares.....	40
<b>2 Capítulo 2: Caracterización estructural de la zeolita HY y USY mediante RMN de estado sólido, DRX y FRX</b> .....	43
2.1 Introducción .....	43
2.2 Preparación de muestras.....	44
2.3 Análisis Elemental.....	46
2.3.1 Parte experimental. ....	47
2.3.2 Resultados.....	47
2.4 Caracterización mediante Difracción de rayos X.....	49
2.4.1 Parte experimental. ....	49
2.4.2 Resultados y discusión.....	49
2.5 Caracterización de las zeolitas HY y USY mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	54

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

2.5.1	Equipo y Materiales..	54
2.5.1	Parámetros para la adquisición de datos..	55
2.5.2	Deshidratación de las muestras previo a la medición por RMN $^1\text{H}$ ..	56
2.5.3	Procesamiento de espectros de RMN..	57
2.5.4	RMN $^{29}\text{Si}$ y $^{29}\text{Si}$ CP en zeolitas. ....	57
2.5.5	RMN $^{27}\text{Al}$ para la caracterización de zeolitas. ....	66
2.5.6	RMN $^{27}\text{Al}$ MQ MAS para la caracterización de zeolitas. ....	69
2.5.7	RMN $^1\text{H}$ Estudios en zeolitas.....	81
2.5.8	$^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ LG HETCOR para la caracterización de zeolitas.....	92
2.6	Conclusiones Capítulo 2.....	101
<b>3</b>	<b>Capítulo 3: Caracterización de las muestras con impregnación de especies de níquel y molibdeno.....</b>	<b>103</b>
3.1	Introducción .....	103
3.2	Parte experimental.....	104
3.3	Resultados y discusión .....	105
3.3.1	Caracterización mediante Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X.....	105
3.3.2	RMN $^{29}\text{Si}$ y $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP.....	109
3.3.3	RMN $^{27}\text{Al}$ y $^{27}\text{Al}$ MQ.....	113
3.3.4	RMN $^1\text{H}$ .....	124
3.3.5	RMN $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ HETCOR.....	129
3.4	Conclusiones Capítulo 3.....	132
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4: Caracterización de la fuerza ácida de grupos hidroxilo en las muestras de zeolita mediante RMN <math>^1\text{H}</math> empleando acetonitrilo como molécula sonda .....</b>	<b>133</b>

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

4.1	Introducción .....	133
4.2	Parte experimental.....	135
4.3	Resultados y discusión .....	137
4.4	Efecto de la temperatura sobre la interacción molécula sonda-sitio ácido mediante RMN-ES .....	143
4.4.1	Resultados y discusión.....	143
4.5	Conclusiones capítulo 4 .....	147
<b>5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>148</b>
<b>6.</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>149</b>
	<b>Referencias bibliográficas .....</b>	<b>150</b>

**ABREVIACIONES**

<b>CP</b>	Cross-Polarization
<b>CD<sub>3</sub>CN</b>	Acetonitrilo deuterado
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>EDTA</b>	Ethylenediaminetetraacetic acid
<b>FID</b>	Free Induction Decay
<b>FRX</b>	Fluorescencia de rayos X
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>LG-HETCOR</b>	Lee Goldberg Heteronuclear correlation
<b>MAS</b>	Magic Angle Spinning
<b>MQ</b>	Multiple Quantum
<b>NNN</b>	Next-Nearest Neighbors
<b>ND</b>	No Determinado
<b>PBS</b>	Pseudo Bridging Silanol
<b>Q<sup>n</sup></b>	Silicio enlazado a grupos n -OSi
<b>RF</b>	Radio Frecuencia
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>USY</b>	Ultrastable Steaming Zeolite Y

### Lista de Figuras

Figura 1. 1 Construcción de cuatro estructuras de zeolita diferentes.(Adaptado de Auerbach et al., 2003) .....	29
Figura 1. 2 Formación de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en las zeolitas.( Adaptado de Hara, Nakajima, & Kamata, 2015) .....	31
Figura 1. 3 Grupos silanoles en zeolitas y materiales mesoporosos. ( Adaptado de Comas-Vives, 2015) .....	31
Figura 1. 4 Representación de la formación de un silanol “nests” ( Adaptado de Anpo, Onaka, & Yamashita, 2002) .....	31
Figura 1.5 Esquema de la formación de mesoporos mediante tratamiento hidrotermico (Puntos negros: atomos de Al, circulos abiertos: atomos de Al extraidos de la estructura, linea punteada: mesoporos formados). ( Adaptado de Silaghi et al., 2014).....	34
Figura 1. 6 Mecanismo de reacción del agente acomplejante EDTA en zeolitas.( Adaptado de Machado, n.d.) .....	34
Figura 1. 7 Esquema de la técnica MAS ( Adaptado de Hunger & Weitkamp, 2004) .....	36
Figura 1. 8 Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN en estático de muestras sólidas. ( Adaptado de BLASCO L., 2005) .....	40
Figura 1. 9 Efecto de los acoplamiento cuadrupolares de primer y segundo orden para un espín nuclear $I=3/2$ . .....	41
Figura 2. 1 Difractogramas de rayos X de la zeolita de partida ( $\text{NH}_4\text{NaY}$ ) y la muestra HY .....	51
Figura 2. 2 Difractogramas de rayos X de las muestras USY, USY-EDTA y USY-HCl. ....	53
Figura 2. 3 Rotor de 4mm empleado para la caracterización por RMN. ....	54

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Figura 2.4 Espectrómetro de RMN de estado sólido de 9.4 Teslas. Ubicado en el laboratorio de RMN PTG UIS. ....	54
Figura 2. 5 Procedimiento realizado para la deshidratación de las muestras.....	56
Figura 2.6 Especies Si(nAl) que se encuentran en zeolitas(a), rango de desplazamientos químicos de RMN $^{29}\text{Si}$ de las unidades Si (nAL) en la red de zeolitas.(b) ( Adaptado de Mafra, Vidal-moya, & Blasco, 2012) .....	59
Figura 2.7 Esquema de las unidades de Silicio $\text{Q}^3$ , $\text{Q}^2$ , $\text{Q}^1$ para grupos silanoles (a). Rango de desplazamientos químicos de RMN $^{29}\text{Si}$ para éstas unidades (b). ( Adaptado de Mafra et al., 2012).....	59
Figura 2. 8 Espectro experimental y deconvolución RMN $^{29}\text{Si}$ (a) Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución. Espectro experimental $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP (b) de zeolita HY.....	61
Figura 2.9 Espectro experimental de RMN $^{29}\text{Si}$ de zeolita $\text{NH}_4\text{NaY}$ (a) y zeolita USY (b). .....	63
Figura 2. 10 Espectro RMN $^{29}\text{Si}$ /CP de zeolita USY(a), USY-EDTA (b) y USY-HCl(c).....	64
Figura 2. 11 Espectro RMN $^{29}\text{Si}$ de zeolita USY (a), USY-EDTA (b) y USY-HCl (c). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución. ....	65
Figura 2.12 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ para las diferentes muestras de zeolita. (a) HY (b) .....	68
Figura 2. 13 Espectro RMN $^{27}\text{Al}$ MQ de la Zeolita $\text{NaNH}_4\text{Y}$ y traza experimental de la señal a 60ppm. ....	71
Figura 2.14 Comandos de entrada para simulación de señales RMN $^{27}\text{Al}$ por SIMPSON (Izquierda) y traza teórica (derecha) de la señal a 61 ppm en el experimento $^{27}\text{Al}$ MQ MAS con $\eta=0$ . ....	71
Figura 2. 15. Interpretación gráfica del espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ MQ. ....	72

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Figura 2. 16 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ MQ de las muestras a) $\text{NH}_4\text{NaY}$ b) HY .....	76
Figura 2. 17 Espectro RMN $^{27}\text{Al}$ de zeolita $\text{NH}_4\text{NaY}$ (a) y HY (b). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.....	77
Figura 2.18 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ MQ de las muestras a) USY b) USY-EDTA y c) USY-HCl. 79	
Figura 2.19 Esquema de las posibles especies de aluminio en las muestras.(Jiao et al., 2005) ...	80
Figura 2.20 Espectro RMN $^{27}\text{Al}$ de zeolita $\text{NH}_4\text{NaY}$ (a), HY(b), USY (c), USY-EDTA (d) y USY-HCl (e). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución. ....	80
Figura 2.21 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita HY. Deconvolución: Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.....	85
Figura 2.22 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita USY. Deconvolución: Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.....	87
Figura 2. 23 Comparación de los espectros RMN $^1\text{H}$ de las muestras USY y USY-EDTA. ....	89
Figura 2. 24 Comparación de los espectros RMN $^1\text{H}$ de las muestras USY y USY-HCl. ....	90
Figura 2. 25 Concentración total de los grupos OH en las muestras de zeolita en función de la relación Si/Al global obtenida posterior a los diferentes tratamientos .....	91
Figura 2. 26 Concentración de grupos OH en la supercavidad ( $\text{SiOHAl sup}$ ) y en la sodalita ( $\text{SiOHAl sod}$ ) en las muestras en función de la relación Si/Al.....	92
Figura 2. 27 Espectro RMN $^{27}\text{Al}$ de la zeolita HY deshidratada. ....	94
Figura 2. 28 Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ $\{^1\text{H}\}$ LG HETCOR de la zeolita HY deshidratada. ....	95
Figura 2. 29 Modelo propuesto para el nuevo sitio ácido de Brönsted en catalizadores silicio-aluminio. Acido de Brönsted consistiendo de la coordinación flexible entre oxígenos de SiOH y Al(IV) vecinos.(Kim et al., 2016).....	99

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Figura 2. 30 Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ $\{^1\text{H}\}$ LG HETCOR de la zeolita USY (a) zeolita USY-EDTA (b) y zeolita USY-HCl (c) deshidratadas. ....	100
Figura 3. 1 Difractogramas de rayos X de las zeolitas HY y HY/NiMo .....	107
Figura3. 2 Difractogramas de rayos X de las zeolitas USY, USY-EDTA, USY-HCl y las muestras impregnadas con soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	108
Figura3. 3 Espectro experimental y deconvolución de RMN $^{29}\text{Si}$ (a). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución y $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP (b) de zeolita HY/NiMo. ....	110
Figura 3. 4 Espectro experimental y deconvolución de RMN $^{29}\text{Si}$ de zeolita (a) USY/NiMo (b) USY-EDTA/NiMo y (c) USY-HCl/NiMo. Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución. ....	112
Figura3. 5 Espectros de RMN $^{27}\text{Al}$ de la zeolita HY sin (a) y HY con carga 15% $\text{MoO}_3$ (b) ....	114
Figura3. 6 Espectros de RMN $^{27}\text{Al}$ de la zeolita HY sin (a) y con (b) carga de 5% $\text{NiO}$ .....	115
Figura 3. 7 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ MQ de las muestras a) HY/Ni y b) HY/Mo c) HY/NiMo .....	118
Figura3. 8 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ de las muestras a) HY/Mo, b) HY/Ni y c) HY/NiMo .....	119
Figura3. 9 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ MQ de las muestras a) USY/NiMo b) USY-EDTA/NiMo y c) USY-HCl/NiMo.....	122
Figura3. 10 Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ de las muestras a) USY/NiMo b) USY-EDTA/NiMo y c) USY-HCl/NiMo .....	123
Figura3. 11 espectros $^1\text{H}$ MAS RMN de las muestras HY(a) USY (b), USY-EDTA(c) y USY-HCl con carga de especies de Ni y Mo .....	127

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Figura3. 12 Concentración total de los grupos SiOHAl en las muestras de zeolita sin y con especies de Ni y Mo en función de la relación Si/Al.....	128
Figura3. 13 Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ $\{^1\text{H}\}$ HETCOR de la zeolita HY /NiMo.....	129
Figura3. 14 Espectro de RMN $^{27}\text{Al}$ $\{^1\text{H}\}$ HETCOR de la zeolita USY (a) USY-EDTA (b) y USY-HCl (c) con impregnación de especies de Ni y Mo.....	131
Figura 4. 1 Cámara de atmosfera inerte(a) sistemas de calentamiento y vacío (b). .....	136
Figura 4. 2 Representación de las rampas de calentamiento empleadas en la desorción de acetonitrilo. ....	137
Figura 4. 3 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita HY deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 1.3 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) .....	138
Figura 4. 4 Posibles enlaces de hidrogeno formados con grupos Si(OH)Al y SiOH (Adaptado de Zecchina et al., 2000).....	141
Figura 4. 5 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita USY deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 1.1 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) .....	141
Figura 4. 6 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita USY-EDTA deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción con acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )(a) 0.7 equivalentes de $\text{CD}_3\text{CN}$ (b) 1.4 equivalentes de $\text{CD}_3\text{CN}$ . ....	142
Figura 4. 7 Espectro RMN $^1\text{H}$ de la zeolita HY/NiMo(a) y USY/NiMo (b) deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 0.6 y 0.9 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), respetivamente .....	142
Figura 4. 8 Concentración de los sitios ácidos de Brönsted (a) y porcentaje de sitios ácidos (b) presentes en la zeolita USY en función de la temperatura de desorción del $\text{CD}_3\text{CN}$ .....	145

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Figura 4. 9 Concentración total de sitios AlOH y SiOH en la zeolita USY en función de la temperatura de desorción del  $\text{CD}_3\text{CN}$ ..... 146

**Lista de Tablas**

Tabla 2. 1 Reactivos empleados para la preparación de muestras .....	45
Tabla 2.2 Resultados de la composición elemental de las muestras NH <sub>4</sub> NaY y HY obtenida por FRX.....	48
Tabla 2.3 Resultados de la composición elemental de las muestras USY obtenida por FRX.....	48
Tabla 2. 4 Caracterización por DRX.....	51
Tabla 2.5 Datos obtenidos por DRX.....	52
Tabla 2. 6 Datos obtenidos para los picos más intensos en los difractogramas de las muestras USY.....	53
Tabla 2.7 Parámetros experimentales empleados en los experimentos de RMN. ....	55
Tabla 2.8 Patrones de referencia empleados para la calibración de los experimentos de RMN de estado sólido.....	57
Tabla 2.9 Cantidad relativa de las señales encontradas para silicio mediante RMN <sup>29</sup> Si en las muestras NH <sub>4</sub> NaY y HY.....	61
Tabla 2.10 Cantidad relativa de las señales encontradas para silicio mediante RMN <sup>29</sup> Si en las muestras con tratamientos térmicos y químicos. ....	65
Tabla 2.11 Cantidad relativa de las señales Q <sup>3</sup> y Q <sup>2</sup> encontradas mediante RMN <sup>29</sup> Si en las muestras con tratamientos térmicos y químicos. ....	65
Tabla 2. 12 Cantidad de átomos de aluminio encontradas por RMN <sup>29</sup> Si.....	65
Tabla 2.13 Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de Aluminio en las muestras encontrados mediante RMN <sup>27</sup> Al MQ .....	75
Tabla 2.14 Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de Aluminio en las muestras encontrados mediante RMN <sup>27</sup> Al MQ .....	81

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Tabla 2.15	Corrimientos químicos en RMN $^1\text{H}$ y la asignación de grupos hidroxilos en zeolitas.(Adaptado de Jiri Cejka et al., 2007).....	83
Tabla 2.16	Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.....	86
Tabla 2.17	Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.....	91
Tabla 3. 1	Caracterización mediante FRX.....	106
Tabla 3. 2	Caracterización por DRX muestras con y sin especies de Ni y Mo .....	108
Tabla 3. 3	Datos obtenidos para los picos más intensos en los difractogramas de las muestras USY/NiMo.....	109
Tabla 3. 4	Cantidad relativa de las señales $Q^4$ y $Q^3$ encontradas mediante RMN $^{29}\text{Si}$ en la zeolita HY/NiMo .....	110
Tabla 3. 5	Cantidad relativa de las señales $Q^4$ encontradas mediante RMN $^{29}\text{Si}$ en las muestras con tratamientos térmicos y químicos.....	111
Tabla 3. 6	Cantidad relativa de las señales $Q^3$ y $Q^2$ encontradas mediante RMN $^{29}\text{Si}$ en las muestras con tratamientos térmicos y químicos .....	111
Tabla 3. 7	Cantidad de átomos de aluminio encontradas por RMN $^{29}\text{Si}$ .....	111
Tabla 3. 8	Parámetros obtenidos mediante simulación y deconvolución de las diferentes especies de Aluminio en las muestras impregnadas con Ni y Mo mediante RMN $^{27}\text{Al}$ y RMN $^{27}\text{Al}$ MQ .....	120
Tabla 3.9	Parámetros obtenidos mediante simulación y deconvolución de las diferentes especies de Aluminio en las muestras impregnadas con Ni y Mo mediante RMN $^{27}\text{Al}$ y RMN $^{27}\text{Al}$ MQ .....	124
Tabla 3. 10	Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.....	128

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Tabla 4. 1 Corrimientos químicos inducidos de los ácidos de Brønsted y especies silanoles..... 143

Tabla 4. 2 Concentración sitios ácidos de Brønsted con respecto a la temperatura de desorción de  $CD_3CN$ .....144

**RESUMEN**

**TÍTULO:** CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN LAS ZEOLITAS HY y USY MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO\*

**AUTOR:** MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR\*\*

**PALABRAS CLAVE:** RMN-ES, ZEOLITA Y, ACIDEZ, ACETONITRILO.

**DESCRIPCIÓN:**

Una zeolita de alta acidez fue desaluminada mediante tratamiento hidrotérmico obteniendo así una zeolita activa y estable llamada zeolita USY. Posteriores modificaciones a la zeolita USY con soluciones acuosas de sal de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y HCl fueron realizadas para extraer especies extra-red de los poros de la zeolita. Una completa caracterización empleando RMN de estado sólido y técnicas como Difracción de rayos-X y Fluorescencia de rayos-X se realizó a las diferentes muestras de zeolita. RMN  $^{29}\text{Si}$  arrojó Información cuantitativa para obtener la relación Si/Al y la cantidad de aluminio intra y extra estructural, la cual fue soportada por los datos de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  y  $^{27}\text{Al}$  3Q fueron adquiridos y pueden interpretarse en términos de cuatro, cinco y seis ambientes de aluminio distintos. SIMPSON y los desplazamientos químicos anisotrópicos e isotrópicos obtenidos mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  3Q se utilizaron para hallar las constantes de acoplamiento cuadrupolar de las señales de RMN  $^{27}\text{Al}$ . Una impregnación de óxidos de Ni y Mo se realizó a las muestras de zeolita para observar el efecto que estos metales tienen sobre la acidez. RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{27}\text{Al}$  3Q y LG-HETCOR fueron empleados para caracterizar las muestras, encontrando que se da la desaluminación de la estructura zeolítica y que la cantidad de grupos silanoles y sitios ácidos de Brönsted disminuyen con la carga de Ni / Mo. La fuerza ácida de los sitios ácidos de Brönsted se mantiene constante en todas las muestras de zeolita USY. Mediante desorción de  $\text{CD}_3\text{CN}$  y posterior caracterización de los sitios ácidos de Brönsted mediante RMN  $^1\text{H}$  se encontró que el sitio ácido a 4.1 ppm es el sitio con mayor fuerza ácida.

---

\*Trabajo de grado

\*\* Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directores. Juan Carlos Poveda y Daniel Ricardo Molina

**ABSTRACT**

**TITLE:** ACIDITY CHARACTERIZATION OF ZEOLITES HY AND USY BY SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE\*

**AUTHOR:** MONICA PATRICIA PINTO SALAZAR\*\*

**KEYWORDS:** SS-NMR, ZEOLITE Y, ACIDITY, ACETONITRILE.

**DESCRIPTION:**

A high-acidity Y zeolite was dealuminated by hydrothermal treatment obtaining an active and stable zeolite named USY zeolite. Posterior Modifications to USY zeolite with Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA.2H<sub>2</sub>O salt and HCl aqueous solutions were realized to extract extra-framework species from the pores of zeolite. A comprehensive characterization using solid state NMR spectroscopy and techniques such as powder X-Ray Diffraction and X-Ray fluorescence was carried out to several series of zeolite samples. Quantitative <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy data to find Si/Al ratio, framework and extra-framework aluminium atoms was supported by powder X-ray diffraction and X-ray fluorescence data. <sup>27</sup>Al MAS NMR and <sup>27</sup>Al 3Q MAS spectra were acquired and can be interpreted in terms of four, five and six distinct aluminium environments. SIMPSON and anisotropic and isotropic chemical shifts obtained by <sup>27</sup>Al 3QMAS were used to find the quadrupole coupling constants of <sup>27</sup>Al MAS NMR signals. An impregnation of Ni and Mo oxides was realized to the zeolite samples to observe the effect on the acidity. <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR and LG-HETCOR were used to characterize the samples finding dealumination of zeolitic framework and that the amount of silanols and Brönsted acidic sites decrease with Ni/Mo loading. The acid strength of bridging OH groups remains constant to USY, USY-EDTA and USY-HCl samples. Using <sup>1</sup>H MAS NMR and desorption of CD<sub>3</sub>CN as probe molecule was found that Brönsted acid site at 4.1ppm is the higher acidity site.

---

\*Work degree

\*\* Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directores. Juan Carlos Poveda y Daniel Ricardo Molina

## Introducción

El petróleo es la principal fuente de energía y es la base esencial para la fabricación de un gran número de productos derivados consumidos a nivel mundial. En la actualidad gran parte del petróleo crudo producido es de tipo pesado debido a que los campos con crudos livianos ya han llegado a su madurez y las reservas han disminuido significativamente. En el pasado, la explotación de crudos pesados no era viable debido a su poca rentabilidad económica, pero actualmente su producción puede complementar las decrecientes reservas de crudos livianos. Por esta razón, la industria del petróleo en los últimos años se ha visto en la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan el procesamiento de crudos cada vez más pesados, con altos contenidos de heteroátomos y poliaromáticos, a la vez limitando el contenido de benceno, azufre y aromáticos en gasolinas y destilados medios. Estos requerimientos impulsan avances particulares en las tecnologías de hidrotratamiento e hidrocrackeo de crudo y sus fracciones.

El hidrocrackeo es uno de los procesos de refinación de petróleo más versátil, donde los destilados de vacío se pueden transformar en productos más livianos, fundamentalmente gas licuado de petróleo, nafta, keroseno, diésel y bases para fabricación de lubricantes. El desarrollo de esta tecnología requiere el empleo de catalizadores que faciliten procesos de ruptura molecular, para lo cual emplean los bifuncionales que están compuestos por una función metálica (sulfuros de Mo, W, Co, Ni) que promueve la hidrogenación y una función ácida (Mezcla de Zeolita y Alúmina) que promueve el craqueo. La hidrogenólisis del enlace C-S, C-N o C-M elimina las impurezas en la alimentación tales como azufre (S), nitrógeno (N) y metales (M), mientras que el craqueo rompe los enlaces C-C, resultando en productos más estables como consecuencia de la hidrogenación (J. Ma et al., 2013). El uso de las zeolitas como catalizadores

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

en la reacción de hidrocrqueo, evita el envenenamiento debido a nitrógeno, azufre o hidrocarburos aromáticos policíclicos y también evitan la formación de productos no deseados, siendo así el hidrocrqueo el único proceso de conversión de hidrocarburo que remueve contaminantes a bajos niveles. El componente activo del hidrocrqueo de mayor uso es la zeolita ultra-estable (USY), producida por desaluminación de la estructura de la zeolita Y mediante la exposición controlada de vapor de agua. La desaluminación conduce a la formación de especies de aluminio extra-red, responsables de la aparición de una alta acidez de Lewis y de la alta relación Si / Al de la zeolita Y, como consecuencia se obtiene una zeolita con alta estabilidad térmica e hidrotérmica, hidrofobicidad, un aumento de la acidez y de la actividad catalítica, atribuido a la interacción de los sitios ácidos de Brönsted con los sitios ácidos de Lewis, como también un aumento del efecto de desactivación de coque. Al mismo tiempo, la desaluminación hidrotermal de la estructura de la zeolita destruye ligeramente la estructura cristalina, aumentando el tamaño del poro ocasionando la formación de mesoporos (Silaghi, Chizallet, & Raybaud, 2014). La presencia de los mesoporos en la zeolita reduce las limitaciones de difusión de las moléculas, dado que su tamaño permitiría el acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos, resultando en un efecto catalítico mejorado.

La acidez de zeolitas juega un papel clave en la actividad catalítica y la selectividad durante el procesamiento de hidrocarburos ya que el cracking catalítico, el principal proceso de refinación que lleva a la formación de hidrocarburos en el rango de la gasolina, se lleva a cabo mediante catálisis ácida vía iones carbonio. Por lo tanto, comprender las propiedades ácidas es muy importante para el diseño, modificación y aplicación de estos materiales. Las características más importantes durante la caracterización son la determinación del tipo de acidez (Brönsted o

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Lewis), la fuerza ácida de estos sitios, la concentración y la distribución (o ubicación) de los mismos en la estructura. Por esta razón durante más de cuatro décadas se han implementado diversas técnicas fisicoquímicas como la titulación, la adsorción selectiva, la desorción molecular a temperatura programada, análisis térmico diferencial, espectroscopia infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear, para tratar de resolver esos interrogantes (Hunger, 1997).

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (RMN-ES) es una poderosa herramienta para la caracterización estructural de materiales zeolíticos. La creciente importancia de esta técnica se debe a los continuos y grandes avances en la preparación de la muestra, los enormes avances de ingeniería en las sondas y la tecnología de imanes que permiten alcanzar intensidades de campo cada vez más potentes, así como el desarrollo de secuencias de pulsos cada vez más sofisticadas que permiten extraer información específica sobre la interacción de los espines nucleares en las muestras.

La investigación descrita en los siguientes capítulos, emplea principalmente RMN-ES para caracterizar la zeolita Y expuesta a tratamiento hidrotérmico y posteriores tratamientos con soluciones de sal disódica EDTA y HCl, como también la interacción de la zeolita con óxidos de Ni y Mo. Se presenta una serie de mediciones multinucleares unidimensionales y bidimensionales establecidas y novedosas que demuestran que RMN-ES es capaz de revelar extensa información acerca de los cambios que se presentan en la estructura de las muestras y en los sitios ácidos.

## 1. Capítulo 1: Zeolita Faujasita y Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido

### 1.1 Introducción a la zeolita faujasita y su acidez

**1.1.1 Desarrollo histórico.** La historia de la zeolita comienza con el descubrimiento de la estilbita por el mineralogista sueco Cronsted en 1756, quien observó que el material con el que trabajaba presentaba el fenómeno de intumescencia, es decir, parecía ebullición y fundirse simultáneamente bajo calentamiento. Este comportamiento lo llevó a bautizar a esta especie de tamices moleculares como zeolita, cuyo nombre deriva de las palabras griegas Zein: ebullición y Lithos: Piedra (Van Bekkum, Flanigen, & Jansen, 1991).

Estos materiales fueron identificados como minerales naturales que tienen propiedades únicas de absorción física lo que despertó el interés de muchos investigadores, quienes entre 1845 y 1937 intentaron sintetizarlos. Los intentos por repetir estos primeros experimentos no dieron zeolitas identificables, pero en 1940 Richard M. Barrer hizo reaccionar minerales de leucita y analcima con soluciones acuosas de cloruro de bario a temperaturas entre 180-270° durante seis días obteniendo cabasita sintética. En 1948, Barrer fue capaz de sintetizar zeolitas a partir de soluciones sintéticas de aluminato de sodio, ácido silícico, y carbonato de sodio (Barrer, 1945).

Hacia la década de los 50's Donald Breck e investigadores de la compañía Union Carbide dieron inicio a la síntesis de zeolitas partiendo de geles de aluminosilicatos preparados a partir de soluciones de silicato de sodio, lo cual dio origen a dos nuevas zeolitas sintéticas: Linde A y Linde X (Si/Al=1,0-1,5), ambas con estructuras nuevas,

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

LTA y FAU, respectivamente (Milton, 1960; Reed & Breck, 1956). El primer análisis estructural de una zeolita sintética, mediante difracción de rayos x, fue realizado en 1956 por Reed and Breck a una zeolita tipo A, quienes reportaron su geometría cristalina, tamaño de cavidades, grupo espacial, entre otras. Estos estudios fueron seguidos por los de las estructuras de la faujasita (zeolita tipo X) y cabasita (Reed & Breck, 1956). Hacia 1958, Eichom verificó que las zeolitas naturales como la chabazita y natrolita tienen la capacidad de intercambiar cationes, tales como el calcio y sodio de soluciones diluidas.

A mediados de la década de los 50's logran obtener una nueva sílice, que contiene la estructura de la faujasita, designándola Linde Y ( $\text{Si/Al}=1,5-3,0$ ) y observaron que era un excelente catalizador en el proceso de craqueo del petróleo crudo. Iniciando la década de los 70's se realizan las primeras modificaciones químicas a las zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica por la compañía Grace (EE.UU) mediante un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. El material poseía una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultra-estable, conocida por sus siglas USY (Ultrastable Steaming Zeolite Y). Además se observó que su estructura era más rica en Silicio y que la acidez del material había aumentado (Silaghi et al., 2014).

Barrer & Rees (1964) lograron desaluminar por primera vez una zeolita, empleando soluciones de ácido clorhídrico con diferentes concentraciones para modificar la zeolita natural, rica en sílice, denominada clinoptilolita. Estos investigadores consiguieron preservar la cristalinidad de la zeolita debido a su gran resistencia al ataque directo por

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

ácidos que le confiere su relativamente alta relación Si/Al. Otras zeolitas ricas en sílice, tales como la mordenita y la ZSM-5, han podido ser desaluminadas también por tratamiento directo con soluciones de ácidos minerales.

En 1968, Kerr emplea EDTA como agente desaluminante, encontrando que una desaluminación mayor al 50% conducía a una pérdida apreciable de cristalinidad de la zeolita. Años más tarde Kerr y colaboradores (1982) modificaron este método de desaluminación agregando de manera controlada una solución de ácido clorhídrico con concentración apropiada a una mezcla de zeolita y solución de sal bimetálica del ácido H<sub>4</sub>-EDTA. Este nuevo método permitió obtener una zeolita desaluminada al 80% permaneciendo una estructura con cristalinidad del 60%.

Iniciando la década de los 80's se introduce la Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido para la caracterización de los grupos ácidos en zeolitas por Freude, Hunger y Pfeifer (1983), describen la acidez de zeolitas y superficies sólidas por dos cualidades independientes: (i) la fuerza acida, que se define como la capacidad del protón hidroxilo para protonar una molécula adsorbida; y (ii) la concentración de protones hidroxilo que son accesibles a las moléculas adsorbidas (Freude, Hunger, & Pfeifer, 1982). Al siguiente año aplican RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>27</sup>Al para medir el número de grupos OH presentes en zeolita HY encontrando tres señales diferentes las cuales representan los posibles grupos OH estructurales, encontrando que la deshidroxilación de la zeolita es acompañada en todos los casos por un proceso de desaluminación correspondiente (Freude, Frghlich, Hunger, Pfeifer, & Scheler, 1983). En esta misma década un método para la

caracterización de los sitios ácidos Brønsted o Lewis en zeolitas se comienza a emplear, el cual consiste en utilizar moléculas sonda. Uno de los pioneros fue pioneros fue Lunsford, Rothwell, & Shen, 1985, quienes tomaron la trimetilfosfina, (*TMP*, por sus siglas en inglés) como molécula sonda para caracterizar la acidez de zeolitas HY basados en los desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}$  observados por RMN. A partir de entonces, la técnica ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de la acidez de diferentes zeolitas.

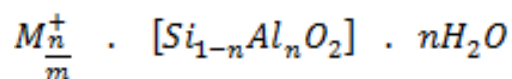
En la actualidad la zeolita sigue siendo estudiada dada a su aplicación como catalizador en procesos de refinería y petroquímica. Modificaciones en la estructura posterior al tratamiento hidrotérmico, creación de mesoporos y mejoramiento de las propiedades ácidas se han conseguido empleando tratamientos con ácidos y sales que remueven parte de los aluminios extra-red que se encuentran obstruyendo los poros o neutralizando la estructura, dejando así una zeolita con mayor accesibilidad a sus pequeños canales y mayor estabilidad térmica.(Agudelo, Hensen, Giraldo, & Hoyos, 2016; Yan et al., 2003)

**1.1.2 Zeolitas.** Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos constituidos por un esqueleto estructural aniónico rígido, en el cual se encuentran cavidades y canales definidos. Su estructura tridimensional está construida por unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  con un átomo central ( $\text{T}=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ), rodeado por cuatro átomos de oxígeno (Fig. 1.1). (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003) Las distancias de enlace en estos tetraedros son de 1,73 Å para  $\text{Al-O}$  y 1,61 Å para  $\text{Si-O}$ , con un ángulo  $\text{O-T-O}$  ( $\text{T}=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ) de aproximadamente  $109,4^\circ$ ,

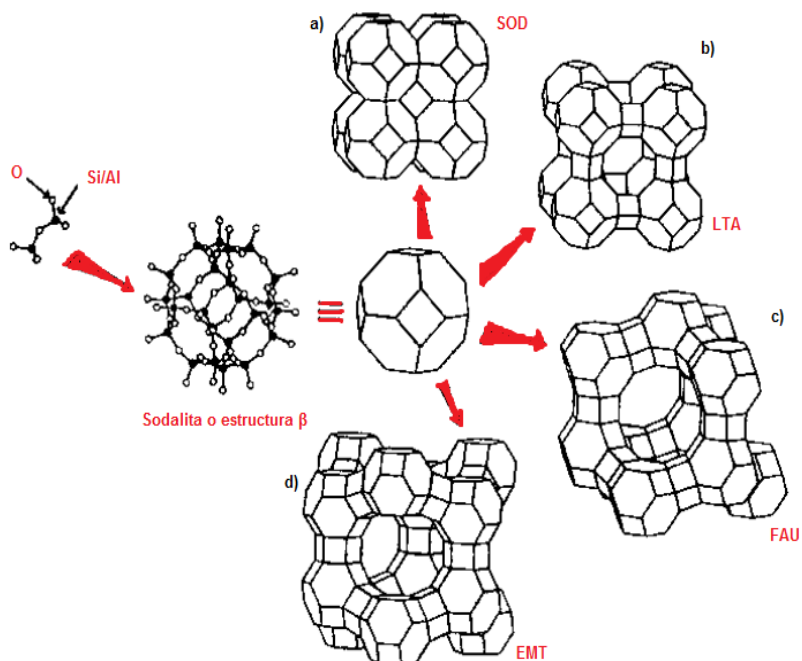
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

pueden encontrarse variaciones hallándose un ángulo promedio de  $145^\circ$  para el fragmento T-O-T. (Jiri Cejka, Corma, & Zones, 2010)

La presencia de aluminio en la estructura zeolítica determina las propiedades de intercambio iónico y propiedades ácidas, debido a la carga negativa de la unidad  $AlO_4^-$ , por lo cual se requiere la presencia de cationes extra-red (cationes orgánicos o inorgánicos que satisfagan el balance carga) dentro de la estructura para mantener la electro neutralidad. (Jiri Cejka et al., 2010) Las zeolitas contienen, además, moléculas de agua coordinadas con los cationes de intercambio. La fórmula general de la composición de una zeolita es descrita como:

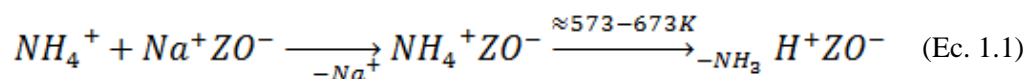


Donde M son cationes extra-red con valencia m. (Auerbach et al., 2003) La combinación en diferentes proporciones de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$ , genera zeolitas con canales y cavidades bien definidas, a las cuales se penetra a través de aperturas o poros que varían de una zeolita a otra. Entre las estructuras más importantes de las zeolitas, se encuentra la unidad sodalita o estructura  $\beta$  (Fig. 1.1). Esta consiste de 24 tetraedros de silicio y/o aluminio unidos entre sí. La unión de unidades de sodalita mediante puentes de oxígeno forma prismas hexagonales. Mediante la unión de cuatro de estos prismas se forma un poliedro, el cual encierra una cavidad llamada estructura  $\alpha$  o gran cavidad. (Auerbach et al., 2003)



**Figura 1.1** Construcción de cuatro estructuras de zeolita diferentes. (Adaptado de Auerbach et al., 2003)

**1.1.3 Acidez en zeolitas.** Las zeolitas sintetizadas normalmente poseen iones  $\text{Na}^+$  que neutralizan las cargas de la red, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilo superficiales (sitios de Brönsted). Como alternativa, si la zeolita no es estable en disolución ácida, es muy común formar la sal de amonio,  $\text{NH}_4^+$ , y luego calentarla a vacío para que el amoníaco se desprenda, dejando un protón, lo que se conoce comúnmente como un proceso de desamonización. (Ecuación 1.1). Este protón está unido al átomo de oxígeno que está conectado tanto a un átomo de silicio como a uno de aluminio vecino, formando el denominado "grupo puente hidroxilo", ácido de Brönsted (Figura 1.2), centro activo de la zeolita en catálisis ácida. (Jiri Cejka, Van Bekkum, Corma, & Schueth, 2007)

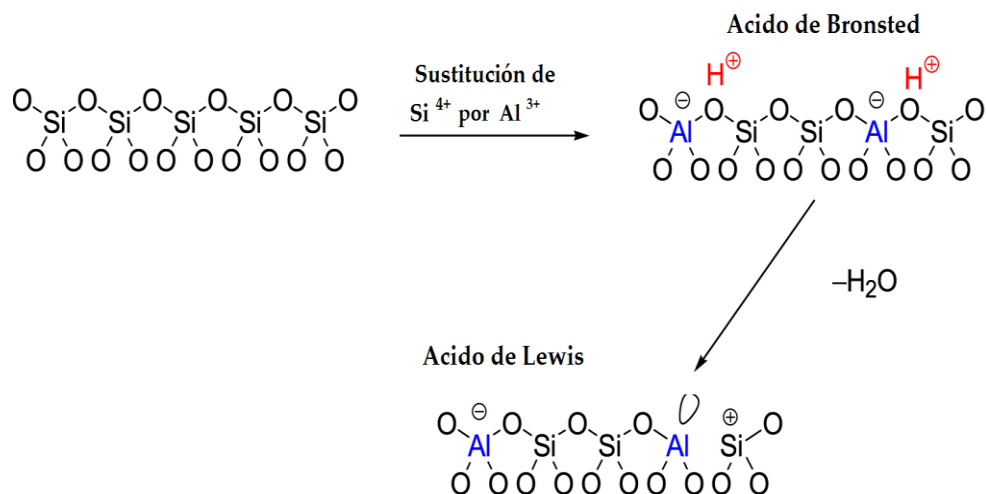


## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

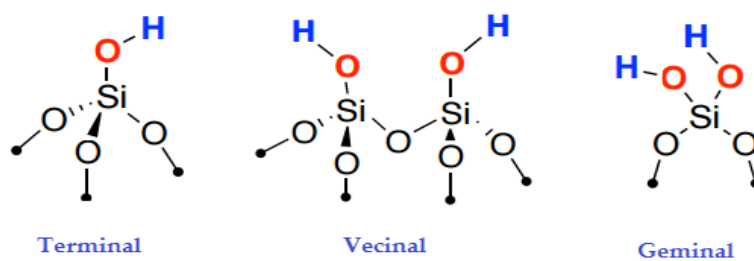
Los procesos de desaluminación de la zeolita, realizada mediante calcinación, tratamiento hidrotérmico, o tratamiento con ácidos fuertes, ocasionan la formación de defectos en la red y de grupos silanol (SiOH), el segundo tipo importante de los grupos hidroxilo en las zeolitas, también llamados grupos OH terminales, que se encuentran en la superficie externa de las partículas de cristal, por lo cual tiene una fuerza ácida baja. En la figura 1.3 se muestran los diferentes tipos de silanoles presentes en la zeolitas y materiales mesoporosos: Silanoles terminales (internos y externos, geminales, vecinales y “nest”). Los grupos silanoles “nests” son defectos estructurales formados por la eliminación de un centro tetraédrico de la estructura (ver figura 1.4), estabilizándose mediante una red de puentes de hidrógeno en la que cada grupo OH se encuentra interaccionando con el átomo de oxígeno de un grupo OH vecino. Presentan mayor acidez que los silanoles terminales externos, pero menor que los centros ácidos Brönsted. (Science, 2009)

Dependiendo de las condiciones de tratamiento, se puede dar la curación de defectos de red por la migración de silicio o la formación de grupos hidroxilo en especies de aluminio extra-red. Los átomos de Al extraídos no se eliminan de las cavidades de la zeolita, permanecen dentro de los microporos / mesoporos como cationes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}^+$ ), o en cierto grado de polimerización ( $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). (Jiri Cejka et al., 2007)

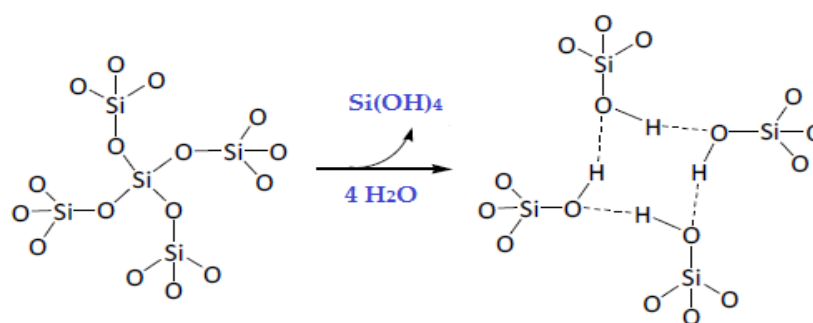
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 1. 2** Formación de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las zeolitas. ( Adaptado de Hara, Nakajima, & Kamata, 2015)



**Figura 1. 3** Grupos silanoles en zeolitas y materiales mesoporosos. ( Adaptado de Comas-Vives, 2015)



**Figura 1. 4** Representación de la formación de un silanol “nests” ( Adaptado de Anpo, Onaka, & Yamashita, 2002)

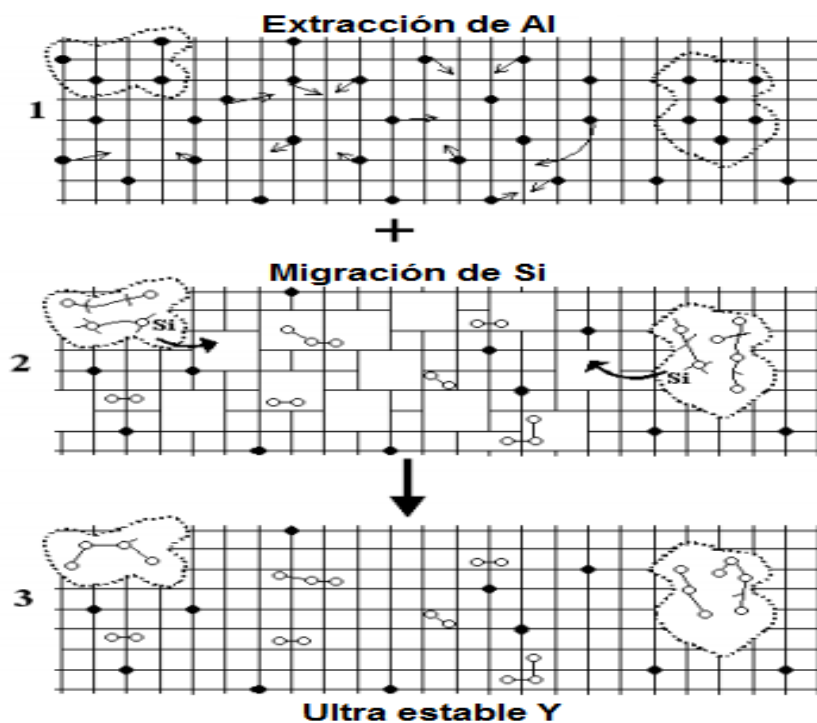
**1.1.4 Modificaciones post-síntesis.** Estas modificaciones generalmente implican la extracción selectiva de aluminio estructural y no estructural, tratando las zeolitas con vapor, ácidos, bases o agentes acomplejantes, dejando vacíos adicionales. Esto puede conseguirse mediante desaluminación, desilicación o lixiviación selectiva de otros elementos constitutivos de la estructura de zeolita.

La desaluminación hidrotérmica es el método más empleado para crear mesoporos en zeolitas y llegar a una zeolita más estable térmicamente que es conocida como zeolita ultraestable Y (USY). Éste método consiste en pasar un flujo de vapor de agua a muy altas temperaturas ( $T > 500^{\circ}\text{C}$ ) mientras que la zeolita está en la forma de amonio (o hidrógeno). Esta protonación debilita los enlaces Al-O quienes, en presencia de vapor de agua y altas temperaturas, se hidrolizan y migran desde la red cristalina en forma de especies hidratadas de óxido de aluminio. El aluminio es expulsado finalmente de la estructura causando espacios en la estructura (nido de hidroxilo) o amorfización parcial. El material amorfo es una fuente de especies de silicio móviles, que puede ocupar los espacios en la estructura generados por los átomos de aluminio expulsados. Así, parte de esos espacios se llenan mientras que otros crecen hasta formar mesoporos, como se muestra en la figura 1.5. Mediante este método se ha logrado desaluminar hasta en un 98% una zeolita Y sin pérdida apreciable de cristalinidad. En este procedimiento se forman especies extra-red, las cuales permanecen en el sólido, bien como especies neutras, en cuyo caso causan bloqueo parcial de los poros de la zeolita, o como especies catiónicas, en cuyo caso actuarían como centros ácidos de Lewis. Estos centros Lewis operarían, entonces, sinérgicamente con sitios Brønsted estructurales para generar sitios de actividad mejorada o sitios superácidos. (Machado, n.d.) Aunque los tratamientos

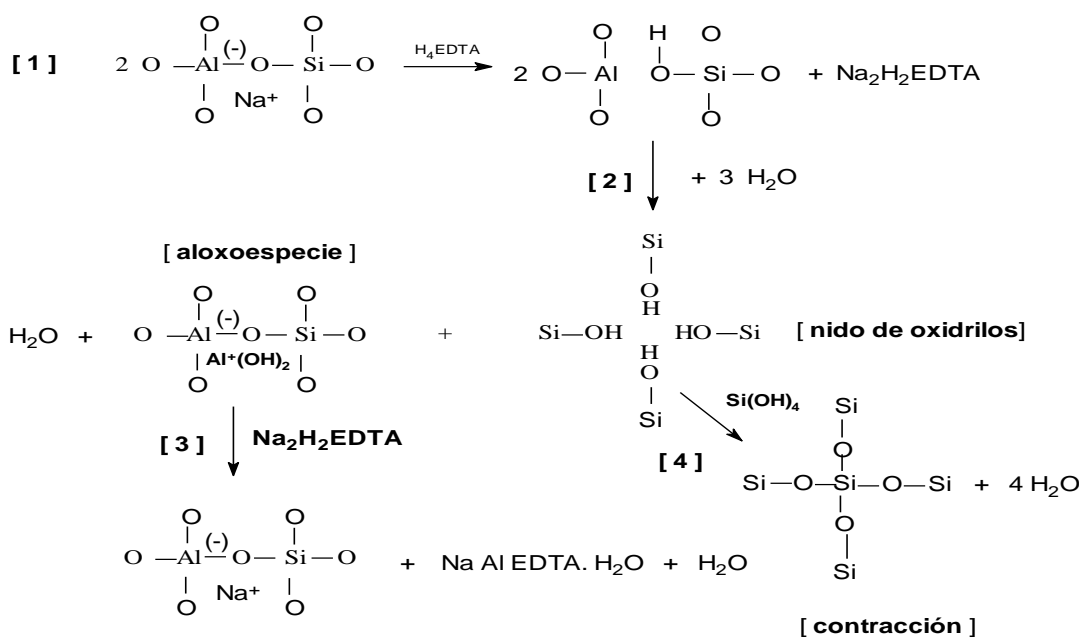
térmicos sin vapor también pueden crear defectos en la estructura de la zeolita, el uso de vapor aumenta en gran medida la movilidad de las especies de aluminio y silicio. (Silaghi et al., 2014)

Posterior al tratamiento hidrotérmico, la zeolita puede ser tratada con ácidos, bases o agentes acomplejantes buscando eliminar selectivamente las especies extra-red que bloquean los poros. El tratamiento con ácido clorhídrico en zeolitas ricas en aluminio, las cuales tienen menor resistencia al ataque directo con soluciones ácidas, como es el caso de la zeolita faujasita, deben emplearse procedimientos suaves e indirectos. (Machado, n.d.) La extracción de aluminio de las posiciones catiónicas se puede llevar a cabo mediante el agente acomplejante  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , en este tratamiento ocurre la protonación de la zeolita, luego los átomos de Al son hidrolizados de su estructura y ubicados en posiciones extra-red como cationes compensatorios (aloxo-especies), dejando un nido de oxidrilos estructural. Finalmente, los átomos de Si migrarían desde partes amorfas del sólido o de impurezas remanentes del procedimiento de síntesis, para insertarse en los espacios dejados por los átomos de Al, formándose nuevos enlaces Si-O-Si. De esta manera, se contraería la celda unitaria disminuyendo el parámetro de celda ( $a_0$ ). Este mecanismo se detalla a continuación en la figura 1.6. (Machado, n.d.)

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 1.5** Esquema de la formación de mesoporos mediante tratamiento hidrotérmico (Puntos negros: átomos de Al, círculos abiertos: átomos de Al extraídos de la estructura, línea punteada: mesoporos formados). ( Adaptado de Silaghi et al., 2014)



**Figura 1. 6** Mecanismo de reacción del agente acomplejante EDTA en zeolitas. ( Adaptado de Machado, n.d.)

## 1.2 Introducción a Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido

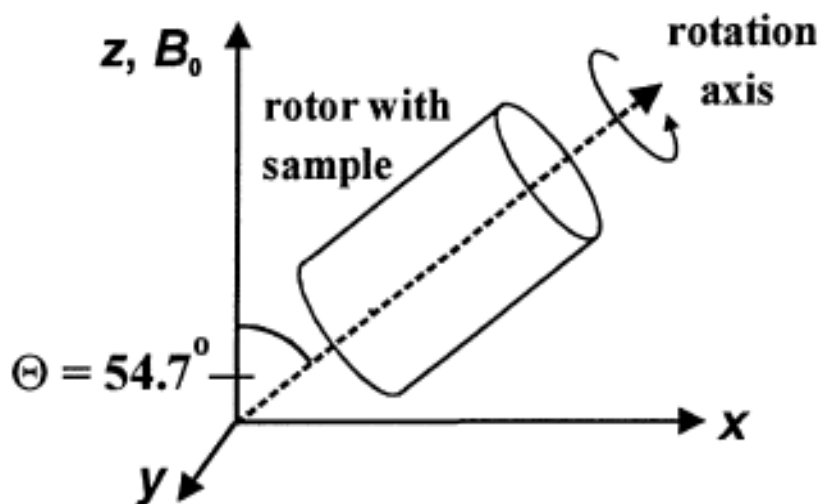
La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en sus primeros años fue empleada por los físicos para medir momentos magnéticos, hasta que el hallazgo de los desplazamientos químicos hacia los años cincuenta la convirtió en una valiosa herramienta para el estudio de la estructura molecular. Esta técnica tomó fuerza durante los años setenta, debido a la comercialización de equipos con imanes superconductores y de transformada de Fourier, que la convirtieron en una técnica fundamental para el estudio de muestras líquidas y disoluciones. Sin embargo, su éxito fue incompleto, ya que las muestras sólidas necesitaban de preparación previa, como disolverlas o fundirlas para poder así obtener información química.

Un espectro de RMN de muestras líquidas o en disolución, consta de señales estrechas y bien resueltas que proporcionan información molecular. En fase sólida, muestras como cristales, polvos micro cristalino, geles, etc; proporcionan un espectro cuyas señales son muy anchas, llegando a ser de varios kHz y en algunos casos MHz, lo que impide la obtención de información de manera sencilla. Ésta diferencia de señales en muestras sólidas y líquidas, se da por la diferente movilidad en las moléculas. En estado líquido las moléculas se reorientan rápidamente promediando las interacciones anisótropas. Es por esto, que la obtención de espectros de alta resolución de muestras sólidas requiere de técnicas especiales.

Dos conceptos importantes para la alta resolución en la espectroscopia RMN de estado sólido son la limitación de las posibles orientaciones moleculares mediante orientación de la muestra, y la reducción de las interacciones magnéticas nucleares anisótropas mediante giro de la muestra. Por ello, se destaca el método giro al ángulo mágico MAS, del inglés “Magic Angle Spinning”,

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

el cual tiene como objetivo fundamental eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar a promediar las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para disminuir el ensanchamiento de las líneas espectrales de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar heteronuclear y homonuclear. Cuando el vector internuclear forma un ángulo  $\theta=54.74^\circ$ , el ángulo mágico, con el campo estático, el término  $(3\cos^2\theta-1)=0$  y las interacciones dipolares heteronucleares se anulan. Así mismo, también se anulan la anisotropía de desplazamiento químico cuando el eje principal z de la molécula se orienta al ángulo mágico con el campo estático  $B_0$ . (Hunger & Weitekamp, 2004)



**Figura 1. 7** Esquema de la técnica MAS ( Adaptado de Hunger & Weitekamp, 2004)

Hacia 1975 Schaefer y Stejskal combinaron el método MAS con un método llamado polarización cruzada (CP del inglés “cross polarization”), ésta técnica daba solución a un gran número de problemas. La polarización cruzada es empleada en los sistemas que contienen dos tipos de núcleos, uno con más abundancia que el otro, así la magnetización puede ser transferida desde el más abundante (ejemplo  $^1\text{H}$ ) al núcleo menos abundante (ejemplo  $^{13}\text{C}$  o  $^{15}\text{N}$ ) mediante

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

la irradiación de ambos núcleos a sus frecuencias de Larmor en cumplimiento de la condición de Hartmann-Hahn. puesto que la señal de los núcleos menos abundantes localizados en sitios estructurales en proximidad a los protones se mejora preferentemente, entonces se puede obtener información mediante la comparación de los espectros CP y no-CP de la misma muestra.(MacKenzie & Smith, 2002) El CP-MAS ganó reconocimiento entre los químicos y se convirtió en un método de rutina para sólidos orgánicos e inorgánicos.

Durante los años ochenta, se utilizó RMN de sólidos para estudiar una variedad de núcleos, entre ellos, núcleos cuadrupolares como  $^{27}\text{Al}$  y  $^{23}\text{Na}$ , para los cuales se desarrollaron diferentes técnicas buscando reducir o eliminar el ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden. Técnicas como la rotación a doble ángulo, DOR (del inglés “double angle rotation”), y el giro al ángulo mágico, DAS (del inglés “dynamic angle spinning”), las cuales se basan en la cancelación de los polinomios de Legendre de segundo y cuarto orden girando la muestra a dos ángulos diferentes. Aunque DOR y DAS son muy buenas técnicas, y consiguen eliminar los acoplamientos cuadrupolares de segundo orden no son sencillas desde el punto de vista técnico. Un método alternativo aparece en el año 1995, es conocido como multi-cuanto MAS, MQ/MAS, que manipula de manera ingeniosa coherencias de multi-cuanto con una sonda convencional. Esta técnica ha cogido un gran impulso en el estudio de núcleos cuadrupolares por RMN de estado sólido en los últimos años.(S. Li & Deng, 2013)

En la actualidad la disponibilidad de tecnología más avanzada, el empleo de equipos con altos campos magnéticos, sondas con mejor electrónica y ordenadores más potentes, han permitido el desarrollo de técnicas bidimensionales, que permiten de manera selectiva reintroducir la

interacción anisótropa deseada, consiguiendo así emplear la información presente en las interacciones anisótropas sin perder alta resolución espectral.

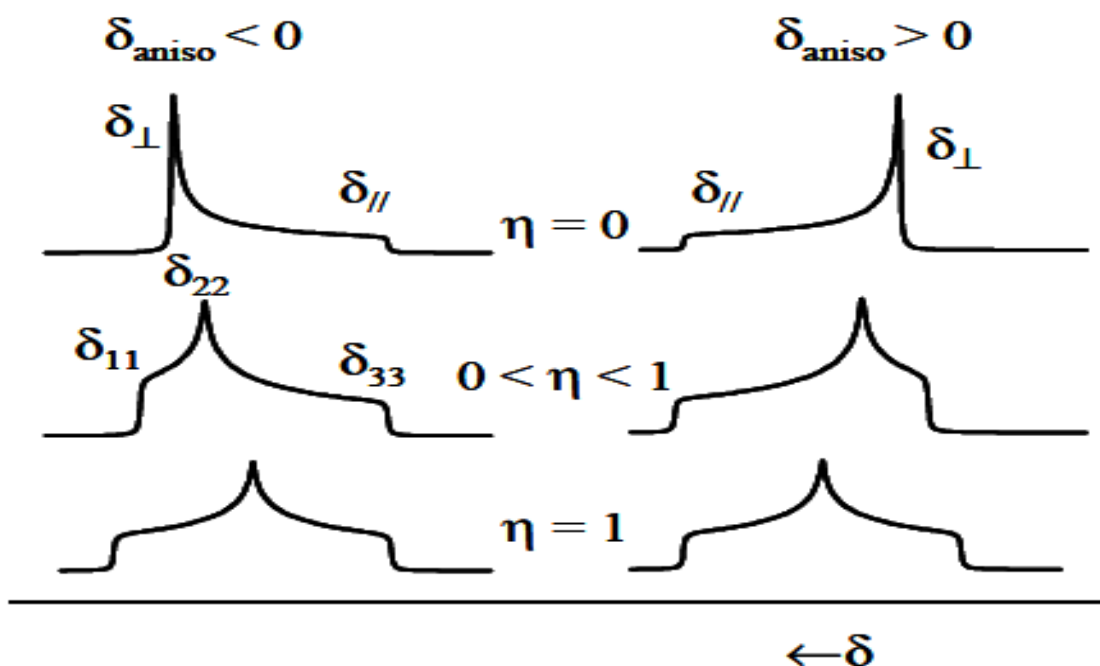
**1.2.1 Principales interacciones en RMN de sólidos.** Existen dos tipos distintos de acoplamiento dipolar para considerar: Acoplamiento dipolar heteronuclear (entre diferentes isótopos) y acoplamiento dipolar homonuclear (entre núcleos del mismo isótopo). Los acoplamientos dipolares heteronucleares están inducidos por las interacciones inmediatas entre los momentos magnéticos relacionados a dos núcleos diferentes, I y S, en el sólido (Llamaremos I a los núcleos más abundantes y S a los de menor abundancia natural).(Schneider, 2007) Cuando los espines se encuentran en presencia de un campo magnético externo  $B_0$  pueden permanecer alineados paralela ( $m_I = + 1/2$ ) o anti paralelamente ( $m_I = - 1/2$ ) al campo externo. Los núcleos I y S poseen un momento magnético nuclear que provoca un campo magnético local, pequeño en comparación con  $B_0$ , sobre los otros espines que se encuentran en proximidad. El campo magnético ocasionado por los espines I se sumará o se restará al campo  $B_0$  sentido por el espín S, modificando así su frecuencia de resonancia. Esta es una interacción a través del espacio y no precisa del enlace químico, por ello se puede producir entre núcleos de moléculas diferentes. (Duer, 2004)

El **acoplamiento dipolar homonuclear** resulta de la interacción entre campos magnéticos producidos por espines nucleares análogos que se encuentran en cercanía. Su diferencia con el acoplamiento heteronuclear es que en este caso, dos espines análogos son capaces de experimentar transiciones “flip-flop” sin cambios de energía; un espín se

orienta hacia arriba y hace que el acoplado se oriente hacia abajo. (J Duer, 2002) El mayor impacto de las interacciones dipolares se produce en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ , ya que el acoplamiento dipolar homonuclear entre dos protones puede llegar a 100 kHz debido a su elevada relación giromagnética y la alta abundancia de protones en la mayoría de sistemas orgánicos, como resultado, los espectros de RMN  $^1\text{H}$  normalmente consisten en una sola señal con una anchura de línea de 50 kHz.

**La anisotropía de desplazamiento químico** se da porque los electrones que rodean al núcleo, los cuales poseen también un momento magnético, interaccionan con el campo magnético externo  $B_0$ , alterando la intensidad del campo magnético que siente el núcleo y por lo tanto, afectando su frecuencia de resonancia. El grado en el que la densidad de electrones afecta la frecuencia de resonancia de un núcleo depende de la orientación de la nube de electrones (y por lo tanto de la molécula) con respecto a  $B_0$ .(Jacobsen, 2007)

Cuando una molécula se mueve rápidamente acoge todas las orientaciones posibles, lo que hace que el término que describe la dependencia con la orientación se promedie a cero, dejando sólo la componente isotrópica del desplazamiento químico  $\delta_{iso}\gamma B_0 I_z$ , la cual se observa en muestras líquidas. (Blasco L., 2005)

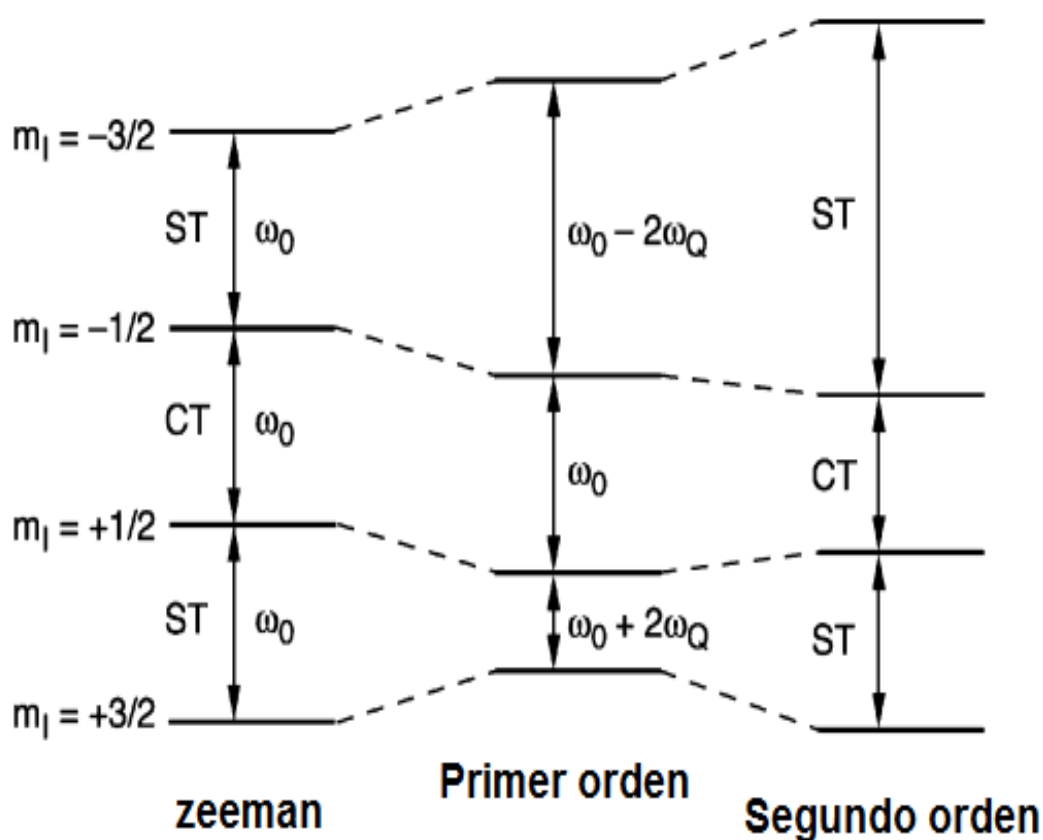


**Figura 1. 8** Efecto de la anisotropía del desplazamiento químico en la forma de los espectros de RMN en estático de muestras sólidas. ( Adaptado de BLASCO L., 2005)

**1.2.2 Núcleos cuadrupolares.** Los núcleos cuadrupolares son aquellos que poseen un espín mayor de  $\frac{1}{2}$ . Éstos núcleos se caracterizan porque presentan una forma no simétrica asociada con un momento cuadrupolar nuclear, lo que produce interacciones con gradientes de campo eléctrico (EFG del inglés “electric field gradient”) originados por distribución asimétrica de las cargas que lo rodean. Los núcleos con espines enteros presentan efecto cuadrupolar de primer orden, y generalmente con MAS se eliminan estas interacciones. Esto no sucede con aquellos núcleos que poseen espín nuclear semientero, los cuales presentan efecto cuadrupolar de segundo orden. La eliminación de esta interacción es difícil y solo se puede minimizar usando campos magnéticos altos, alcanzados bien físicamente, bien virtualmente, haciendo que el tránsito de espín suponga un  $\Delta m$  de 3 o 5, triple quantum o quintuple quantum, respectivamente, lo que supone un campo magnético triple o quintuple. (Ashbrook, 2009)

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

La figura 1.9 muestra la distribución de niveles de energía para un espín nuclear  $I=3/2$ . Para los núcleos cuadrupolares, los valores permitidos del número de espín nuclear  $m_I$  ya no son únicamente  $+1/2$  y  $-1/2$ ; en general tendrán  $(2I+1)$  estados de espín, correspondientes a los números cuánticos  $m_I = +I, \dots, -I$ , y por la regla de transición  $\Delta m_I = \pm 1, 2I$  transiciones.



**Figura 1. 9** Efecto de los acoplamientos cuadrupolares de primer y segundo orden para un espín nuclear  $I=3/2$ .

( Adaptado de Ashbrook, 2009)

En la mayoría de los casos, los acoplamientos cuadrupolares se pueden tratar como perturbaciones menores de la interacción Zeeman. Debido a la magnitud del

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

acoplamiento cuadrupolar, no son suficientes las perturbaciones de primer orden, y hay que incorporar interacciones cuadrupolares de segundo orden.

La frecuencia de las transiciones depende de la frecuencia de acoplamiento cuadrupolar  $\omega_Q$  (rad s<sup>-1</sup>), que se expresa en función de la constante de acoplamiento cuadrupolar  $C_Q$  (en Hz) (o QCC del inglés “quadrupole coupling constant”), y del parámetro de asimetría  $\eta$ : (Aliev et al., 2005)

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$\omega_Q = 2\pi \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} = 2\pi \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  y  $V_{zz}$  son las componentes del gradiente de campo eléctrico,  $eq$  es la componente z del gradiente  $eq=V_{zz}$ , y  $Q$  es el momento cuadrupolar nuclear, que es una propiedad del núcleo (como  $\gamma$ ) que describe la fuerza con la que un núcleo cuadrupolar se acopla a un gradiente de campo eléctrico en el núcleo. (Ashbrook, 2009)

## 2 **Capítulo 2: Caracterización estructural de la zeolita HY y USY mediante RMN de estado sólido, DRX y FRX**

### 2.1 **Introducción**

En 1960, La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear empezó a jugar un papel importante en la caracterización de zeolitas. Con sofisticadas técnicas experimentales, tales como MAS y DOR, las cuales reducían significativamente el problema del ancho de banda y con CP, el cual incrementaba la sensibilidad, RMN de sólidos había comenzado a tener un indispensable papel en caracterización de zeolitas. Los isotopos más importantes usados en multi-nuclear RMN de zeolitas son  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$ , átomos de moléculas sonda, como  $^{31}\text{P}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ,  $^{13}\text{C}$ , entre otros. Los campos de caracterización son: (i) evaluación del ambiente de átomos de silicio de la estructura, (ii) Relación estructural nSi/nAl de la zeolita, (iii) Ordenación de silicio y aluminio y evaluación de problemas estructurales, (iv) discriminación entre aluminios de la estructura y aluminios extra-red, (v) desaluminación, re-inserción de aluminio, incorporación de metales a la estructura zeolítica, (vi) Formación de acidez y grupos hidroxilo, (vii) Adsorción y atrapamiento de materiales orgánicos tales como reactivos, coque, etc., (viii) intercambio y localización de cationes y (ix) uso de moléculas como, piridina, acetona, acetonitrilo, monóxido de carbono, átomos de xenón, entre otros.

Una serie de libros y artículos de revisión que abarcan el campo de la espectroscopia de RMN de estado sólido sobre zeolitas se han publicado desde 1980. Importantes contribuciones a este campo de la investigación de la zeolita vinieron, en particular, de los grupos de Pfeifer, Hunger, Kaerger y Boddenberg. Además, se debe mencionar RMN MAS multi-cuanto (MQ MAS), un

método alternativo que manipula de manera ingeniosa coherencias de multi-cuanto con una sonda convencional. Ésta técnica apareció en el año 1995 y ha supuesto un gran impulso en el estudio de núcleos cuadrupolares. (S. Li & Deng, 2013)

En el siguiente capítulo se presenta una serie de mediciones en RMN multi-nuclear, unidimensionales y bidimensionales que permitieron una caracterización extensa de los cambios en la estructura de la zeolita Y, a la cual se le realizó tratamiento hidrotérmico, y posterior a esto, tratamientos con ácido clorhídrico y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$ , buscando eliminar selectivamente especies de aluminio extra-red que pudieran estar localizados en los poros de esta zeolita. También obtener información acerca de los sitios ácidos Brönsted y Lewis, grupos hidroxilos y especies extra-red presentes en este material. Técnicas como difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX) se emplearon con el fin de obtener información estructural adicional y composición elemental, para así poder evaluar integralmente los cambios que ocurren en las muestras como consecuencia de los tratamientos realizados.

## 2.2 Preparación de muestras

Zeolita Faujasita tipo Y comercialmente llamada CBV400 ( $\text{NH}_4\text{NaY}$ ) fue suministrada por el instituto colombiano del petróleo (ICP). A ésta zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  se le realizó intercambio de cationes Na por  $\text{NH}_4$  mediante tratamiento en suspensión de una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 15 % p/p (6.7 ml/g de zeolita), manteniendo una temperatura de  $81^\circ\text{C}$  mediante 1 hora. El sólido resultante fue lavado con agua tipo I y secado a  $105^\circ\text{C}$  mediante 15h. Este procedimiento se repitió tres veces y posteriormente la zeolita se llevó a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  para eliminar  $\text{NH}_3$  y obtener la zeolita llamada **HY**.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Las muestras a las cual nos referiremos a lo largo de este trabajo como USY y USY-EDTA fueron suministradas por el ICP y preparadas por el Dr. José Luis Agudelo. La muestra **USY** fue obtenida por tratamiento hidrotérmico, tomando una porción de 40g de zeolita NH<sub>4</sub>-Y. Posteriormente en un reactor de cuarzo fue calentada a 600°C bajo un flujo de aire seco (100ml/min), seguido de un paso isotérmico de 2h. El flujo de aire se detuvo y se introdujo vapor de agua (3g agua/min) por 5 h, manteniendo la temperatura en 600°C. Fue secada a temperatura ambiente con un flujo de aire de 100 ml/min. Por último la muestra fue tratada con una solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> de concentración 6N. Una porción de la muestra USY fue suspendida en la solución de nitrato (4.4ml/g de zeolita) y tratada a 180°C por 6h, seguido de filtrado, lavado, secado a 105°C por 14-16h y calcinación a 550°C por 4h. Para preparar la muestra **USY-EDTA**, la zeolita USY preparada fue tratada con una solución acuosa de sal sódica de ácido etilendiaminotetraacético (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA.2H<sub>2</sub>O) de concentración 0.09M en relación 20ml/g de zeolita a 85°C por 2h bajo agitación, seguido de filtración y lavado con agua destilada. El sólido final fue tratado dos veces con nitrato de amonio a 85°C por 1h para remover los cationes Na añadidos por Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA.2H<sub>2</sub>O, posteriormente fue filtrada, lavada, secada a 105°C por 14-16h y calcinada a 550°C por 4h.

Zeolita USY fue tratada con una solución de ácido clorhídrico 0.1M usando una proporción de 1g de zeolita por 35ml de solución. Este tratamiento se realizó en suspensión a temperatura ambiente bajo agitación durante 6h. El sólido final fue filtrado, lavado con suficiente agua tipo I hasta obtener negativo para la prueba de Mohr, secado a 105°C durante 15h. Esta muestra fue llamada **USY-HCl**.

**Tabla 2. 1**  
*Reactivos empleados para la preparación de muestras*

<b>Reactivo</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Proveedor</b>
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	99	Merck
HCl	RG Para análisis	Merck

### 2.3 Análisis Elemental

La determinación de la composición elemental a granel de zeolitas es de importancia en muchos aspectos de la síntesis, caracterización y aplicaciones de zeolitas. Esta información se utiliza para verificar las formulaciones de síntesis, la relación de sílice/alúmina, la concentración de cationes, el grado de intercambio iónico y la detección de elementos contaminantes (impurezas). Las técnicas más comunes para la determinación de metales de composición por precisión, velocidad y el beneficio de reducción de interferencias son: Espectroscopia de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente, Espectroscopia de Absorción Atómica y espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X.

El análisis químico puede llevarse a cabo por disolución completa de la zeolita o mediante métodos no destructivos. Debe hacerse énfasis en que todos los métodos anteriormente nombrados miden el contenido en masa de los elementos constituyentes y es imposible distinguir entre aluminio de la estructura y aluminio no estructural. Esta información es particularmente importante en el contexto de la catálisis ácida ya que el aluminio estructural está asociado con sitios ácidos de Brönsted y las especies de aluminio no estructurales son fuente de acidez de Lewis.

Mediante la relación global Si/Al encontrada por análisis elementales y la cantidad de aluminio que hace parte de la estructura de la zeolita, es posible conocer la cantidad de aluminio extra-red presente en las muestras de zeolita mediante la ecuación 2.1.

$$NAI_{ER} = \frac{192}{1 + (Si/Al)_{Global}} - \frac{192}{1 + (Si/Al)_{Red}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

**2.3.1 Parte experimental.** Los análisis cuantitativos se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos-X de Longitud de Onda Dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Tipo de detector: Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos). Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh). Goniómetro: De alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

### 2.3.2 Resultados.

**I. Zeolita HY.** Se evidencia un aumento en la relación global Si/Al en la muestra HY, indicándonos que el tratamiento con solución  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  empleado para llevar la zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  a la forma ácida HY ha eliminado átomos de aluminio de la muestra. Aunque exista poca información acerca del empleo de solución de nitrato de amonio para la desaluminación de zeolitas, este tratamiento es efectivo para crear mesoporos en estos materiales. Cooper y col.(Cooper, D. A.; Hastings, T. W.; Hertzberg, 1997) desarrollaron diferentes procedimientos para tratar la zeolita Y con soluciones de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , variando la concentración de la solución, el PH, la temperatura y el tiempo de calentamiento. Los autores encontraron un aumento en el volumen de los mesoporos con el aumento en la concentración de la solución y el tiempo de calentamiento, también encontraron cambios en el tamaño de celda unidad y en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Recientemente Agudelo y col.(Agudelo et al., 2016) emplearon este tratamiento en zeolitas con tratamiento hidrotérmico (USY), encontrando un aumento considerable en el volumen de mesoporos de la zeolita, como también la creación de especies extra-red de naturaleza acida débil. Mediante los resultados obtenidos por difracción de rayos X

(sección 2.4.2) y la relación global encontrada por fluorescencia de rayos X (tabla 2.2), se identificó una pérdida del 5.14% de aluminios estructurales y la eliminación del 65.07% de especies de Al extra-red en la zeolita HY. Estos resultados revelan que el tratamiento con nitrato de amonio es eficiente en la remoción de aluminio no estructural en zeolitas Y.

**Tabla 2.2**

*Resultados de la composición elemental de las muestras NH<sub>4</sub>NaY y HY obtenida por FRX.*

Muestras	Elementos / Concentración (%)								Si/Al
	Al	Si	Na	P	Ca	Cl	Ti	Fe	
NH <sub>4</sub> NaY	12.86	34.03	2,02	ND	0,03	0,02	0,02	0,03	2.54
HY	9.87	37.62	ND	0.28	0.09	0.02	0.01	0.01	3.66

**II. Zeolita USY.** Las relaciones Si/Al globales obtenidas por análisis químico para las muestras USY tratadas con Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA.2H<sub>2</sub>O y HCl se resumen en la Tabla 2.3. Los tratamientos realizados provocan un aumento en la relación Si/Al global en comparación con la muestra de partida USY, esto indica claramente que se ha producido la eliminación de átomos de aluminio del material. Mediante DRX es posible conocer con exactitud la cantidad de Aluminios estructurales y no-estructurales en el material después de los tratamientos químicos (ver sección 2.4.2).

**Tabla 2.3**

*Resultados de la composición elemental de las muestras USY obtenida por FRX.*

Muestras	Elementos / Concentración (%)								Si/Al
	Al	Si	Na	P	Ca	Ti	Fe	S	
USY	11.67	36.02	0.10	0.23	0.08	0.01	0.02	0.01	2.96
USY-EDTA	9.24	38.24	ND	0.24	0.08	0.02	ND	0.01	4.00
USY-HCl	7.22	39.96	ND	0.28	0.09	0.02	0.02	0.01	5.32

## 2.4 Caracterización mediante Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de rayos X es empleada para la identificación, determinación cuantitativa y caracterización de las fases zeolíticas, se utiliza como una primera comprobación de la pureza del material, de la cristalinidad y del tamaño del cristal. Dado que se obtiene un patrón de DRX típico para cada fase cristalina, el patrón característico puede considerarse como una "huella digital" del material respectivo. Por lo tanto, las estructuras de zeolita pueden identificarse fácilmente comparando las posiciones  $2\theta$  de las reflexiones típicas de Bragg con las dadas para zeolitas conocidas mediante simulación y estipulados en bases de datos. Incluso en mezclas con otras zeolitas o materiales cristalinos la identificación de una fase zeolítica es encontrada fácilmente, la presencia adicional o ausencia de señales, indican la presencia de otras fases de impureza. En la síntesis de zeolita, DRX es un método analítico indispensable que permite una rápida identificación de las fases cristalinas y el seguimiento del progreso de los procesos de cristalización. (Karra, 2002)

**2.4.1 Parte experimental.** Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Adquiridos usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm), en un rango  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con tipo de barrido a pasos ( $0.02035^\circ$ ) y un tiempo de muestreo de 0.3 segundos.

**2.4.2 Resultados y discusión.** El tamaño de celda unidad y la comprobación del sistema cristalino de las muestras fue determinado mediante el procesamiento de los difractogramas empleando los programas Powder X 05, Dicvol 06, Chek Cell y NBS. Dado que el tamaño de celda unidad y la cantidad de aluminio presentes en la estructura

se encuentran directamente relacionados (a menor cantidad de aluminios menor tamaño de celda unidad), debido a la diferencia entre las distancias Al-O y Si-O de 1,73 Å y 1,61 Å respectivamente y a las alteraciones de los ángulos TO-T.

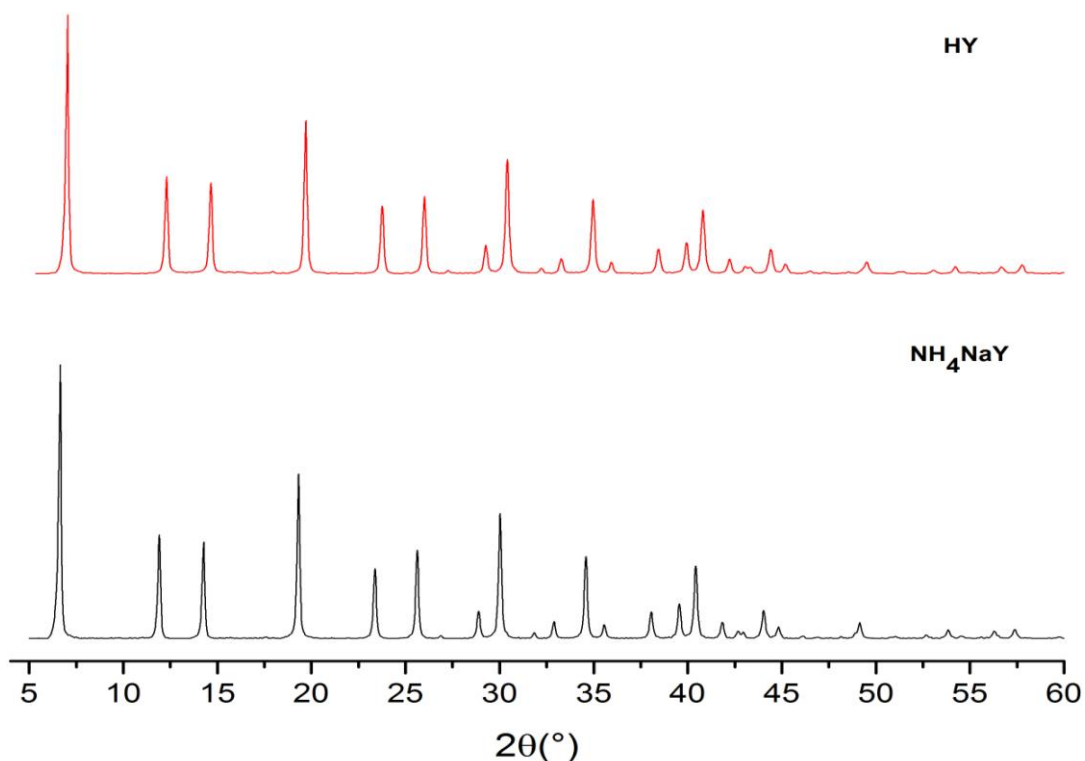
El número de aluminio estructurales y la relación Si/Al se determinaron mediante la constante de celda unidad y las ecuaciones 2.2 y 2.3 reportadas por Breck y Flanigen, quienes fueron los primeros en reconocer, en 1968, la utilización de este efecto para la determinación cuantitativa del aluminio en las zeolitas. Los autores derivaron empíricamente de la composición química y la constante  $a_0$  de zeolitas tipo faujasita X y Y con relaciones de Si/Al de 1 a 3, la ecuación lineal 2.3. (Etim, Xu, Ullah, & Yan, 2016)

$$NAL_R = 115.2(a_0 - 24.191) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde  $NAL_R$  es el número de átomos de aluminio estructural por unidad de célula, es decir, por 192 átomos de T y  $a_0$  es la constante de celda unidad en Å. La relación lineal proporciona la pendiente de 115.2 en Å<sup>-1</sup> y la intersección de 24.191 en Å.

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{DRX} = \frac{192}{115.2(a_0 - 24.191)} - 1 \quad \text{Ec. 2.3}$$

**I. Zeolita HY.** Los difractogramas de las muestras son característicos de la zeolita Faujasita tipo Y con fase cúbica (figura 2.1). Estos difractogramas no presentan diferencias significativas en picos lo que indica que la estructura original de la zeolita permanece en su mayor parte. La tabla 2.4 muestra las características más relevantes de las muestras de zeolita NH<sub>4</sub>NaY y HY determinadas mediante difracción de rayos X.



**Figura 2. 1** Difractogramas de rayos X de la zeolita de partida ( $\text{NH}_4\text{NaY}$ ) y la muestra HY

**Tabla 2. 4**

Caracterización por DRX

Muestras	$a_0$ (Å)	(Si/Al) <sub>R</sub>	NAI <sub>R</sub> <sup>b</sup>	NAI <sub>ER</sub> <sup>c</sup>	NAI <sub>Total</sub> <sup>a</sup>
$\text{NH}_4\text{NaY}$	24.513	4.17	37.14	17.09	54.23
HY	24.497	4.45	35.23	5.97	41.20

Nota: <sup>a</sup> Cantidad total de átomos de aluminio hallados mediante FRX. <sup>b</sup> (Red), <sup>c</sup> (Extrared)

**II. Zeolita USY.** Al comparar el patrón de difracción de la muestra USY (Figura 2.2) con los patrones de difracción de las muestras tratadas con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  y  $\text{HCl}$ , se observan pequeños cambios en la altura del pico (Height), en la anchura total a mitad de altura (FWHM) y en la posición de los picos de difracción ( $2\theta$ )(tabla 2.6). Estos cambios indican que se da una pérdida de cristalinidad en zeolitas debido a la descomposición estructural y consecuente formación de cavidades con mayor diámetro, lo cual distorsionan la estructura de la zeolita.(Gore et al., 2002; Pu, Liu, & Shi, 2014; Weitkamp

& Puppe, 1999; Yan et al., 2003b) La asimetría de las curvas (ensanchamientos) sugiere la presencia de una nueva fase. El tamaño de celda unidad se reduce a medida que disminuye la cantidad de átomos de aluminio estructural, esto se debe a que el aluminio es eliminado del cristal de zeolita y simultáneamente átomos de silicio se adicionan a las vacancias generadas en la estructura. Los enlaces Si-O son de menor longitud que los enlaces Al-O, lo que genera que el tamaño de celda unidad disminuya. La dependencia presentada por la constante de celda unidad a partir del contenido de aluminio, permite la determinación del grado de desaluminación de una muestra desde su constante de celda unidad.

**Tabla 2.5**  
*Datos obtenidos por DRX*

Muestras	$a_0$ (Å)	(Si/Al) <sub>R</sub>	NAI <sub>R</sub> <sup>b</sup>	NAI <sub>ER</sub> <sup>c</sup>	NAI <sub>Total</sub> <sup>a</sup>
USY	24.368	8.41	20.40	28.08	48.48
USY- EDTA	24.361	8.80	19.58	18.97	38.55
USY -HCl	24.349	9.55	18.20	12.18	30.38

Nota: <sup>a</sup> Cantidad total de átomos de aluminio hallados mediante FRX. <sup>b</sup> (Red), <sup>c</sup> (Extrared)

En combinación con el análisis químico por FRX (sección 2.3), se puede diferenciar entre aluminio de la estructura y el aluminio extra-red en las zeolitas tipo faujasita, empleando la ecuación 2.1 (Tabla 2.5). Los resultados revelaron que el tratamiento hidrotérmico elimina el 45.07% del aluminio estructural en la zeolita NH<sub>4</sub>NaY, dejando un 58.40% de átomos de aluminio extra-red en el material. Las muestras de zeolita USY que se sometieron a tratamientos con solución Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA 0.09 M y solución acuosa de HCl 0.1 M, mostraron que un 32.44% de los aluminios no-estructurales se eliminaron mediante solución EDTA y un 56,62% mediante solución acuosa de HCl. Este último tratamiento mostró ser el más eficiente para la eliminación de aluminios extra-red

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

presentes en la zeolita, pero la pérdida de aluminios estructurales durante este tratamiento fue del 10.78%, mientras que con solución EDTA fue de 4.02%.

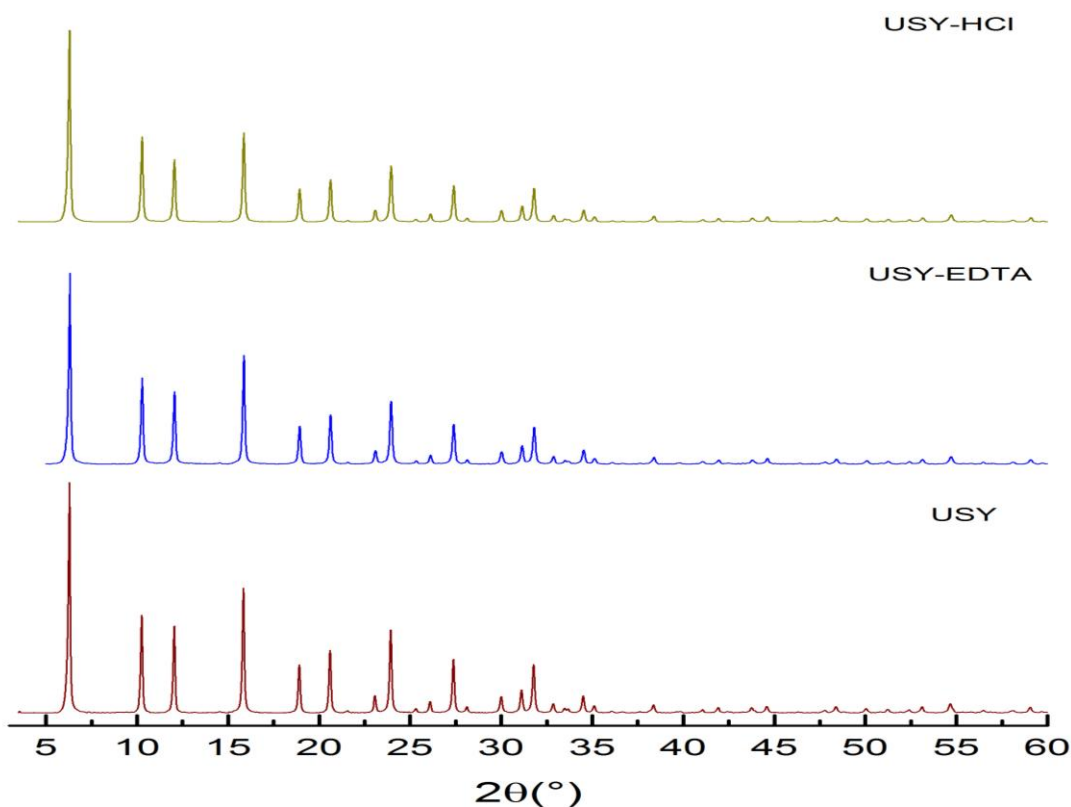


Figura 2. 2 Difractogramas de rayos X de las muestras USY, USY-EDTA y USY-HCl.

Tabla 2. 6

Datos obtenidos para los picos más intensos en los difractogramas de las muestras USY

Muestra		220	311	331	440	533	642	555
USY	2θ	10.25	12.03	15.84	20.60	23.92	27.36	31.77
	Height	6153	5544	7837	4015	5288	3373	2990
	FWHM	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.14
USY-EDTA	2θ	10.27	12.05	15.86	20.62	23.95	27.39	31.80
	Height	5314	4503	6709	3139	3998	2534	2272
	FWHM	0.12	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.16
USY-HCl	2θ	10.26	12.04	15.85	20.62	23.94	27.38	31.80
	Height	5153	4504	6681	3130	3073	2228	2247
	FWHM	0.13	0.13	0.12	0.13	0.14	0.14	0.16

## 2.5 Caracterización de las zeolitas HY y USY mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

**2.5.1 Equipo y Materiales.** Todos los experimentos realizados para la caracterización de las muestras mediante RMN, fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker Avance III 400 de 9.4T de campo magnético, localizado en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del parque tecnológico Guatiguará (UIS),(Figura 2.4). Se empleó una sonda de 3 canales  $^1\text{H}/\text{X}/\text{Y}$  con velocidad máxima de giro de 15 KHz y rotores de zirconio (porta muestra) de 4mm de diámetro (Figura 2.3).



**Figura 2. 3** Rotor de 4mm empleado para la caracterización por RMN.



**Figura 2.4** Espectrómetro de RMN de estado sólido de 9.4 Teslas. Ubicado en el laboratorio de RMN PTG UIS.

**2.5.1 Parámetros para la adquisición de datos.** Los parámetros empleados para cada uno de los experimentos realizados a las muestras de zeolita, se detallan en la tabla 2.7.

**Tabla 2.7**

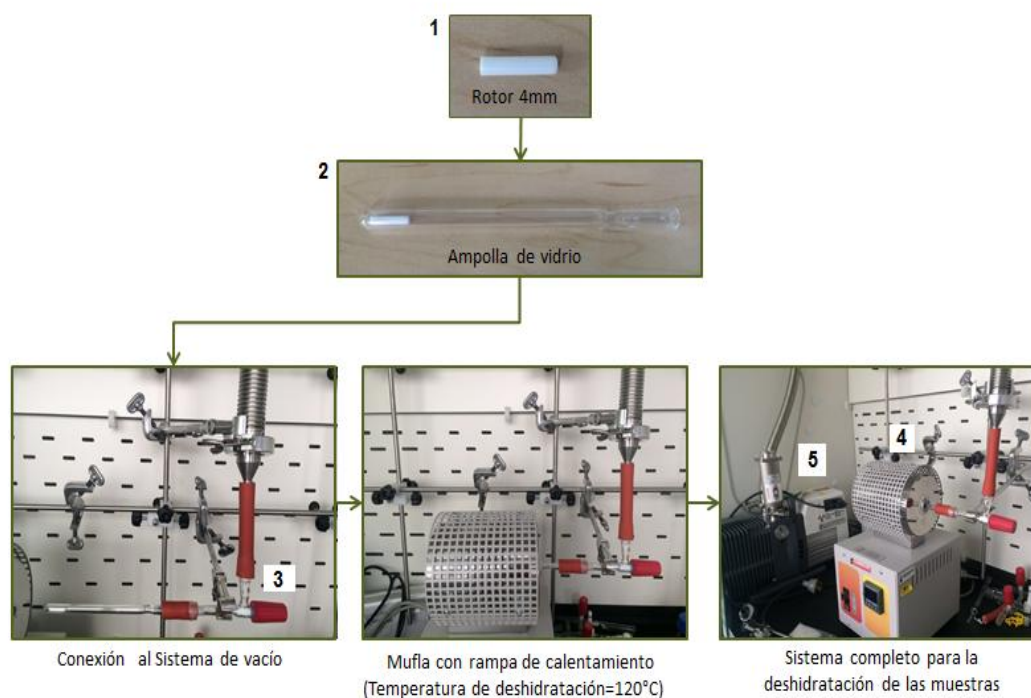
*Parámetros experimentales empleados en los experimentos de RMN.*

Experimento RMN MAS	Secuencia de Pulso	MAS (KHz)	P <sub>1</sub> (μs)	Potencia P <sub>1</sub> (Watts)	D1 (s)	scans	Adicionales
<sup>29</sup> Si	“One pulse”	10	1	140	1	4096	
<sup>29</sup> Si CP	CP	10	P <sub>3</sub> =2.5( <sup>1</sup> H) 1777.78 (tiempo de contacto) Pcpd2=5 (Desacople <sup>1</sup> H)	84( <sup>1</sup> H) 140 ( <sup>29</sup> Si)  Sp0=84 ( <sup>1</sup> H)  84 ( <sup>1</sup> H)	4	4096	-spinal64 (Desacoplamiento)  -ramp10050.100
<sup>27</sup> Al	zgig	10	1.2 Pcpd2=5 (Desacople <sup>1</sup> H)	30 30( <sup>1</sup> H)	1	1024	
<sup>1</sup> H	“One pulse”	10	5.0 ( <sup>1</sup> H)	30( <sup>1</sup> H)	5	16	
<sup>27</sup> Al MQ	mp3qzqf	10	P1=3.5 (Excitación) P2=1.2 (Conversión) P3=18.8 (selectivo)	P1w11=250  0.5	1	512	TD=120 #FID  IN_F=25 (Incrementos)
<sup>1</sup> H- <sup>27</sup> Al HETCOR	lghetfq	10	P <sub>3</sub> =2.5( <sup>1</sup> H) 575 (tiempo de contacto) Pcpd2=4.8 (Desacople <sup>1</sup> H)	84( <sup>1</sup> H) 70 ( <sup>27</sup> Al) Sp0=30 ( <sup>1</sup> H)  84( <sup>1</sup> H) P113=84 (Desacople Homonuclear)	0.5	512	-spinal64 (Desacoplamiento)  -ramp10050.100  - TD=64 #FID  IN_F=48 (Incrementos)

Nota: Todos los espectros fueron adquiridos empleando el giro al ángulo mágico (54.74°), por lo tanto a lo largo del documento se omitirá escribir “MAS”.

**2.5.2 Deshidratación de las muestras previo a la medición por RMN  $^1\text{H}$ .** La deshidratación de las muestras es un procedimiento necesario para llevar a cabo los experimentos de RMN  $^1\text{H}$ . Las moléculas de agua presentes en las muestras causan el ensanchamiento de las señales, obteniéndose únicamente una señal que mide aproximadamente 500Hz, lo cual impide distinguir los diferentes sitios hidroxilos.

Las muestras se empacaron en rotores de zirconio de 4 mm (Figura 2.5-1) y fueron puestos (sin tapa) sobre una ampolla de vidrio (Figura 2.5-2) que se conectó mediante mangueras al sistema de vacío (Figura 2.5-3 y 5). Se empleó una mufla tubular marca carbolite (Figura 2.5-4) para realizar el calentamiento mediante una rampa de  $2^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $200^\circ\text{C}$ . La muestra se dejó a esta temperatura durante 4 horas y a vacío constante con presión menor de  $10^{-2}$  Pa.



**Figura 2. 5** Procedimiento realizado para la deshidratación de las muestras.

**Tabla 2.8**

Patrones de referencia empleados para la calibración de los experimentos de RMN de estado sólido

Experimento RMN MAS	Referencia	$\delta$ (ppm)
$^{29}\text{Si}$ , $^{29}\text{Si}$ CP	$\text{Q}_8\text{M}_8\text{-Si}[(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$	12.6/-108
$^{27}\text{Al}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0
$^1\text{H}$	Adamantano	1.75
Cuantificación de OH por $^1\text{H}$	$\text{Q}_8\text{M}_8\text{-Si}[(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$	0.3
$^{27}\text{Al}$ MQ	Zeolita CBV400( $\text{NH}_4\text{NaY}$ )	0/30/60
	Adamantano	1.75
$^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ HETCOR	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0

**2.5.3 Procesamiento de espectros de RMN.** Los espectros de RMN en 1D y 2D fueron procesados mediante el programa Mestrec Nova versión libre, donde se llevó a cabo la corrección de línea base y fase. Una vez procesado los espectros se obtuvieron como .txt para realizar la deconvolución de las señales, para ello, se emplearon los programas Origin 2016 y OMNIC 9, licenciados y adquiridos por el grupo de investigación. La deconvolución de los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}/\text{CP}$  y  $^1\text{H}$  se realizó empleando funciones gaussianas y para los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  se utilizó una mezcla de funciones gaussianas/lorentzianas.

**2.5.4 RMN  $^{29}\text{Si}$  y  $^{29}\text{Si}$  CP en zeolitas.** La ampliación de la línea en espectros RMN  $^{29}\text{Si}$  de zeolitas micro cristalinas es principalmente debido a la anisotropía de desplazamiento químico del núcleo  $^{29}\text{Si}$ . Además, las interacciones dipolares heteronucleares entre  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  o  $^{27}\text{Al}$  y posiblemente otros núcleos activos a RMN presentes en la estructura de la zeolita, pueden contribuir a la anchura de línea. La aplicación de la técnica MAS es por lo tanto esencial, y con frecuencia suficiente, para la obtención de espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  con alta resolución. La aplicación simultánea de desacoplamiento de protones es útil en la eliminación de las interacciones dipolares

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

residuales de núcleos de  $^{29}\text{Si}$  cercanos a núcleos de  $^1\text{H}$ .(Bekkum, Flanigen, & Jansen, 1991; Xu, Bordiga, Prins, & van Bokhoven, 2007)(Bekkum et al., 1991; Xu et al., 2007)

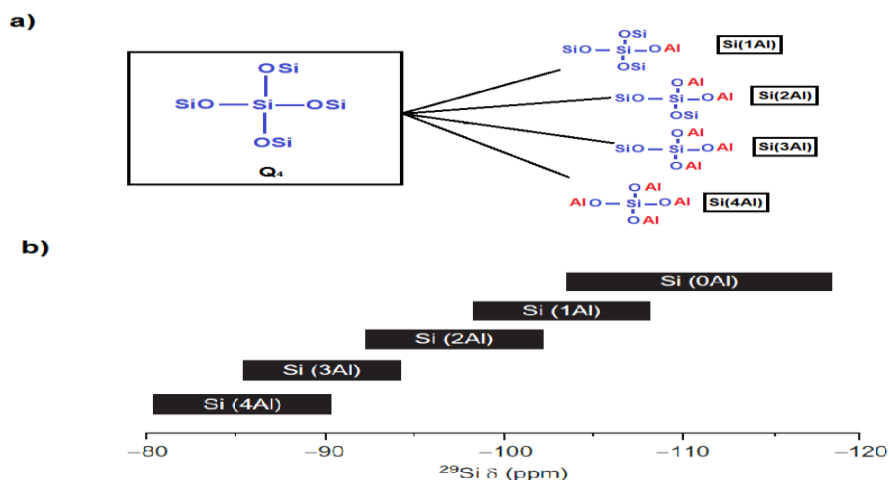
Los átomos de silicio en la red de la zeolita están coordinados en tetraedros ( $\text{Q}^4$ ), resultando en cinco ambientes de silicio diferentes denotados como unidades Si (nAl), donde n corresponde al número de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación. Cada tipo de Si (nAl) unidad (n = 0, 1, 2, 3 o 4) produce señales de RMN  $^{29}\text{Si}$  en una gama bien definida de desplazamientos químicos.(J. Jiao, S. Altwasser, W. Wang, J. Weitkamp, 2004; Lippmaa et al., 1981) Estos rangos se resumen para las diversas unidades de silicio en la figura 2.6. La relación nSi / nAl de estos materiales puede calcularse directamente a partir de las intensidades de RMN  $^{29}\text{Si}$  utilizando la fórmula:

$$\frac{n\text{Si}}{n\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 * n * I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad \text{Ec. 2.4}$$

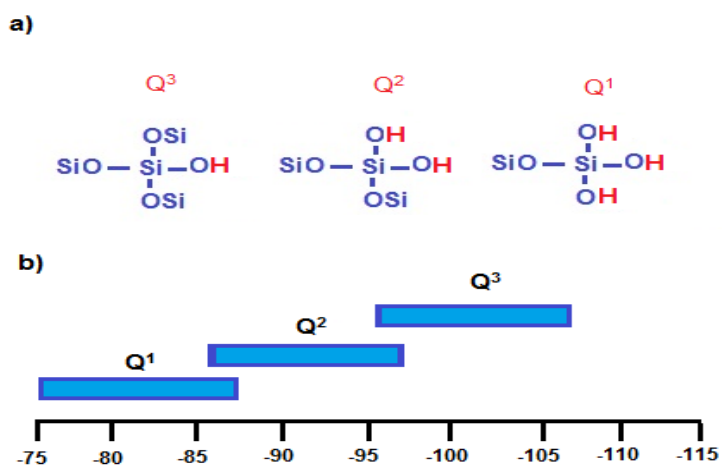
Donde los términos  $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$  son las intensidades de las líneas de Si (nAl).(Thomas, 2007)

Por otra parte, por una comparación de la relación Si / Al encontrada por RMN  $^{29}\text{Si}$  y la composición de la zeolita determinada por análisis químico, es posible calcular la cantidad de átomos de aluminio extra-red en la zeolita. Sin embargo, en cada zeolita, existen grupos hidroxilo, unidos a átomos de silicio ( $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^1$ ) situados en la superficie exterior de las partículas de zeolita o en defectos de red (Figura 2.7). Es importante tener en cuenta que los desplazamientos químicos de las unidades  $\text{Q}^4$  (nAl) están en el mismo rango que las unidades de Silicio  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^2$ . Por lo tanto, el número de grupos SiOH limita el rango de la relación Si / Al que puede ser derivada por RMN  $^{29}\text{Si}$ .

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 2.6** Especies Si(nAl) que se encuentran en zeolitas(a), rango de desplazamientos químicos de RMN  $^{29}\text{Si}$  de las unidades Si (nAl) en la red de zeolitas.(b) ( Adaptado de Mafra, Vidal-moya, & Blasco, 2012)



**Figura 2.7** Esquema de las unidades de Silicio Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup> para grupos silanoles (a). Rango de desplazamientos químicos de RMN  $^{29}\text{Si}$  para éstas unidades (b). ( Adaptado de Mafra et al., 2012)

Además de la técnica de RMN  $^{29}\text{Si}$ , es posible emplear el experimento de polarización cruzada. Las intensidades de las señales resultantes de un experimento de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP no solo están determinadas por las poblaciones de los sitios, como en el experimento RMN  $^{29}\text{Si}$  de un solo pulso, sino también por la fuerza del acoplamiento dipolar en tiempo medio, entre  $^1\text{H}$  y el  $^{29}\text{Si}$ . Cualquier núcleo  $^{29}\text{Si}$  que está cerca de un núcleo  $^1\text{H}$

relativamente estático, o anisotrópicamente móvil, es probable que muestre una señal fuerte en el espectro CP. Este contenido de información adicional en espectros CP es una de las principales ventajas de la técnica para sistemas de zeolita.

#### **2.5.4.1 Resultados y discusión.**

**I. Zeolita HY.** La toma de espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  se realizó con las muestras sin deshidratación previa y con las condiciones detalladas en la tabla 2.7. La figura 2.8a muestra el espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  de la muestra HY. El espectro revela las cuatro señales para silicio de la forma  $Q^4$  que indican el número de átomos de aluminio que se encuentran unidos a tetraedros de silicio en la segunda esfera de coordinación, los cuales se denotan como Si (0Al), Si (1Al), Si (2Al) y Si (3Al) y se encuentran a -107, -102, -94 y -90 ppm, respectivamente. El espectro revela una división en la señal para Si (2Al), resultando en dos señales a -94ppm y -96 ppm. Ésta última se atribuye a silicio de la forma  $Q^2$  (Figura 2.7), revelando la presencia de grupos hidroxilos enlazados a átomos de silicio en la superficie externa o interna de esta zeolita. Es importante resaltar que las señales de especies de silicio en  $Q^3$  y  $Q^2$  se dan en similares posiciones de las especies  $Q^4$ , éstas pueden estar solapadas y por lo tanto si no se identifican correctamente pueden sumarse equivocadamente a las señales  $Q^4$ , afectando los resultados de la relación estructural silicio-aluminio en la muestra. RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP permitió determinar las señales diferentes a especies de silicio  $Q^4$  presentes en la muestra HY (figura 2.8b). Las señales con intensidades altas corresponden a núcleos de  $^{29}\text{Si}$  en cercanía a núcleos de  $^1\text{H}$ , por lo cual, se logra identificar que las señales a -101 y -96 ppm, pertenecen a grupos hidroxilos de la forma  $(\text{OSi})_3\text{Si}(\text{OH})$  y  $(\text{OSi})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Evaluando las intensidades relativas de las señales Si (nAl) obtenidas mediante el proceso de

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

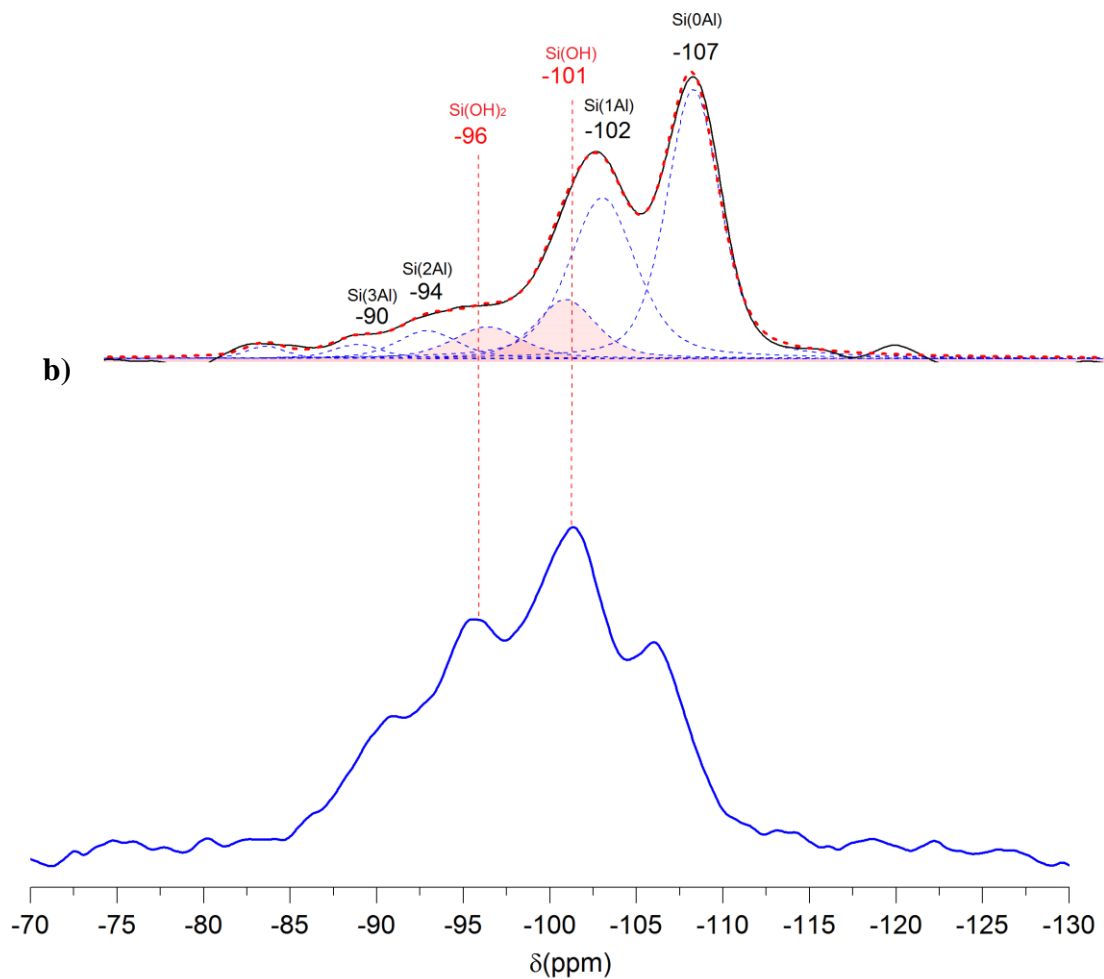
deconvolución del espectro, se determinó que la zeolita tiene una relación Si/Al estructural de 5.6.

**Tabla 2.9**

Cantidad relativa de las señales encontradas para silicio mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en las muestras  $\text{NH}_4\text{NaY}$  y HY

Muestras	Si(3Al) -90ppm %	Si(2Al) -94ppm %	Si(1Al) -102ppm %	Si(0Al) -107ppm %	Si/Al	Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$ -96ppm %	Si(OSi) $_3$ (OH) -101ppm %	NaI <sub>R</sub>	NaI <sub>ER</sub>
$\text{NH}_4\text{NaY}$	3.5	8.8	33.2	45.1	5.2	1.6	6.8	30.9	23.2
HY	2.2	5.3	32.6	47.2	5.6	4.3	7.8	29.1	12.1

a)



**Figura 2. 8** Espectro experimental y deconvolución RMN  $^{29}\text{Si}$  (a) Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución. Espectro experimental  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP (b) de zeolita HY.

La reducción en el número de aluminios extra-red en la muestra HY en comparación a la zeolita inicial  $\text{NH}_4\text{NaY}$  nos indica que el material experimentó eliminación de átomos de aluminio que se encontraban fuera de ésta mediante el tratamiento con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , los resultados concuerdan con lo encontrado mediante DRX.

**II. Zeolita USY.** El espectro de la muestra de zeolita desaluminada bajo tratamiento térmico (USY) en comparación con la zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  (figura 2.9a), muestra la reducción de más del 60% en la intensidad de la señal a -102 ppm (Si(1Al)) (Ver intensidades relativas en la tabla 2.10). El decrecimiento de la señal a -102 ppm indica que la mayor parte del aluminio retirado de la estructura en el proceso de desaluminación hidrotérmica corresponde a los átomos de aluminio que se encuentran rodeados por tres átomos de silicio en la segunda esfera de coordinación. En este espectro también se observa la división en la señal para Si(2Al) correspondiente a especies de silicio  $(\text{OSi})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  y mediante RMN  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP (figura 2.10) se corroboró la presencia de especies  $(\text{OSi})_3\text{Si}(\text{OH})$ . En el espectro de la muestra USY-EDTA (Figura 2.10b) se observó una señal adicional a -98ppm tratándose posiblemente de una especie  $\text{Q}^3 = \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})(\text{OH})$ . La señal presente a -111 ppm para la muestra de zeolita USY (figura 2.11a), la cual, según Yan D. y colaboradores (Yan et al., 2003b) pertenece a sílice amorfa presente en la zeolita que se forma tras la desaluminación de la estructura mediante tratamientos térmicos, no se identifica en las muestras tratadas químicamente. Lo anterior puede ser causado por la creación de especies de silicio  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^2$  para las cuales se observa un incremento en la cantidad relativa en las zeolitas USY-EDTA y USY-HCl.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

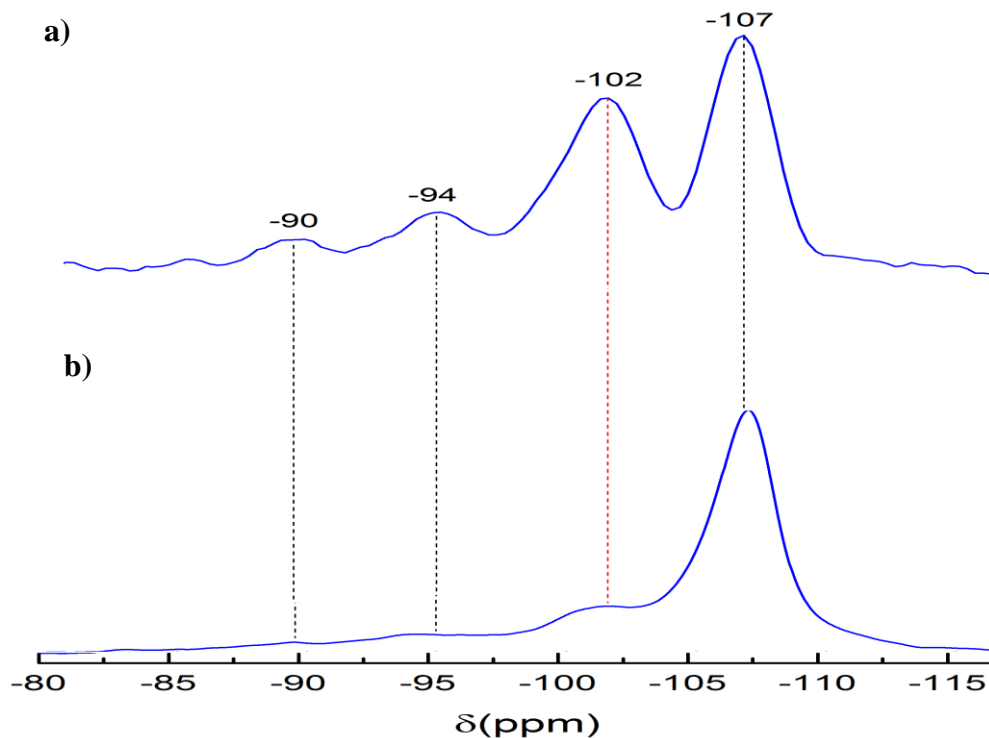
La evaluación cuantitativa de las señales  $Q^4$ ,  $Q^3$  y  $Q^2$  se dan en las tablas 2.10 y 2.11, como también la relación Si/Al hallada para cada muestra mediante la ecuación 2.4. RMN  $^{29}\text{Si}$  permite determinar el contenido de aluminio presente en la estructura de la zeolita y la cantidad de aluminios presentes como especies extra-red, empleando las relación Si/Al encontrada y las ecuaciones 2.5 y 2.6 (tabla 2.12). La evaluación cuantitativa de las especies  $Q^4$  en todas las zeolitas USY muestran una disminución para las señales Si(2Al) y Si(3Al), en consecuencia, la señal para las especies Si(1Al) aumenta en cantidad relativa, evidenciándose eliminación de aluminio de la estructura.

$$NAL_R = \frac{192}{1 + \frac{Si}{Al}}$$

Ec. 2.5

$$NAL_{ER} = \frac{192}{1 + \left(\frac{Si}{Al}\right)_{Global}} - \frac{192}{1 + \left(\frac{Si}{Al}\right)_{Red}}$$

Ec. 2.6



**Figura 2.9** Espectro experimental de RMN  $^{29}\text{Si}$  de zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  (a) y zeolita USY (b).

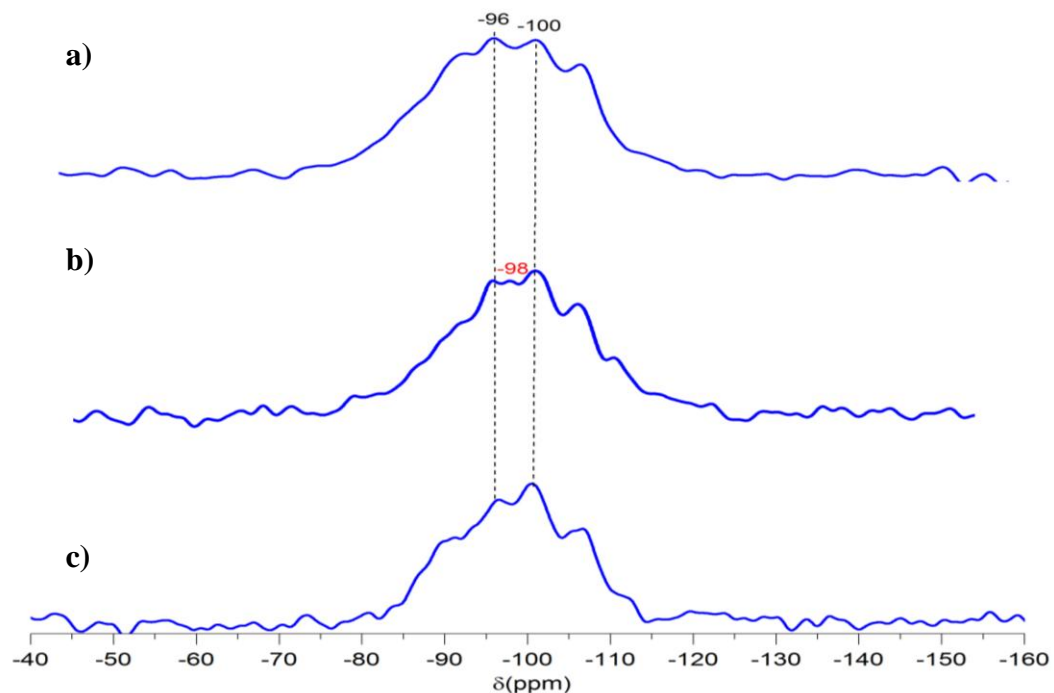
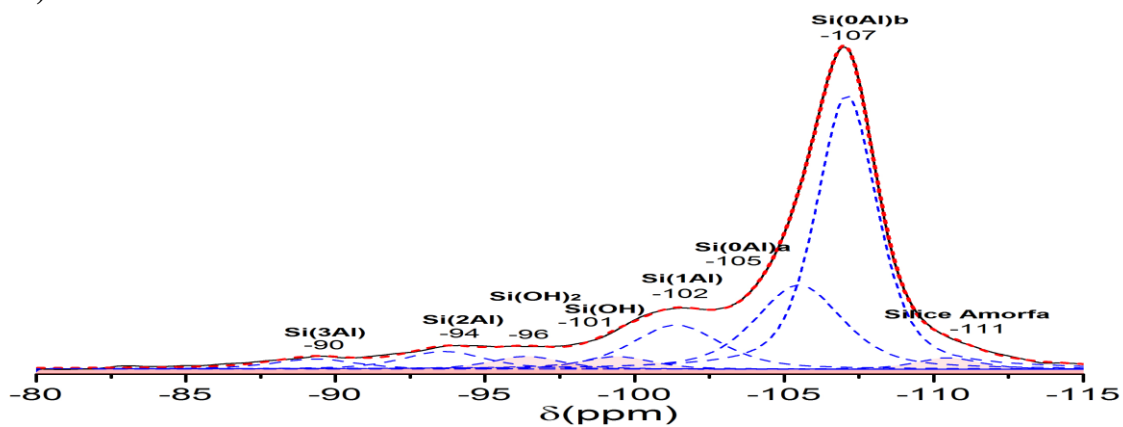
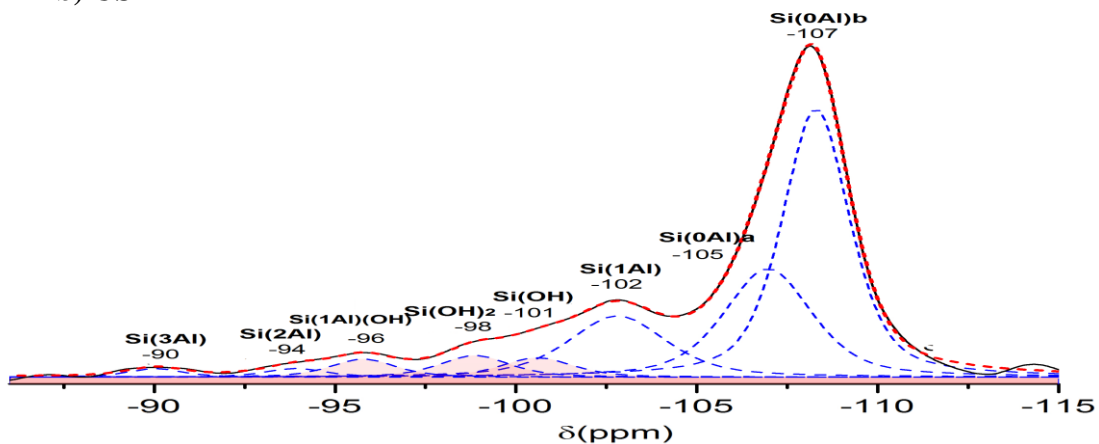


Figura 2. 10 Espectro RMN  $^{29}\text{Si}$ /CP de zeolita USY(a), USY-EDTA (b) y USY-HCl(c)

a) USY



b) USY-EDTA



## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

## c) USY-HCl

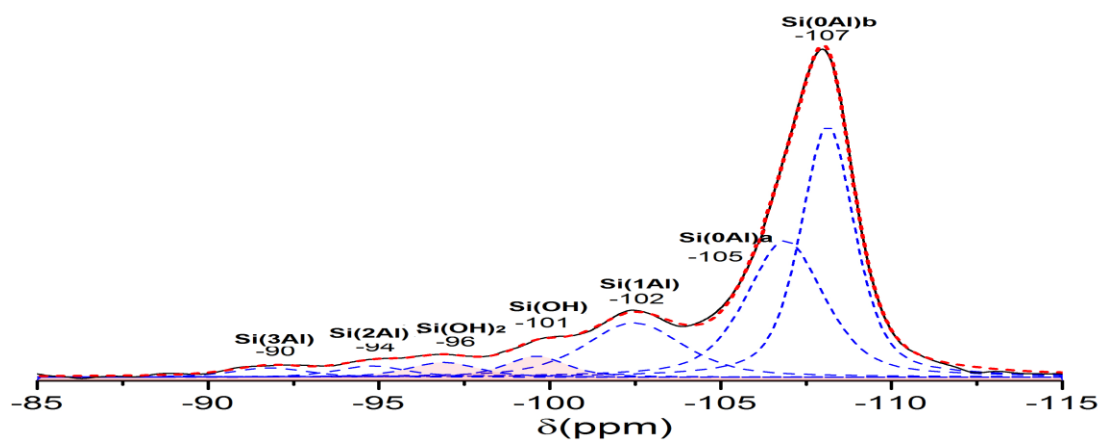


Figura 2. 11 Espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  de zeolita USY (a), USY-EDTA (b) y USY-HCl (c). Línea sólida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

Tabla 2.10

Cantidad relativa de las señales encontradas para silicio mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en las muestras con tratamientos térmicos y químicos.

Muestras	Si(3Al) -90ppm %	Si(2Al) -94ppm %	Si(1Al) -102ppm %	Si(0Al)a -105ppm %	Si(0Al) b -107ppm %	Si(4Si) -111ppm %	Si/Al
USY	2.5	4.4	12.8	22.4	50.9	2.2	9.0
USY-EDTA	1.3	1.3	14.2	24.4	47.4	ND	9.6
USY-HCl	2.0	2.3	16.0	31.9	40.7	ND	11.2

Nota: \*Señal  $Q^4$  (0Al) ajustado con dos líneas (a y b) debido a la asimetría presentada.

Tabla 2.11

Cantidad relativa de las señales  $Q^3$  y  $Q^2$  encontradas mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en las muestras con tratamientos térmicos y químicos.

Muestras	Si/Al	Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$ -96ppm %	Si(OSi) $_3$ (OH) -98ppm	Si(OSi) $_3$ (OH) -101ppm %
USY	9.0	2.6	ND	2.7
USY-EDTA	9.6	3.1	4.2	4.0
USY-HCl	11.2	3.0	ND	3.8

Tabla 2. 12

Cantidad de átomos de aluminio encontradas por RMN  $^{29}\text{Si}$

Muestras	(Si/Al) $_R$	NAI $_R$	NAI $_{ER}$	NAI $_{total}$
USY	9.0	19.20	29.28	48.48
USY-EDTA	9.6	18.11	20.44	38.55
USY-HCl	10.7	16.41	13.96	30.38

Un total de 8.84 y 15.32 átomos de aluminio extra-red fueron eliminados mediante  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  y  $\text{HCl}$ , respectivamente. El tratamiento con ácido clorhídrico removió mayor cantidad de aluminios de la red, 14.5% mientras que el tratamiento con solución de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  mostró ser más suave, eliminando sólo el 5.6% de los aluminios estructurales. El estudio realizado mediante RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las muestras de zeolita Y bajo diferentes tratamientos ha producido resultados en buen acuerdo cuantitativo con los datos obtenidos mediante DRX (sección 2.4.2).

**2.5.5 RMN  $^{27}\text{Al}$  para la caracterización de zeolitas.** El  $^{27}\text{Al}$  es un núcleo muy atractivo para estudios de *RMN* en zeolitas debido a su implicación directa en la formación de sitios ácidos y la facilidad con la que los espectros se pueden medir. Esto se debe a la alta relación giromagnética de  $^{27}\text{Al}$ , a la abundancia natural del 100%, a los rápidos tiempos de relajación característicos de muchos núcleos cuadrupolares y a la gran gama de desplazamiento químico de aproximadamente 500 ppm.  $^{27}\text{Al}$  es un núcleo cuadrupolar de spin 5/2 con un moderadamente largo momento cuadrupolar. Espectros  $^{27}\text{Al}$  muestran rangos de desplazamiento químico distintos para entornos 4, 5 y 6 coordinados, por lo que es una buena herramienta para distinguir entre especies de aluminio de red y extra-red. Sin embargo, un par de dificultades prácticas se dan para RMN  $^{27}\text{Al}$ , en primer lugar, las formas deshidratadas de zeolitas contienen los entornos locales de aluminio altamente distorsionados, por consiguiente se asocian a largos gradientes de campo eléctrico. Todas las señales  $^{27}\text{Al}$  podría no ser detectadas, sobre todo en los espectros de un solo pulso obtenidos en campos bajos. Por ejemplo, Grey y colaboradores (Deng, Yue, & Ye, 1998) han detectado una constante de acoplamiento

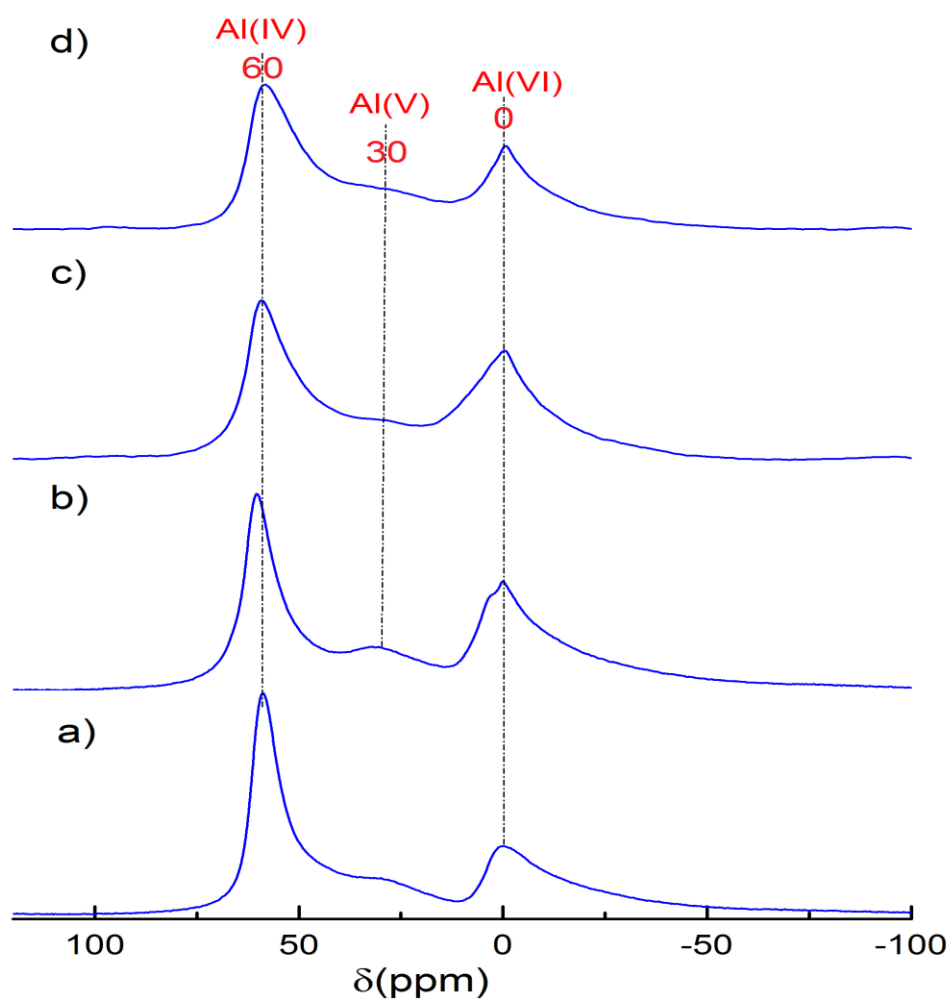
cuadrupolar de 15,3 MHz para los átomos "invisibles" de la red de la zeolita HY deshidratada, utilizando RMN  $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR. En segundo lugar, la contribución del corrimiento inducido cuadrupolar al corrimiento químico isotrópico total no se puede despreciar para entornos con grandes constantes de acoplamiento cuadrupolar y en campos magnéticos bajos. Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  de zeolitas son mucho más simples que los de RMN  $^{29}\text{Si}$ . De acuerdo con la regla de Loewenstein, no hay formación del enlace Al-O-Al y sólo existen unidades Al (4Si) en la estructura de los aluminosilicatos.

**2.5.5.1 Resultados y discusión.** Los espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  se obtuvieron en muestras hidratadas, utilizando un pulso simple con desacoplamiento de  $^1\text{H}$  y empleando los parámetros descritos en la tabla 2.7. Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de zeolitas hidratadas (Figura 2.12) consiste de tres líneas, una señal alrededor de 60 ppm, la cual es asignada a los aluminios coordinados tetraédricamente, dado a que hay una pequeña desviación de la simetría tetraédrica de las unidades  $\text{AlO}_4$  que resulta en una línea de ensanchamiento cuadrupolar débil. Una segunda señal para las especies de aluminio extra-red, procedentes de desaluminación por tratamiento térmico o químico que se coordinan octaédricamente causando una señal RMN  $^{27}\text{Al}$  en aproximadamente 0 ppm. Por último una señal ancha en 30 ppm, la cual es atribuida a especies de aluminio extra-red en una coordinación tetraédrica perturbada, o un estado penta-coordinado.

Las muestras correspondientes a la zeolita USY con tratamientos de lixiviación con  $\text{H}_2\text{Na}_2\text{-EDTA}$  y  $\text{HCl}$  muestran una disminución aparente en la señal en aproximadamente

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

30 ppm. Para la muestra USY-EDTA esta disminución es más evidente como también el cambio en la forma de la señal a 0 ppm, ésta se torna más estrecha que la muestra USY. La razón de esta observación podría ser por la eliminación de los aluminios que se encontraban penta-coordinados, lo que conduce a una nitidez de estos picos. Sin embargo, el estrechamiento de la señal a 0 ppm, también puede ser causada por la existencia de otra señal, lo cual se ha comprobado mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ que se describe en la siguiente sección y en la cual se amplía la información obtenida para las especies de aluminio presentes en las muestras.



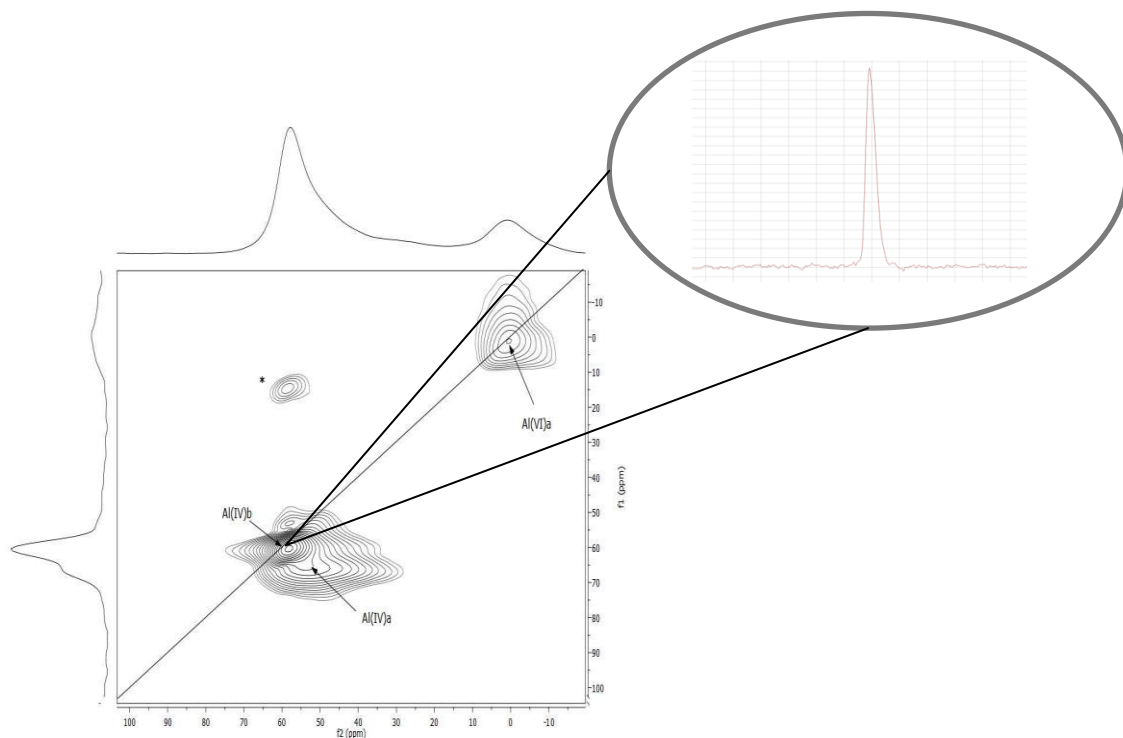
**Figura 2.12** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  para las diferentes muestras de zeolita. (a) HY (b) USY (c) USY-EDTA y (d) USY-HCl.

**2.5.6 RMN <sup>27</sup> Al MQ MAS para la caracterización de zeolitas.** En núcleos cuadrupolares, la dominante ampliación anisotrópica de la transición central y las simétricas transiciones MQ (multiple quantum) es ocasionada por las interacciones de segundo orden cuadrupolar, las cuales son parcialmente promediadas por MAS. Las transiciones satélites ( $ST \pm 3/2 - \pm 1/2$ ) se amplían por la interacción de primer orden, la cual es de diferentes órdenes de magnitud mayores a la ampliación por segundo orden. Bajo MAS la interacción de primer orden se puede promediar pero la velocidad de giro no puede ser tan rápida en comparación con la ampliación (del orden de MHz), entonces una gran cantidad de bandas de giro laterales se mantienen. La ampliación causada por las interacciones de segundo orden, solo puede ser reducida en un factor de 3 a 4 por MAS por lo que se observa una señal del orden los de los KHz que todavía refleja la ampliación de segundo orden. Las líneas anchas resultantes de los núcleos en diferentes ambientes pueden ser por lo tanto difíciles de observar en un espectro 1D. El experimento 2D MQ MAS aprovecha el hecho de que la ampliación de segundo orden de las transiciones simétricas MQ (ejemplo  $+3/2 \leftarrow -3/2$  en espín  $3/2$ ), está relacionada con la ampliación de segundo orden de la transición central por una relación sencilla. Un espectro 2D muestra que se correlaciona una coherencia 3Q ( $+3/2 \leftarrow -3/2$ ) que involucra las transiciones satélites y la única coherencia cuántica de la transición central ( $+1/2 \leftarrow -1/2$ ). Este espectro muestra una forma de línea de cresta para cada sitio, con una inclinación dada por la relación de la ampliación de segundo orden de las dos transiciones. Una proyección del espectro 2D perpendicular a esta inclinación, permite obtener un espectro isotrópico libre de ensanchamiento cuadrupolar. (Grey, 2003)

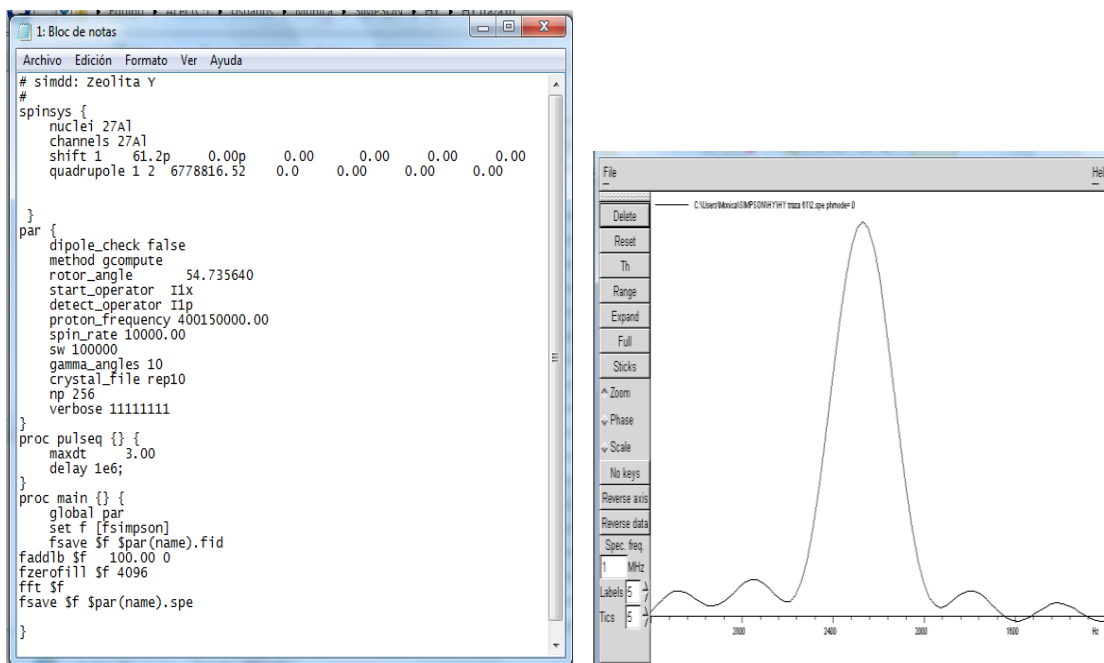
**2.5.6.1 Simulación y obtención de parámetros cuadrupolares mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ.** Es posible extraer la constante de acoplamiento cuadrupolar de cada especie de aluminio encontrada en los espectros. Esta constante proporciona valiosa información acerca del ambiente en el que se encuentra el núcleo en estudio, ya que es una medida de la fuerza de la interacción dada por el momento eléctrico cuadrupolar  $eQ$  (propiedad del núcleo) y el gradiente de campo eléctrico (propiedad de la muestra). Para encontrar las constantes de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) de cada especie presente en los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ, se tomaron los corrimientos químicos anisotrópicos e isotrópicos de la manera descrita en la sección 2.5.6.2 y mediante la ecuación 2.8 se halló el parámetro cuadrupolar.

Una vez se obtuvo el parámetro cuadrupolar, se tomaron valores en un intervalo de 0 a 1 para el parámetro de asimetría  $\eta$  y con ayuda de la ecuación 2.9 se encontraron las posibles constantes de acoplamiento cuadrupolar, las cuales se llevaron al archivo de entrada para el programa SIMPSON y se realizó la simulación de cada traza encontrada en los espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ. Simpson es un programa que permite una simulación numérica rápida y precisa de experimentos de RMN de estado sólido. Éste programa está diseñado para que emule un espectrómetro de RMN puesto que permite que el usuario especifique parámetros de RMN, tales como sistemas de espines, interacciones espín nuclear, la irradiación de RF, la precesión libre, el orden de coherencia y la adquisición implícita / explícita. Se puede aplicar desde experimentos 1D hasta experimentos avanzados de múltiples pulsos y múltiples dimensiones.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 2.13** Espectro RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de la Zeolita  $\text{NaNH}_4\text{Y}$  y traza experimental de la señal a 60ppm.

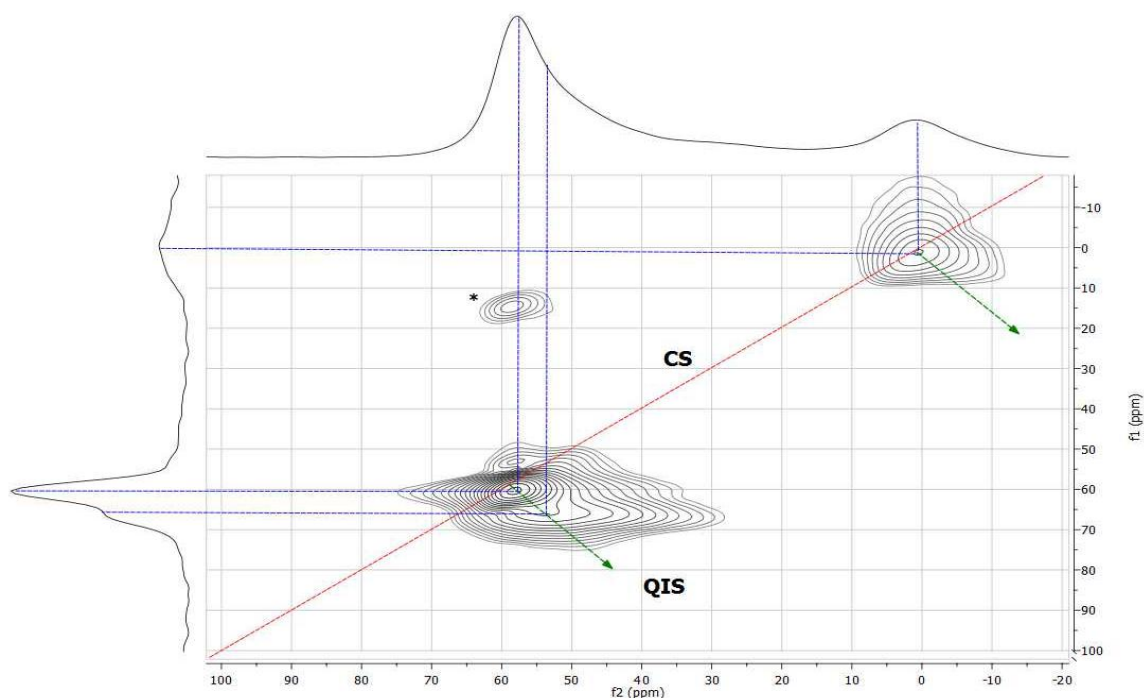


**Figura 2.14** Comandos de entrada para simulación de señales RMN  $^{27}\text{Al}$  por SIMPSON (Izquierda) y traza teórica (derecha) de la señal a 61 ppm en el experimento  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS con  $\eta=0$ .

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

En la figura 2.14 se observan los comandos de entrada que se emplearon para simular la señal obtenida a 61 ppm, especificando los parámetros que se emplearon en el experimento realizado, el núcleo en estudio, la magnitud del campo magnético externo empleado, velocidad de giro de MAS, entre otros. Para obtener la constante de acoplamiento cuadrupolar, cada valor de  $C_Q$  obtenido para  $\eta = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$  y 1 fue simulado y comparado con la traza experimental obtenida mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ. La señal simulada que se asemejó a la experimental se tomó como el valor de la constante de acoplamiento cuadrupolar (Tabla 2.13).

**2.5.6.2 Resultados y discusión.** Mediante mediciones de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ es posible identificar claramente los entornos de aluminio en materiales catalíticos y asignar de forma inequívoca sus coordinaciones. Los desplazamientos químicos obtenidos se emplean para calcular la posición de las señales en la dimensión isotrópica como también la constante de acoplamiento cuadrupolar.



**Figura 2. 15.** Interpretación gráfica del espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Experimentos RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ para las muestras de zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  con diferentes tratamientos térmicos y químicos se analizaron como se muestra en la figura 2.15. La línea roja corresponde al desplazamiento químico isotrópico indicado como eje **CS**, el cual debe tener una pendiente  $(F2) / (F1) = 1$ . El eje indicado en línea verde es el eje **Q<sub>is</sub>**, el cual corresponde al desplazamiento cuadrupolar inducido cuya pendiente debe ser  $(F2) / (F1) = -17/10$ . Este eje es idéntico para todos los espines y todos los órdenes  $p$  en experimentos RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ. A través del punto de intersección del eje **Q<sub>is</sub>** con el eje de **CS** una tercera línea puede ser dibujada paralela al eje F2, la cual está representada en color azul. El valor del desplazamiento que se lee desde el eje F1 en esta posición es el desplazamiento químico isotrópico de ese sitio en particular que puede determinarse mediante la siguiente ecuación:(Omega, Van Bokhoven, & Prins, 2003)

$$\delta_{iso} = \frac{17\delta_{F1} + 10\delta_{F2}}{27} \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$P_Q = C_{Qcc} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} = \left( \frac{17}{162000} V_L^2 (\delta_{F1} - \delta_{F2}) \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$C_Q = \frac{P_Q}{\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}} \quad \text{Ec. 2.9}$$

**I. Zeolita HY.** La figura 2.16 reporta los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de las muestras de zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  y HY. La proyección F2 de los espectros 2D RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ es la dimensión anisotrópica y la proyección F1 es la dimensión múltiple cuántica isotrópica libre de cualquier interacción anisotrópica cuadrupolar. En las muestras de zeolitas analizadas, se distinguen en el espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ al menos dos contribuciones diferentes en la región tetraédrica (50-70 ppm), atribuidas a especies de aluminio tetra-coordinadas y las cuales son denotadas como Al(IV)a y Al(IV)b. La señal Al(IV)a se

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

encuentra cerca de la diagonal, indicando que esta especie experimenta una pequeña interacción cuadrupolar y por lo tanto es asignada a los aluminios tetraédricos de la red que se encuentran balanceados en carga por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{H}^+$ , puesto que el núcleo experimenta una débil interacción con el gradiente de campo eléctrico (figura 2.19-a). La señal denotada como Al(IV)b se encuentra muy alejada de la diagonal trazada, experimentando un mayor corrimiento cuadrupolar inducido, en otras palabras, una fuerte interacción con el gradiente de campo eléctrico y por lo tanto una menor simetría electrónica con sus alrededores. Ésta señal puede tratarse de especies de aluminio tetraédrico extra-red, especies de aluminio tetraédrico con una fuerte distorsión, especies de aluminio extra-red atrapadas en las cajas sodalita o a especies de la red interaccionando con especies de aluminio extra-red catiónicas (figura 2.19-b).

En la región octaédrica aparece una señal entre 0 y 2 ppm, que se encuentra cerca de la diagonal sugiriendo una débil interacción con el gradiente de campo eléctrico. Esta señal es denotada como Al(VI)a y es tentativamente asignada a las especies de aluminio extra-red en cercanía a la red (figura 2.19-d). Una señal cerca de 5 ppm se observa, la cual es llamada Al(VI)b y también experimenta una pequeña interacción cuadrupolar pero posee mayor heterogeneidad química a diferencia de la señal Al (VI)a, ya que la forma de línea de resonancia en la diagonal del espectro 2D es más alargada. Esta señal es atribuida a ácidos de Lewis de la red hidratados y coordinados octaédricamente debido a que experimenta una interacción cercana a los 2 MHz, correspondiendo a los valores encontrados para átomos de aluminio de la estructura. En los espectros bidimensionales de las muestras  $\text{NH}_4\text{NaY}$  y  $\text{HY}$  no aparece la señal cerca de 35ppm, la cual se observa como un hombro amplio en el espectro de RMN 1D  $^{27}\text{Al}$ , por lo que se puede concluir

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

que éste hombro en el espectro es ocasionado por las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

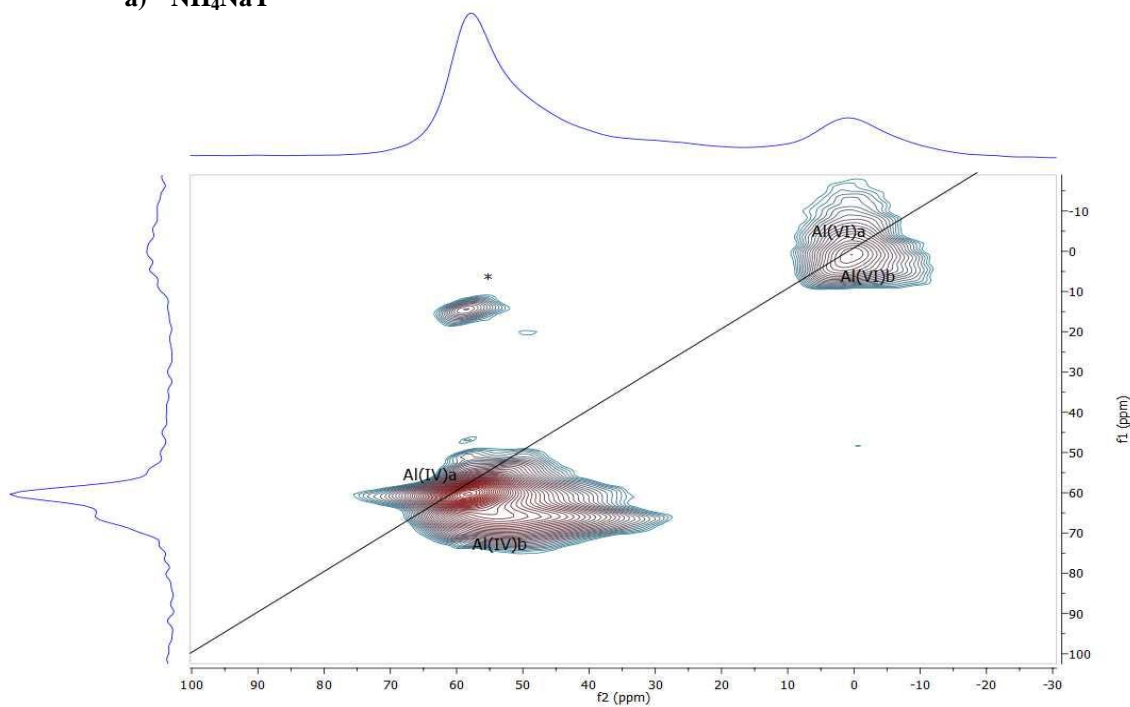
El espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  1D para la zeolita HY muestra una disminución en la señal correspondiente a especies de aluminio octaédrico. La tabla 2.13 contiene los parámetros cuadrupolares y la intensidad relativa de cada señal. Es necesario aclarar que mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  1D tener una cuantificación de las especies de aluminio se hace difícil debido a las transiciones satélites presentes ocasionadas por las interacciones cuadrupolar de segundo orden.

**Tabla 2.13**

*Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de Aluminio en las muestras encontrados mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ*

Especies	Parámetro	$\text{NH}_4\text{NaY}$	HY
Al(IV)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	60.0	61.8
	CQ(MHz)	2.2	2.0
	$\eta$	0.3	0.6
	%	28.0	26.6
Al(IV)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	59.9	61.2
	CQ(MHz)	6.4	6.5
	$\eta$	0.3	0.5
	%	20.2	25.2
Al(VI)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	0.9	1.2
	CQ(MHz)	1.2	1.7
	$\eta$	0.5	0.5
	%	14.2	13.6
Al(VI)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	3.2	3.2
	CQ(MHz)	2.0	2.1
	$\eta$	1.0	1.0
	%	7.6	4.6

a)  $\text{NH}_4\text{NaY}$



b) HY

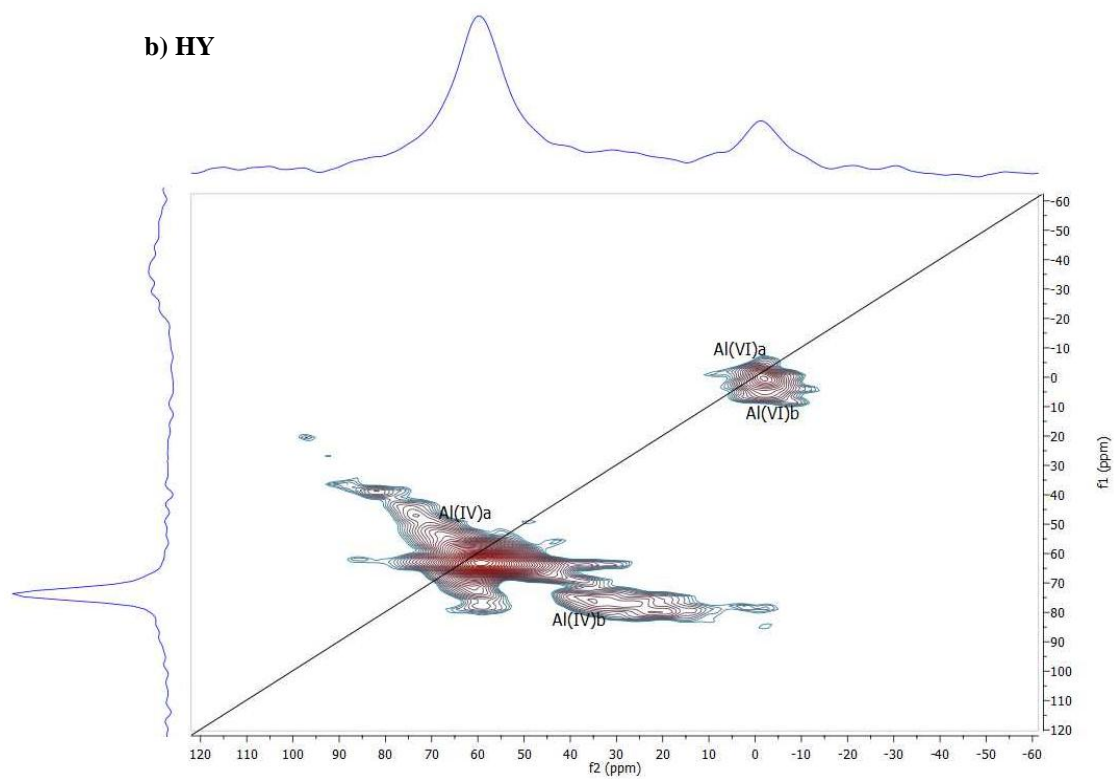
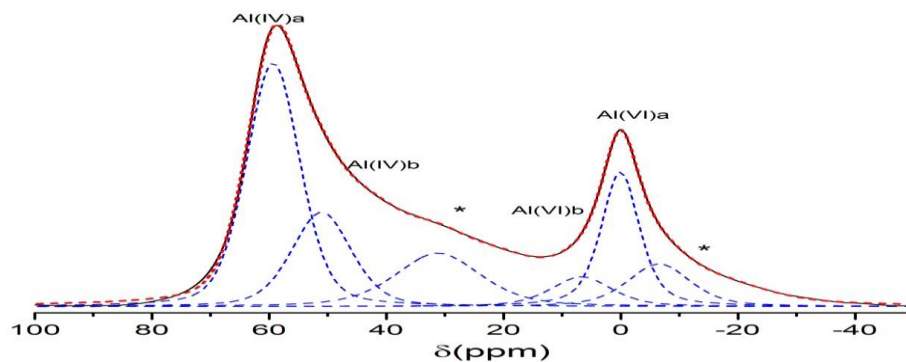
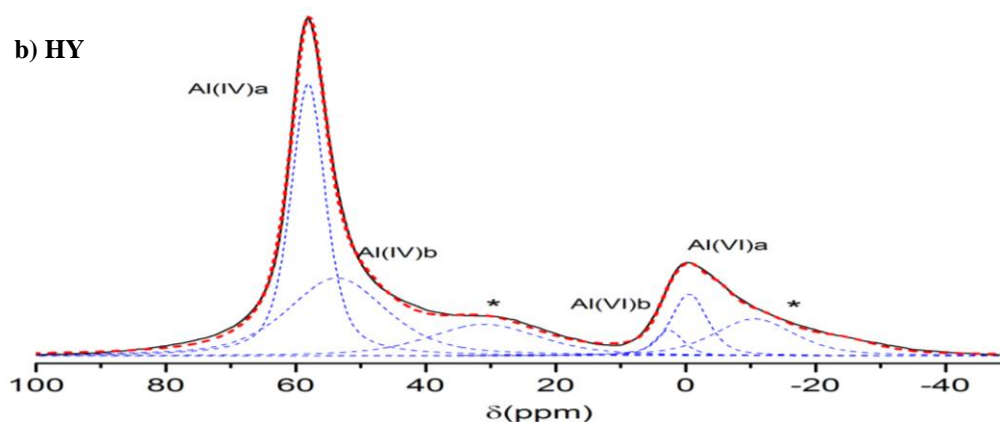


Figura 2. 16 Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de las muestras a)  $\text{NH}_4\text{NaY}$  b) HY

a)  $\text{NH}_4\text{NaY}$ 

b) HY



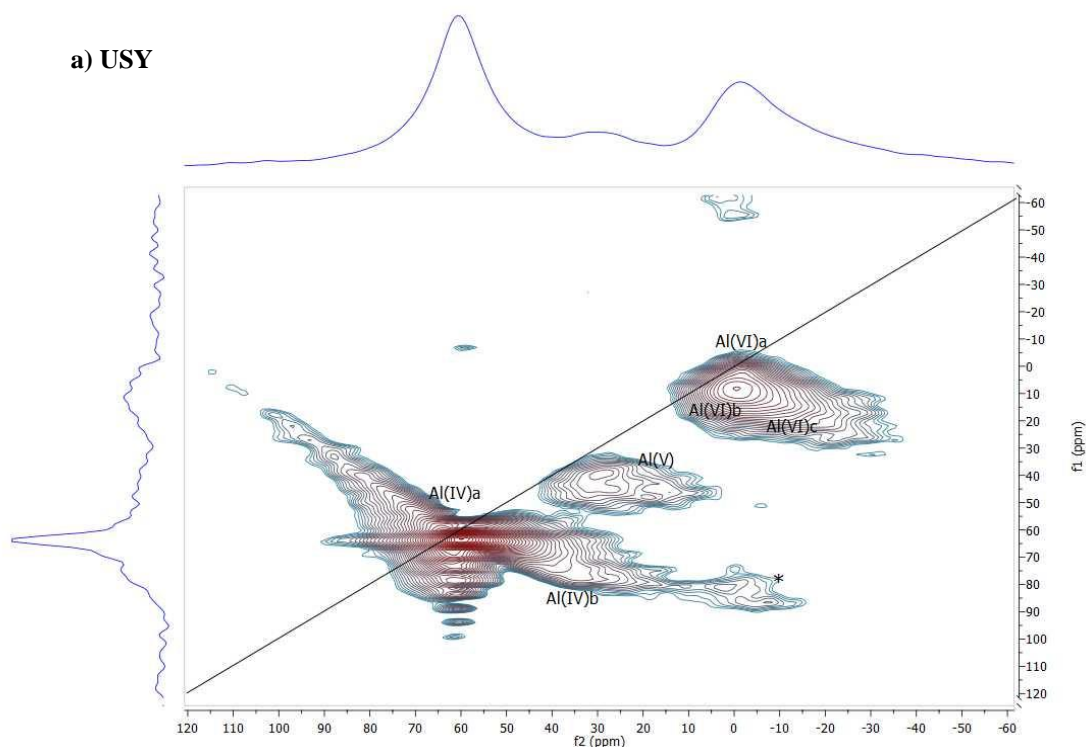
**Figura 2. 17** Espectro RMN  $^{27}\text{Al}$  de zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  (a) y HY (b). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

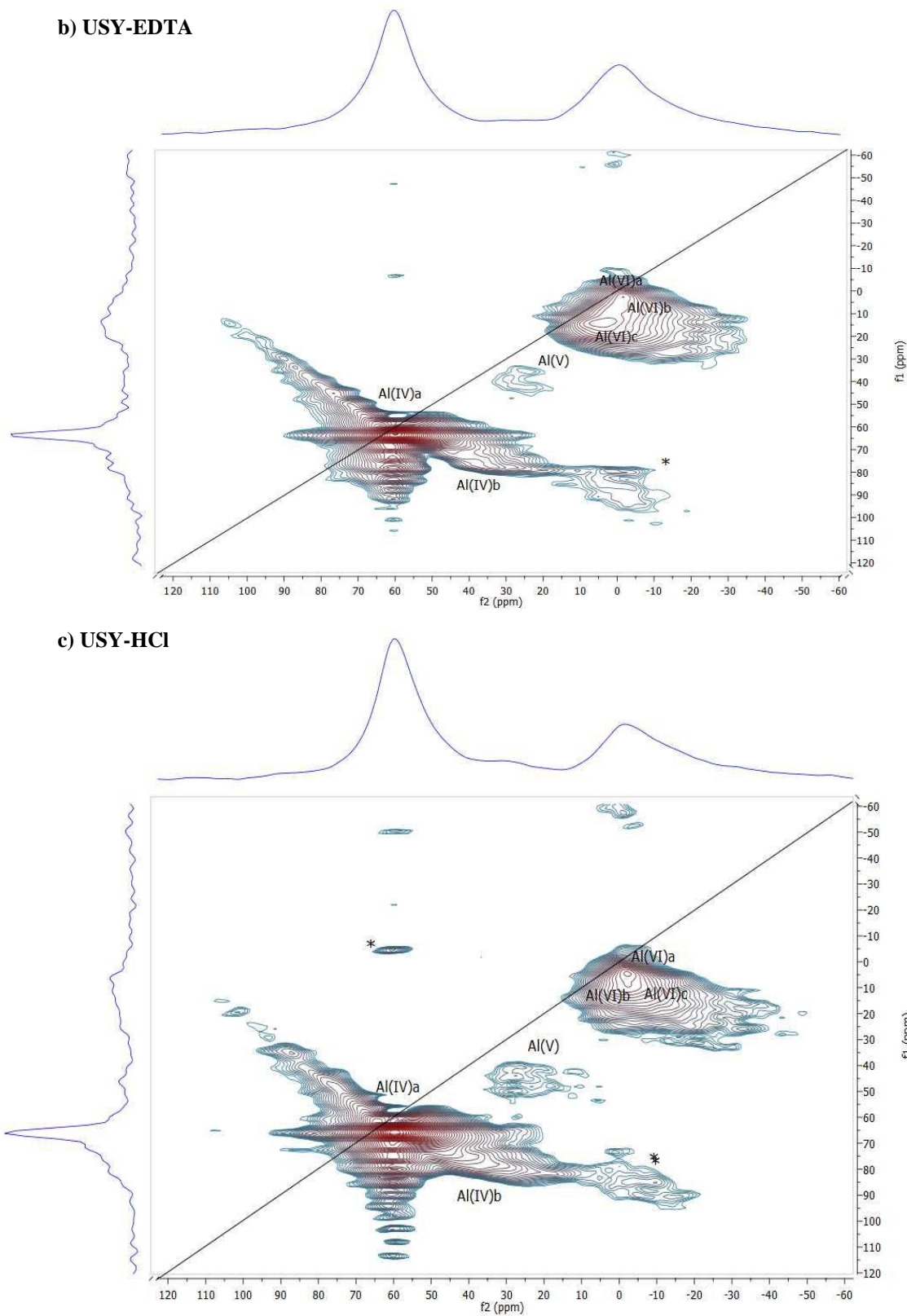
**II. Zeolita USY.** Los espectros para las muestras USY (Figura 2.18) presentan las mismas señales ya mencionadas y analizadas para la zeolita HY. En la región tetraédrica se distinguen las señales Al(IV)a y Al(IV)b, en la región octaédrica presenta las señales Al(VI)a, Al(VI)b y una nueva señal llamada Al(VI)c, la cual muestra una grande distribución en el corrimiento químico y cuadrupolar y posee un valor mayor a 3.0 MHz en la constante de acoplamiento cuadrupolar. Este valor de constante de acoplamiento ha sido reportado para especies de aluminio octaédricas en sílice-alúmina amorfa. (Omegna et al., 2003) El hallazgo de señales para especies de silicio  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^2$  encontrado por RMN  $^{29}\text{Si}$  y la alta cantidad de grupos silanoles hallado por RMN  $^1\text{H}$  (sección 2.5.7) nos indica

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

que especies de aluminio en coordinación octaédrica pueden estar asociadas con una fase sílice-alúmina amorfa. Una señal de baja intensidad ligeramente desviada de la diagonal cerca de 35 ppm asignada a los aluminios penta-coordinados, denotada como Al (V) está presente en las muestras y se puede observar como esta señal decrece en las muestras USY-EDTA y USY-HCl comparada con los resultados de la muestra USY.

El corrimiento químico isotrópico ( $\delta$  iso), el parámetro de la interacción de segundo orden cuadrupolar (PQ) y la constante de acoplamiento cuadrupolar (CQ) de cada señal encontrada en los espectros, está dada en la tabla 2.14. Con las señales identificadas por RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ se realizó la deconvolución de las señales en los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  (figura 2.20). Los resultados en las intensidades relativas, muestran que la señal asignada a Al (V) disminuyen con los tratamientos realizados, indicando la lixiviación de las especies de aluminio en coordinación penta. El mayor cambio de este aluminio 5-coordinado se obtiene en los tratamientos con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$ .





**Figura 2.18** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de las muestras a) USY b) USY-EDTA y c) USY-HCl.

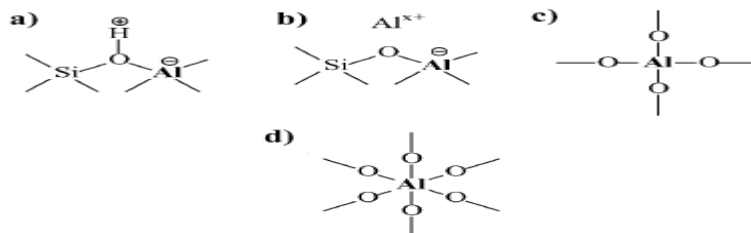


Figura 2.19 Esquema de las posibles especies de aluminio en las muestras.(Jiao et al., 2005)

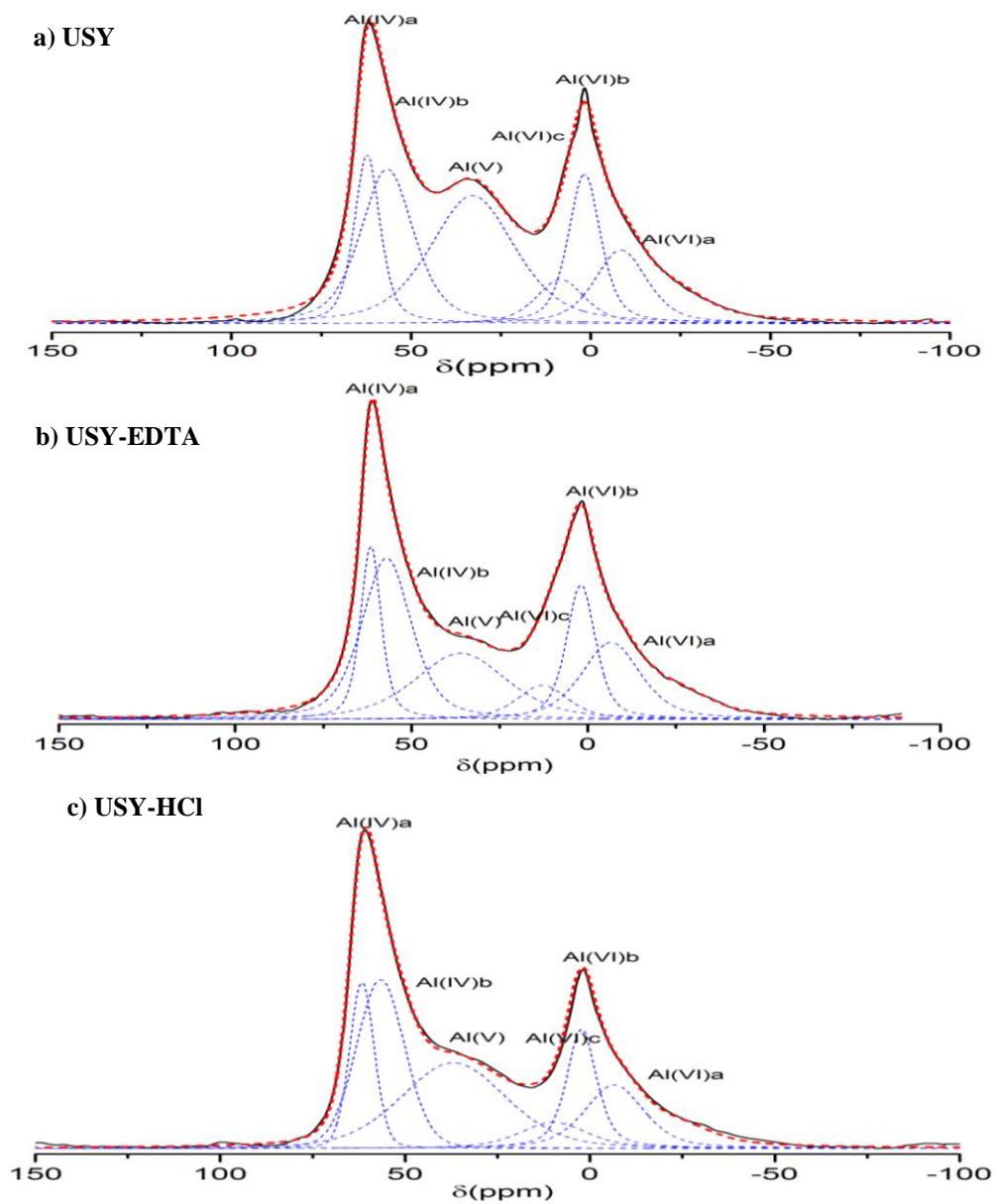


Figura 2.20 Espectro RMN  $^{27}\text{Al}$  de zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  (a), HY(b), USY (c), USY-EDTA (d) y USY-HCl (e). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

**Tabla 2.14**

*Parámetros cuadrupolares de las diferentes especies de Aluminio en las muestras encontrados mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ*

Especies	Parámetro	USY	USY-EDTA	USY-HCl
Al(IV)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	62.3	62.4	63.4
	CQ(MHz)	2.0	1.7	2.4
	$\eta$	0.5	0.5	0.5
	%	12.9	13.1	12.8
Al(IV)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	61.1	61.0	61.4
	CQ(MHz)	6.8	6.8	6.8
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	%	23.9	28.5	25.3
Al(V)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	35.0	35.0	34.6
	CQ(MHz)	3.2	3.1	3.1
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	%	31.3	21.3	29.2
Al(VI)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	1.6	2.7	2.2
	CQ(MHz)	1.8	2.0	2.8
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	%	11.3	16.2	13.2
Al(VI)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	5.0	4.9	4.9
	CQ(MHz)	2.9	2.7	3.4
	$\eta$	0.6	0.6	0.6
	%	14.2	13.4	13.0
Al(VI)c	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	10.0	10.8	10.1
	CQ(MHz)	4.3	4.3	4.7
	$\eta$	0.2	0.2	0.2
	%	6.3	7.3	6.3

**2.5.7 RMN  $^1\text{H}$  Estudios en zeolitas.** Los protones en grupos hidroxilo se componen casi exclusivamente de isótopos  $^1\text{H}$  con un espín nuclear de  $I = 1/2$  que los hace directamente accesible para la espectroscopia de RMN. Así los grupos hidroxilo que actúan como sitios ácidos de Brönsted en las zeolitas, pueden ser investigados por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  de una manera directa. La técnica MAS es el requisito previo para la obtención de los espectros de RMN de estado sólido permitiendo la separación de señales debido a los diferentes tipos de grupos hidroxilo en zeolitas. Las señales de  $^1\text{H}$  RMN de grupos hidroxilo en catalizadores sólidos deshidratados cubren una gama de desplazamientos químicos de 0-15 ppm (Tabla 2.15), de los cuales los más bajos se dan

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

entre -0.5 a 0.5 ppm para los hidrógenos unidos a metales y los grupos OH aislados, tales como AlOH, LaOH, y grupos MgOH en la supercavidad de las zeolitas o en la superficie exterior. Los corrimientos para los grupos SiOH aislados se observan entre 1.3 y 2.2 ppm. Las señales RMN  $^1\text{H}$  para los grupos puente OH en la supercavidad aparece en  $\delta^1\text{H} = 3,6-4,0$  ppm, mientras que la señal para las cajas sodalita aparecen en  $\delta^1\text{H} = 4.8 - 5.2$  ppm. El desplazamiento químico más grande de los grupos puente OH en las cajas de sodalita se explica por una interacción de estos protones hidroxilo con átomos de oxígeno vecinos. En caso de desaluminación de las zeolitas los espectros de RMN  $^1\text{H}$  contienen señales en  $\delta^1\text{H} = 2.4$  a 3.6 ppm causada por protones hidroxilo unidos a especies de aluminio extra-red (AlOH). (Jiri Cejka et al., 2010; Jiri Cejka et al., 2007) Cejka et al. (2007) observaron que el ensanchamiento de las líneas de resonancia de  $^1\text{H}$  en zeolitas se puede reducir significativamente mediante el uso de una frecuencia de Larmor de 500 MHz (11,7 T) y una velocidad de giro superior a 10 kHz. La línea residual resultante surge presumiblemente a partir de distribuciones en entornos locales en el sólido.

Mediante RMN  $^1\text{H}$  se puede obtener una cuantificación de los grupos hidroxilos en las zeolitas deshidratadas, realizando una comparación de las intensidades de señal de la muestra bajo estudio con la intensidad de un estándar externo. Para estudios cuantitativos, el tiempo entre pulsos tiene que ser grande (factor de 3-5) en comparación con los tiempos de relajación T1 de las diferentes especies de OH, que son del orden de 1 a 10 s. Como estándar se usa frecuentemente una zeolita deshidratada 35HNa-Y o Q<sub>8</sub>M<sub>8</sub> (octakis-trimetilsiloxi-silsesquioxano). La concentración total de los grupos hidroxilo en la zeolita se puede calcular mediante la fórmula:

$$C_{OH} = C_{st} m_{st} A_{OH} / (m A_{st}) \quad \text{Ec. 2.10}$$

Donde la concentración  $C_{st}$ , el peso  $m_{st}$  y la integral total  $A_{st}$  son del estándar “st” y el peso  $m$  y la integral total  $A_{OH}$ , son de la zeolita en estudio. Si se detectan señales diferentes de grupos OH en el espectro de RMN<sup>1</sup>H, debe llevarse a cabo una deconvolución de las señales a través de un software de simulación adecuado.

**Tabla 2.15**

*Corrimientos químicos en RMN<sup>1</sup>H y la asignación de grupos hidroxilos en zeolitas.* (Adaptado de Jiri Cejka et al., 2007)

$\delta_{1H}$ (ppm)	Abreviación	Tipo de grupo hidroxilo
-0.5 a 0.5	MeOH	Grupo OH con un metal terminal en la supercavidad y en la superficie externa.
1.2 – 2.2	SiOH	Grupo terminal silanol sobre la superficie externa o los defectos de red.
2.4-3.6	AlOH	Grupos OH de especies de aluminio extra-red.
2.8-6.2	CaOH, MgOH, AlOH, LaOH	Grupos OH con cationes localizados en la caja sodalita.
3.6-4.3	SiOHAl	Grupo puente OH en la supercavidad y canales de la zeolita.
4.6-5.2	SiOH*Al	Grupo puente OH en las cajas pequeñas de la zeolita.
>16	SiOH*	Grupos SiOH con enlaces de hidrógeno, silanoles internos.

### 2.1.1.1 Resultados y discusión

**I. Zeolita HY.** Las muestras que se han mantenido en condiciones atmosféricas durante más de unos pocos minutos normalmente requieren deshidratación para permitir el estudio de los grupos hidroxilos descritos anteriormente. Este proceso se realizó como se describe en la sección 2.5.2. Los experimentos fueron medidos bajo los parámetros descritos en la tabla 2.7 empleando adamantano como patrón de referencia para el

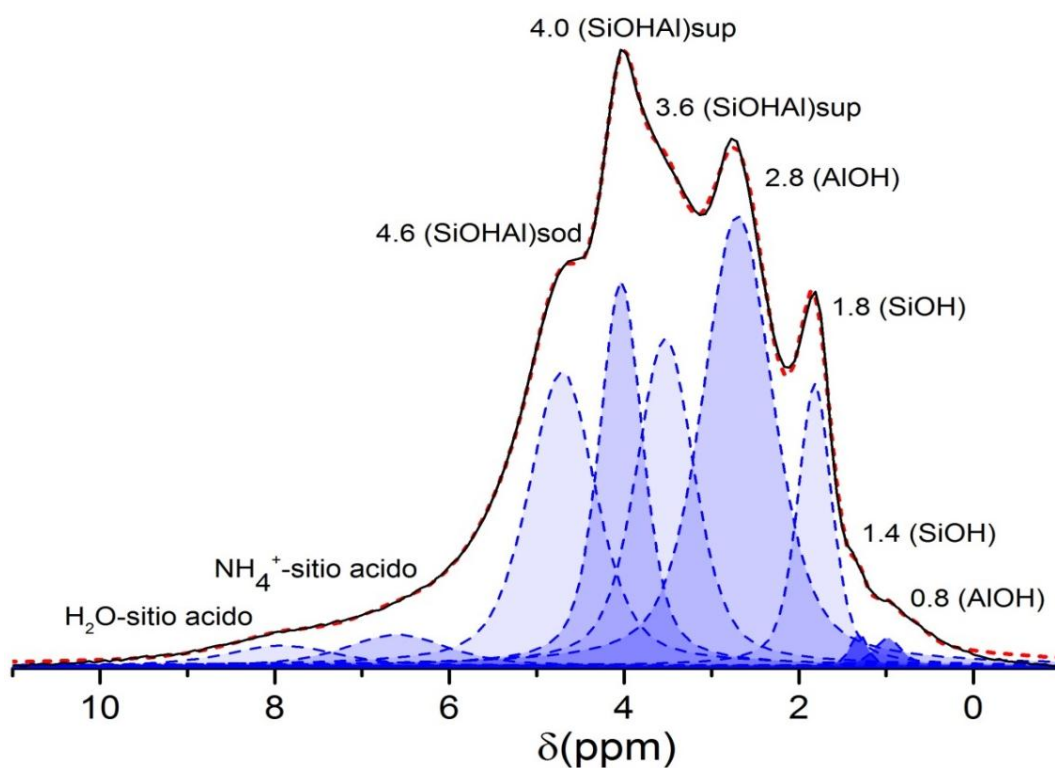
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

corrimiento químico y  $Q_8M_8$  (octakis-trimetilsiloxi-silsesquioxano) para la cuantificación de grupos OH.

El espectro de la muestra HY (figura 2.21) consiste de siete señales bien resueltas a 0.8, 1.4, 1.8, 2.6, 3.7, 4.0 y 4.6 ppm. Siguiendo la asignación de señales de grupos OH en zeolitas, establecida por Hunger et al. (Tabla 2.15), se identifican las señales obtenidas en las muestras. Una señal intensa a 1.8 ppm acompañado de un hombro cerca de 1.4 ppm resulta de la presencia de grupos SiOH no ácidos, los cuales han sido causados por desaluminación de la muestra. Dos líneas a 0.8 y 2.7 ppm se atribuyeron a dos tipos de grupos hidroxilos asociados con aluminio terminal de la supercavidad y aluminio extra-red, respectivamente. En adicción tres señales a 3.6, 4.0 y 4.6 ppm fueron asignadas a grupos SiOHAl, que actúan como sitios ácidos de Brönsted en la zeolita. La señal a 4.6 ppm se asigna a los grupos puente SiOHAl de la caja sodalita y las dos señales cercanas a 3.7 y 4.0 ppm que indican diferentes ambientes de sitios ácidos de Brönsted se atribuyeron a los sitios ácidos de Brönsted de la supercavidad con base en la tabla 2.15. Se presume que la señal a 4.0 ppm puede tratarse de grupos SiOHAl interaccionando con átomos de oxígeno de especies extra-red cercanas (Peng, Huo, Liu, & Grey, 2007), ya que la disminución de la carga electrónica del átomo de hidrógeno corresponde a un mayor valor del corrimiento químico ( esta señal será identificada en el documento como SiOHAl'). Por último, dos señales anchas, una cerca de 6.5 ppm fue asignada a cationes  $NH_4^+$  residuales que no fueron removidos durante el proceso de calcinación (Grey & Vega, 1995) y otra en 8.0 ppm fue asignada a moléculas de agua enlazadas a los sitios ácidos de la zeolita.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Mediante evaluación cuantitativa de las señales obtenidas por RMN  $^1\text{H}$ , las concentraciones de los grupos OH en la zeolita fueron determinadas empleando la ecuación 2.10 y registradas en la tabla 2.16. Para la zeolita HY, las mayores cantidades de especies OH se da para los ácidos de Brönsted (SiOHAl), éstos representan más del doble de la cantidad de especies Al-OH (sitios ácidos de Lewis). Esto concuerda con los resultados obtenidos por DRX y RMN  $^{29}\text{Si}$ , donde se encontró que la cantidad de aluminios de la red es el doble de los aluminios extra-red.



**Figura 2.21** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zeolita HY. Deconvolución: Línea sólida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

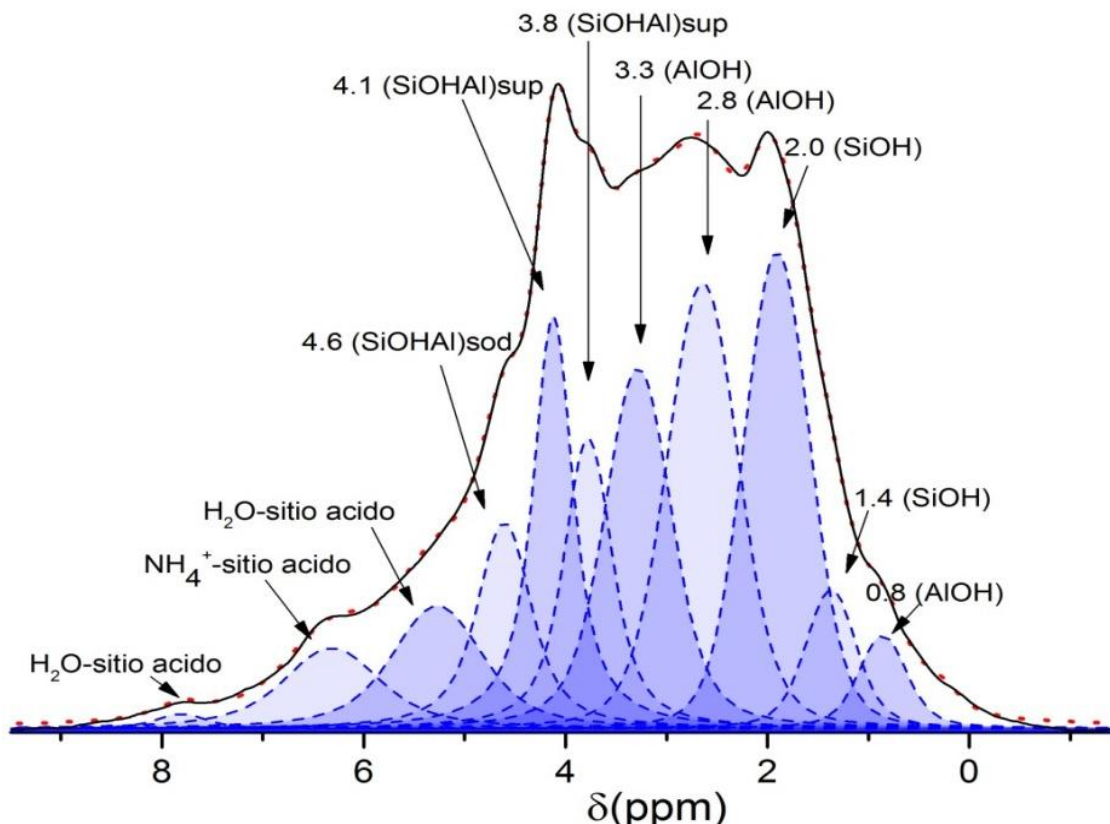
**Tabla 2.16**  
*Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.*

Especie		Concentración especies OH (mmol/g)(10 <sup>-2</sup> )
Muestra		HY
AlOH (0.8 ppm)		0.11
SiOH (1.4 ppm)		0.17
SiOH (1.8 ppm)		8.56
AlOH (2.8 ppm)		26.1
AlOH (3.8 ppm)		18.4
SiOHAl (4.1 ppm)		14.4
SiOHAl (4.6 ppm)		24.5
<b>Total SiOHAl</b>		57.2
<b>Total Al-OH</b>		26.2
<b>Total Si-OH</b>		8.72
<b>SiOHAl/AlOH</b>		2.18

**II. Zeolita USY.** El espectro RMN <sup>1</sup>H para la muestra USY (figura 2.22), contiene señales a 0.8, 1.4, 2.0, 2.8, 3.3, 3.8, 4.1, 4.6 y 6.5 ppm. En esta muestra la señal para grupos silanoles cerca de 1.8 ppm parece encontrarse solapada por la señal de mayor intensidad a 2.0 ppm, dado que las dos señales pertenecen a grupos hidroxilos unidos a átomos de silicio, esta señal será tomada como una sola. Al igual que para la muestra HY, las señales a 0.8, y 2.8 ppm pertenecen a hidroxilos asociados con aluminio estructural y extra-red, actuando como sitios ácidos de Lewis. La señal a 3.3 ppm es asignada a grupos OH enlazados a especies de aluminio extra-red localizado en los canales o cavidades y los cuales pueden estar involucrados en enlaces de hidrogeno. Señales a 1.4, 1.8 y 2.0 ppm pertenecen grupos silanoles y por ultimo las señales correspondientes a ácidos de Brönsted en la supercavidad y caja sodalita se encuentran a 3.8, 4.1 y 4.6 ppm. Esta muestra posee mayor cantidad de grupos AlOH que sitios ácidos de Brönsted, esta

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

reducción es ocasionada por la desaluminación que sufre la estructura en el proceso de estabilización de la zeolita mediante vapor de agua y alta temperatura.



**Figura 2.22** Espectro RMN <sup>1</sup>H de la zeolita USY. Deconvolución: Línea solid negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

En la figura 2.23, se realiza una comparación entre los espectros de la zeolita USY antes y después del tratamiento con una solución de Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA. Se observa un decrecimiento de las líneas a 2.8 y 3.3 ppm, correspondientes a ácidos de Lewis extra-red y un incremento de la señal a 2.0 ppm pertenecientes a grupos silanoles, estos cambios confirman la eliminación de Aluminio extra-red del material y el aumento de especies de silicio no-estructural. Mediante la evaluación cuantitativa (tabla 2.17) se obtiene que la mayor cantidad de grupos OH reducidos fueron los correspondientes a los ácidos de Lewis en 3.3 ppm, no se presentó pérdida significativa de los sitios ácidos de Brønsted y

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

la muestra después del tratamiento posee igual cantidad de grupos silanoles y ácidos de Brönsted. Las señales para los sitios ácidos de Brönsted en la supercavidad permanecen a 3.8 y 4.1 ppm, indicando que la fuerza ácida de estos sitios se mantiene después del tratamiento.

La muestra USY tratada con HCl (figura 2.24) arroja un espectro de RMN  $^1\text{H}$  con señales a 0.8, 1.4, 2.0, 2.4, 2.8, 3.3, 3.8, 4.1 y 4.6 ppm, las mismas para la zeolita USY y una nueva señal a 2.2 ppm asignada a especies silanoles. La señal más intensa se da para los grupos silanoles a 2.0 ppm e igualmente a la zeolita USY-EDTA se observa decrecimiento en la intensidad de las señales a 2.8 y 3.3 ppm indicando que se realiza la eliminación de Aluminio extra-red del material. También se puede observar la disminución en la intensidad de las señales correspondientes a ácidos de Brönsted, lo cual confirma la cuantificación realizada, donde se reporta una reducción de estos grupos OH (tabla 2.17).

Las muestras de zeolita USY obtenidas después de los tratamientos químicos (USY-EDTA y USY-HCl) registran una reducción en las especies de aluminio extra-red, demostrando que se obtuvo la lixiviación de aluminio que no hace parte de la estructura. A la vez se observó desaluminación de la muestra USY-HCl dado que la cantidad de ácidos de Brönsted disminuyó. Estos resultados indican que los tratamientos de lixiviación con ácido realizados a la zeolita Y conducen a una reducción de la cantidad de ácidos de Brönsted. Las figura 2.25 y 2.26 ilustran mediante graficas los cambios en las concentraciones de los diferentes grupos hidroxilos en función de la relación Si/Al de las muestras de zeolita.

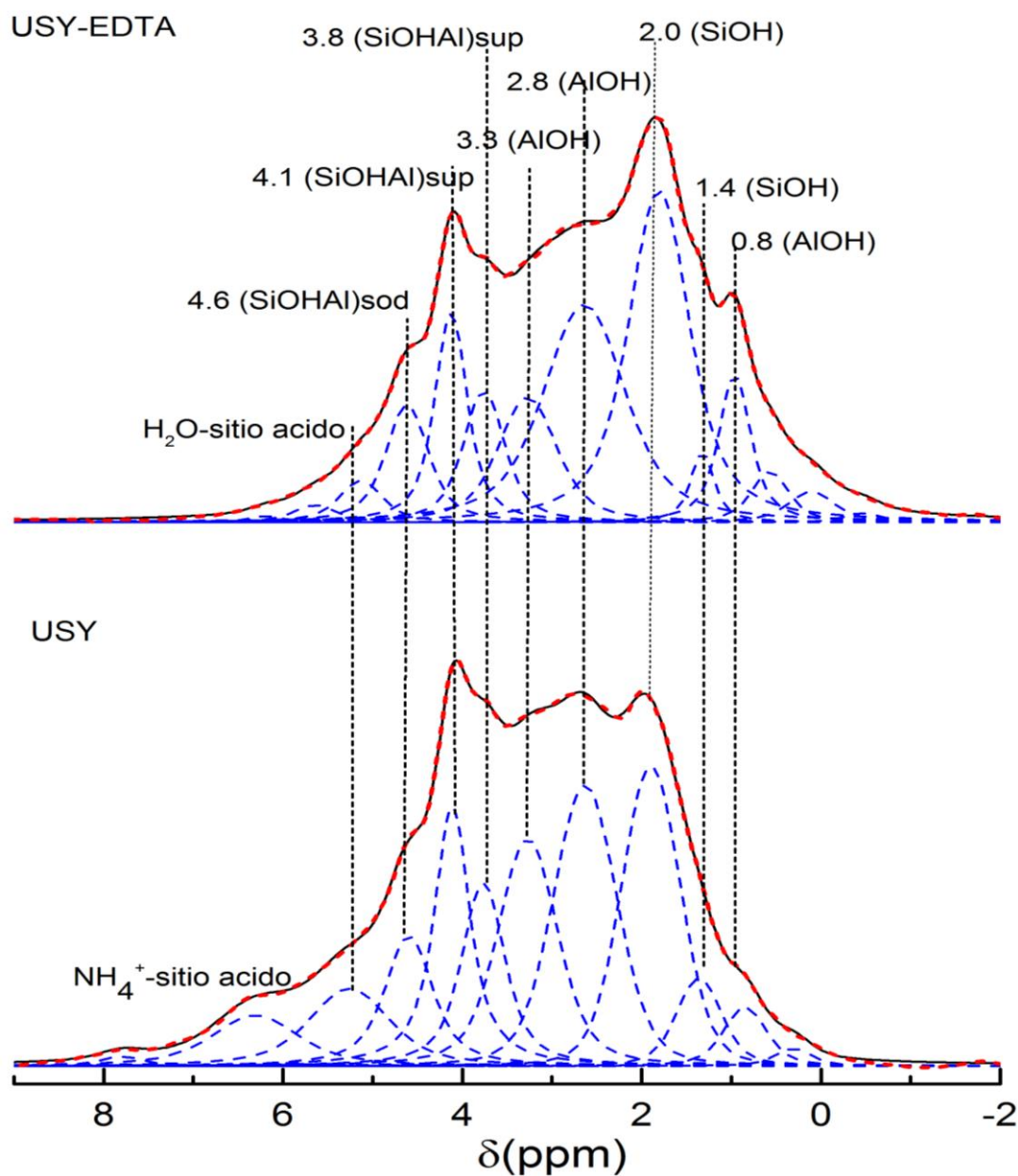


Figura 2. 23 Comparación de los espectros RMN  $^1\text{H}$  de las muestras USY y USY-EDTA.

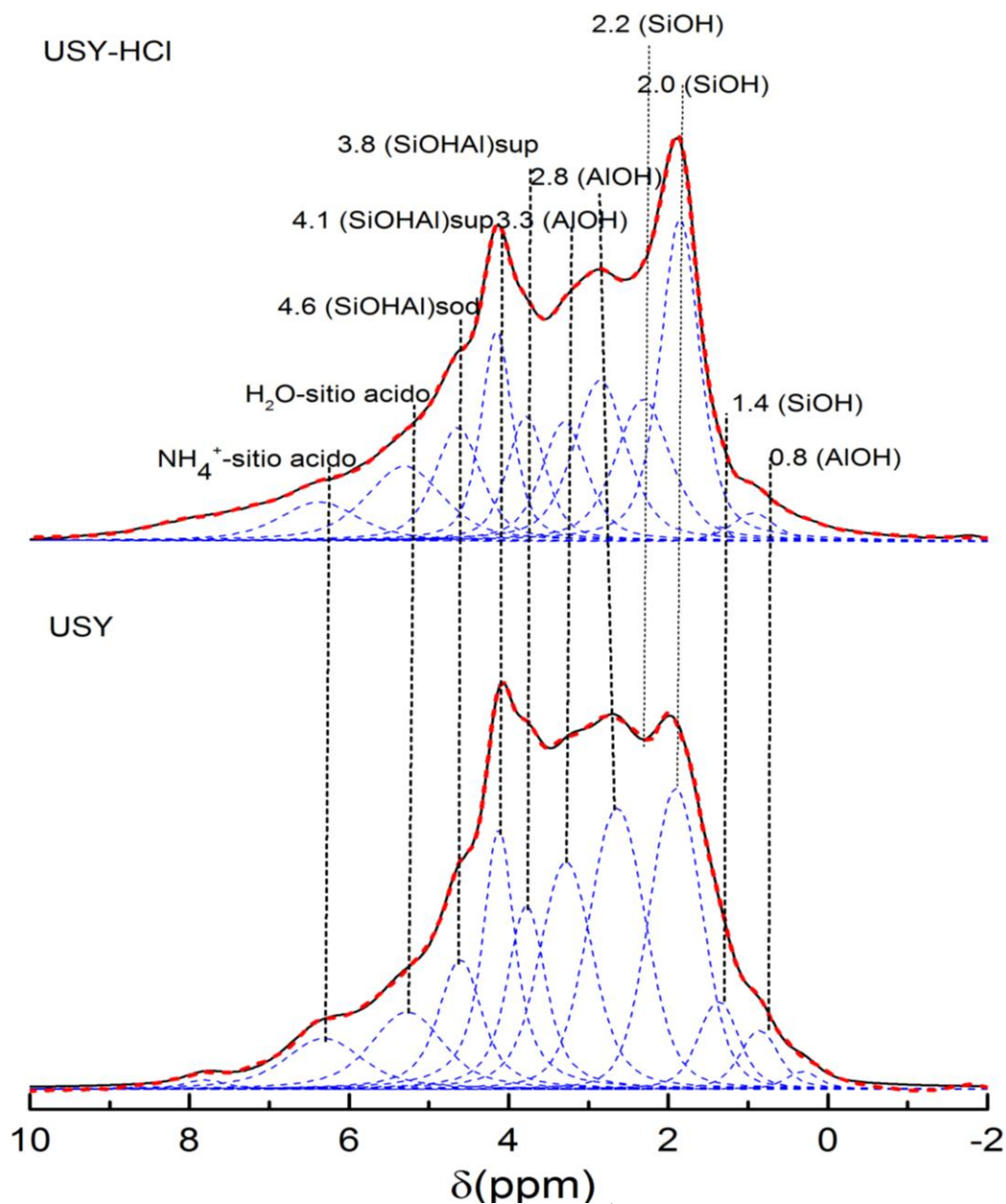
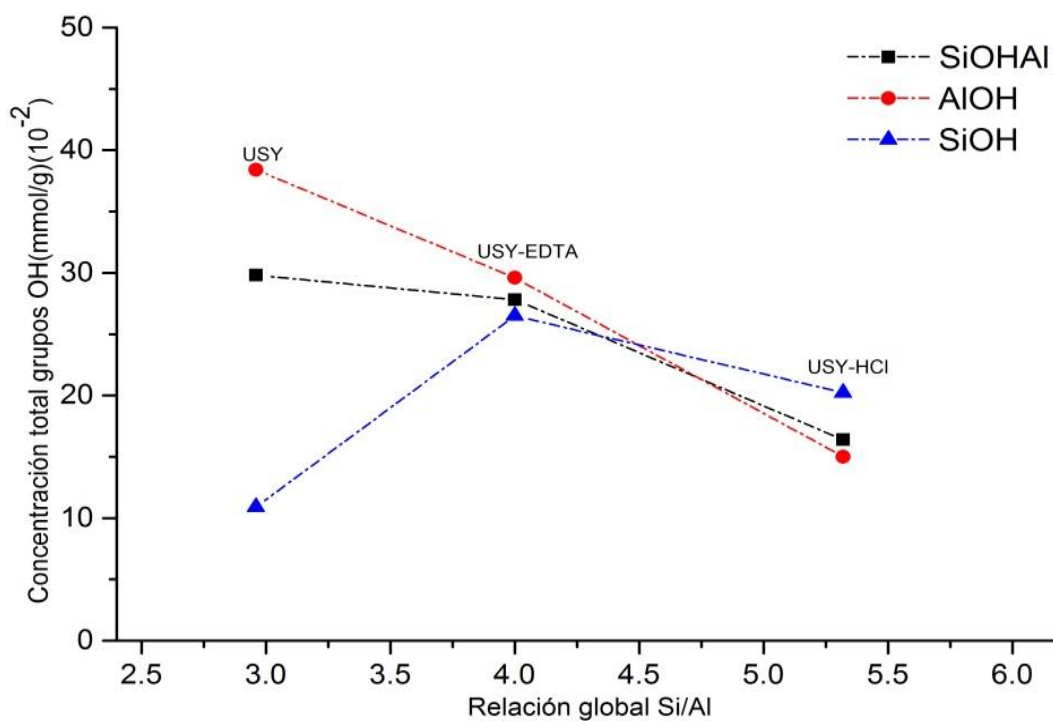


Figura 2. 24 Comparación de los espectros RMN <sup>1</sup>H de las muestras USY y USY-HCl.

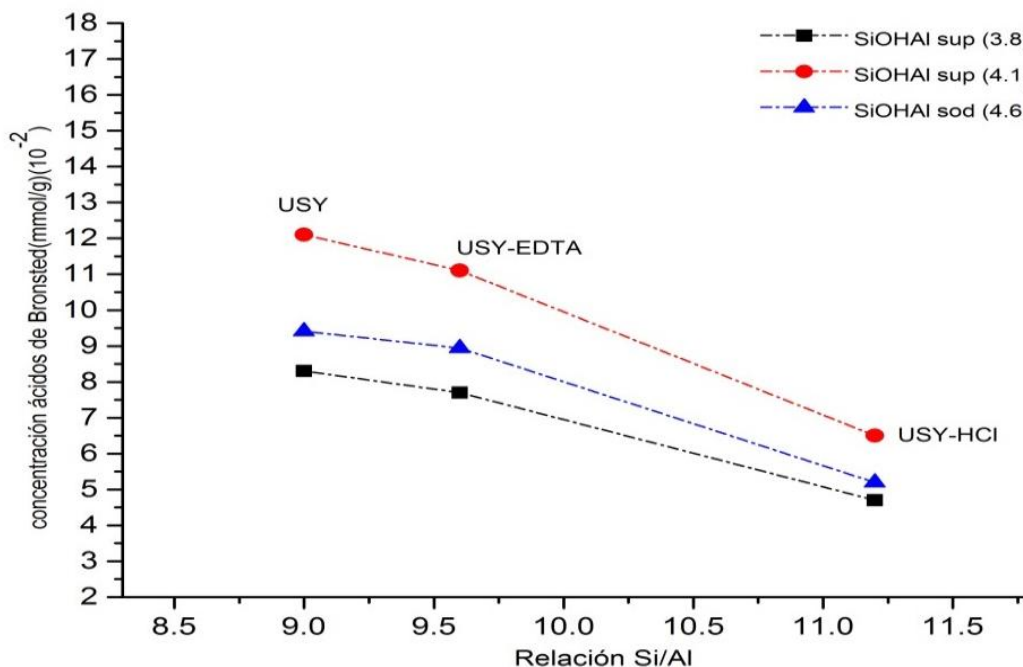
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

**Tabla 2.17**  
 Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.

Especie	Concentración especies OH (mmol/g)(10 <sup>-2</sup> )		
	USY	USY-EDTA	USY-HCl
<b>Muestra</b>			
<b>AlOH (0.8 ppm)</b>	1.6	6.3	1.2
<b>SiOH (1.4 ppm)</b>	1.7	1.8	0.2
<b>SiOH (2.0 ppm)</b>	9.7	25.1	12.5
<b>SiOH (2.2 ppm)</b>	ND	ND	7.7
<b>AlOH (2.8 ppm)</b>	19.5	15.5	8.4
<b>AlOH (3.3 ppm)</b>	17.3	7.8	5.4
<b>AlOH (3.8 ppm)</b>	8.3	7.7	4.7
<b>SiOHAl (4.1 ppm)</b>	12.1	11.1	6.5
<b>SiOHAl (4.6 ppm)</b>	9.4	8.9	5.2
<b>Total SiOHAl</b>	29.8	27.8	16.4
<b>Total Al-OH</b>	38.4	29.6	15.0
<b>Total Si-OH</b>	11.4	26.9	20.4
<b>SiOHAl/AlOH</b>	0.78	0.86	1.1



**Figura 2. 25** Concentración total de los grupos OH (Red y Extra-red) en las muestras de zeolita en función de la relación Si/Al global obtenida posterior a los diferentes tratamientos



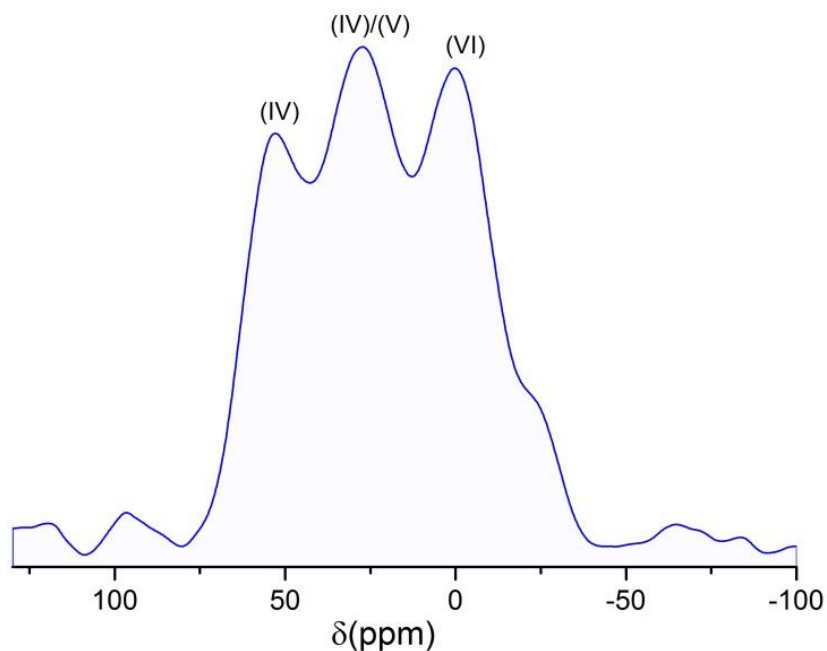
**Figura 2. 26** Concentración de grupos OH (Red) en la supercavidad (SiOHAl sup) y en la sodalita (SiOHAl sod) en las muestras en función de la relación Si/Al

**2.1.2  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR para la caracterización de zeolitas.** “Lee Goldberg Heteronuclear Correlation” (LG HETCOR) es un experimento que correlaciona los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  con los desplazamientos químicos de núcleos-X (ejemplo:  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). El experimento proporciona una excelente resolución de  $^1\text{H}$  en la dimensión indirecta. El desacoplamiento homonuclear en el período de evolución de  $^1\text{H}$  se logra con un tren de pulsos llamado FSLG, éste permite velocidades de giro relativamente altas y hace a este experimento disponible para sistemas de alto campo, que requieran altas velocidades de giro con el fin de mover las bandas laterales fuera de la región espectral. Desacoplar los protones del núcleo acoplado X durante la evolución no es esencial, ya que la alta velocidad de giro lo logra. Uno puede, sin embargo mejorar el desacoplamiento heteronuclear por un pulso  $\pi$  en la mitad del período de evolución. Puesto que la transferencia de magnetización de protones a X ocurre

rápidamente, los tiempos de contacto debe ser cortos con el fin de evitar la transferencia de largo alcance, lo que lleva a patrones de picos cruzados no específicos ya que la magnetización entonces tiene tiempo para fluir desde cualquier protón a cualquier núcleo X. (Grey, 2003)

**2.1.2.1 Resultados y discusión.** Los experimentos  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR pueden emplearse para conseguir una mejor comprensión de la naturaleza de las especies extra-red como de los sitios ácidos de Brönsted en zeolitas hidratadas y deshidratadas. Con este experimento se obtiene información directa acerca de la conectividad de los núcleos de aluminio con los núcleos de hidrógeno en las muestras de zeolita Y.

Los espectros de correlación fueron adquiridos en las muestras de zeolita deshidratadas, estas formas de zeolitas contienen los entornos locales de aluminio altamente distorsionados, asociados con un alto gradiente de campo eléctrico y por lo tanto, grandes constantes de acoplamiento cuadrupolar. Es por ello que los espectros son diferentes a los discutidos en la sección 2.5.5. Un espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  de zeolita Y deshidratada es mostrado en la figura 2.27. Tres resonancias aparecen a 0, 30 y 50 ppm y se asignan con base en la investigación realizada por Deng F. y colaboradores (Deng et al., 1998). La señal a 50 ppm corresponde a los aluminios tetraédricos de la estructura, la señal a 30 ppm se asignan a los aluminios tetraédricos que se encuentran en ruptura de red, aluminios de la estructura interaccionando con especies extra-red, o a especies extra-red penta-coordinadas. Por último, la señal cerca de 0 ppm pertenecen a las especies octaédricas.



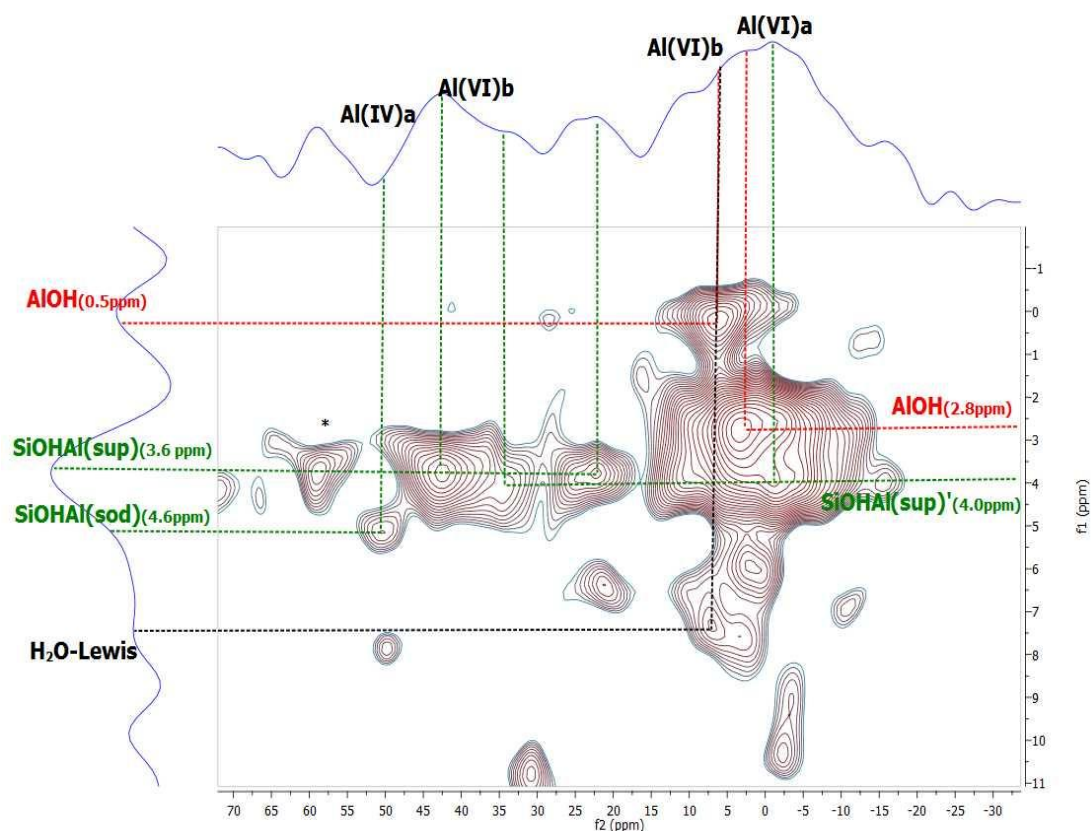
**Figura 2. 27** Espectro RMN  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita HY deshidratada.

**I. Zeolita HY.** El análisis de los espectros bidimensionales de RMN  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR se realizó obteniendo las trazas justo en el centro de los contornos que representan la correlación a través del espacio establecida entre los dos núcleos bajo estudio. El espectro de RMN  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR para la zeolita HY (figura 2.28), muestra las señales de los núcleos  $^1\text{H}$  que se encuentra en cercanía con los núcleos  $^{27}\text{Al}$ .

La formación de ácidos de Brönsted requiere de átomos de aluminio formando un puente hidróxido con silicio. La cercanía entre los núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^1\text{H}$  induce un acoplamiento dipolar que puede ser observado en experimentos 2D basados sobre transferencia de coherencias vía acoplamiento dipolar. Como vemos en la figura 2.28, la correlación Al(IV)a y  $\delta_{\text{IH}}=4.6\text{ppm}$  en el espectro para la zeolita HY indica una proximidad entre especies de aluminio tetraédrico estructural y el protón del grupo puente hidroxilo, por lo tanto esta correlación es adscrita a la coordinación  $\text{SiOHAl}^{\text{IV}}$  en la

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

sodalita. La correlación dada en Al (IV)b y  $\delta_{1H} = 3.6$  ppm es asignada a grupos puente hidroxilo  $\text{SiOHAl}^{\text{IV}}$  en la supercavidad de la zeolita. La señal observada en  $\delta_{1H} = 4.0$  ppm se encuentra en proximidad con especies Al (IV), por lo que se confirma que se trata de un ácido de Brönsted localizado en la supercavidad pero con mayor acidez que el sitio ácido identificado en la señal a 3.8 ppm.



**Figura 2. 28** Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$   $\{^1\text{H}\}$  LG HETCOR de la zeolita HY deshidratada.

Para las especies de aluminio octaédrico, la señal Al (VI)a exhibe correlación con la señal  $\delta_{1H} = 2.8$  ppm, lo cual indica que esta señal pertenece a ácidos de Lewis en aluminio octaédrico extra-red y la correlación entre Al (VI)b y  $\delta_{1H} = 0.5$  ppm indica la presencia de los ácidos de Lewis terminales en la supercavidad o en la superficie externa de la zeolita. La señal para los sitios ácidos de Brönsted en la supercavidad  $\delta_{1H} = 3.6$  ppm

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

exhibe una correlación en el rango de  $\delta_{27Al}$  entre 15 y 30 ppm, lo cual indica la proximidad entre estos sitios ácidos de Brönsted con las especies de Aluminio pentacoordinado. De igual manera se observa una correlación entre los sitios ácidos de Brönsted de la supercavidad  $\delta_{1H}=4.0$  ppm y especies de aluminio extra-red octaédricas, mostrando cercanía entre sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

**II. Zeolita USY.** Para la muestra identificada como USY (figura 2.30a) se observan correlaciones con Al(IV) en  $\delta_{1H}=4.6$ ppm, la cual indica una proximidad entre especies de aluminio tetraédrico estructural y el protón del grupo puente hidroxilo que se encuentran en la sodalita, también con especies silanoles a  $\delta_{1H}= 2.0$  ppm, lo cual indica una cercanía entre átomos de aluminio tetraédricos y especies silanoles . El espectro revela que los hidrógenos pertenecientes a ácidos de Brönsted de la supercavidad ( $\delta_{1H}= 3.8$  y  $4.1$  ppm) se encuentran en proximidad a aluminios penta-coordinados y octaédricos, respectivamente. En el rango definido para aluminios penta-coordinados se observan dos correlaciones con  $\delta_{1H}= 1.8$  y  $\delta_{1H}= 2.0$  ppm, estos resultados permiten probablemente, atribuir esta especie a sílice-alúmina amorfa no estructural. Menezes et al.(2001) (Menezes et al., 2001) han asignado el pico alrededor de 35 ppm a especies de sílice-alumina amorfa con coordinación tetraedral, la cual se forma durante la desaluminación por tratamiento hidrotérmico. La anterior asignación se justifica por el hecho de que mediante RMN  $^{27}Al$  MQ de las muestras USY se observó que esta especie de aluminio disminuye a la vez que los grupos silanoles aumentan (encontrado mediante RMN  $^1H$ ) bajo los tratamientos de lixiviación realizados. Diferentes investigadores encuentran empleando espectroscopia IR con absorción de moléculas (como piridina y amoniaco) que las zeolitas USY obtenidas bajo “steaming” y posteriormente tratadas para lixiviar

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

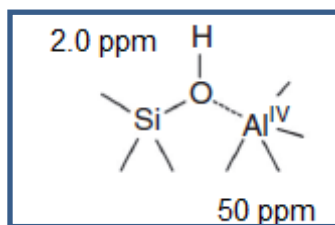
aluminios extra-red aumentan la cantidad de sitios ácidos de Brönsted. Este aumento de sitios ácidos observado puede darse porque al remover las especies de sílice-alumina amorfa el efecto de difusión por los canales y cavidades de la zeolita mejoran o por la existencia de sitios ácidos de Brönsted formados mediante PBS (Por sus siglas en inglés “Pseudo-bridging Silanol”). Este sitio ácido es formado por la interacción de ácidos de Lewis de la estructura con oxígenos de grupos silanoles vecinos [SiOH---Al(IV)] (figura 2.29), este fenómeno ha sido reportado en investigaciones sobre la acidez de materiales mesoporosos y en sílice-alúmina amorfa. (Chizallet & Raybaud, 2009; Jiang, Huang, Dai, & Hunger, 2011; Kim et al., 2016) Las correlaciones encontrada entre Aluminio tetraédrico y diferentes especies silanoles en  $\delta_{1H} = 1.4, 1.8$  y  $2.0$  ppm en las muestras de zeolita USY posterior a tratamientos de lixiviación permite asumir la existencia de estos nuevos sitios de Brönsted en las muestras. Vale la pena aclarar que es necesario verificar la existencia de estos sitios ácidos mediante otros experimentos de RMN. Los aluminios coordinados octaédricamente se correlacionan con señales a  $\delta_{1H} = 3.3$  ppm asignada a grupos Al(VI)OH extra-red presente en las cavidades de la zeolita y  $\delta_{1H} = 1.8$  ppm correspondiente a grupos silanoles. Esta última correlación indica la existencia de especies de sílice-alúmina amorfa conteniendo aluminio octaédrico.

Ha sido ampliamente creído que solo los aluminios tetraédricos contribuyen a la formación de sitios ácidos de Brönsted. En zeolitas cristalinas, estos hidroxilos puente están formados por protones, los cuales compensan la carga negativa inducida por los oxígenos debido a la sustitución de átomos de Si por aluminio trivalente tetraédrico en la estructura. Recientemente, estudios realizados sobre la incorporación de Aluminio tetraédrico en sílice amorfa demuestran que se generan sitios ácidos de Brönsted en estos

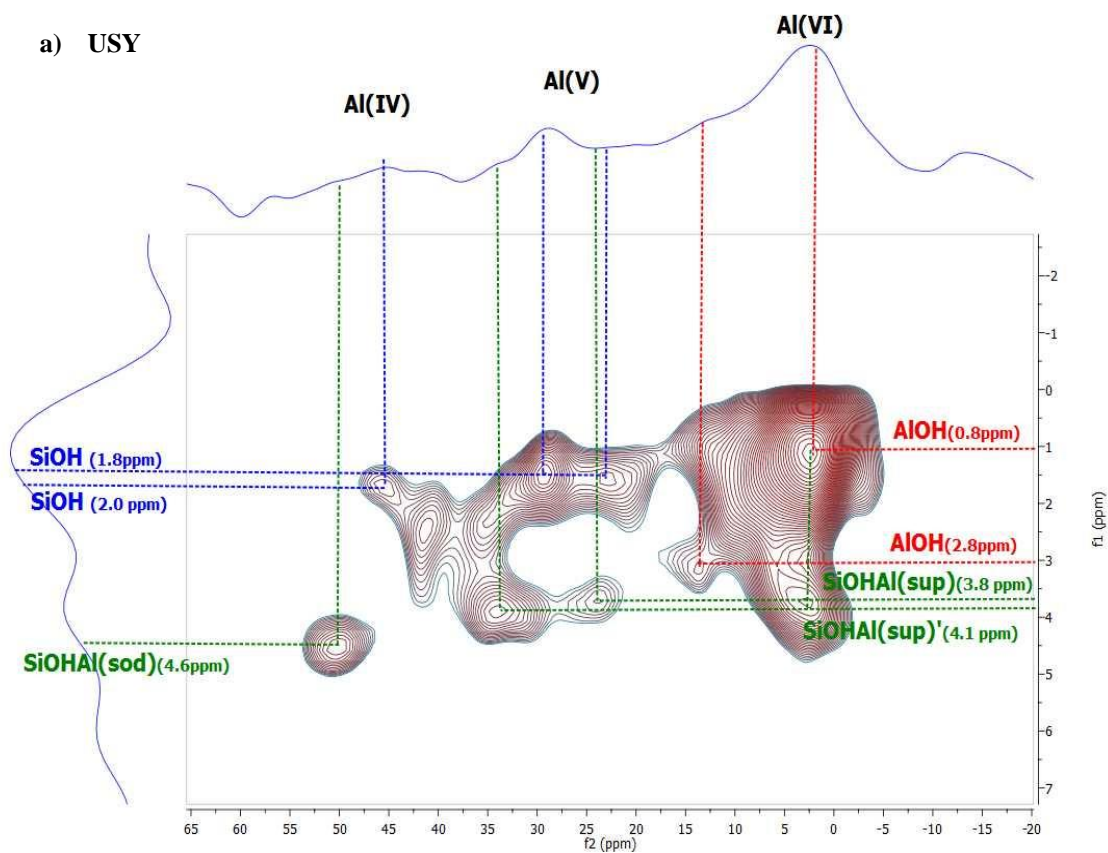
materiales. D-HMQC (del inglés, Dipolar-mediated heteronuclear multiple quantum correlation) fue empleado para estudiar las correlaciones entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  observando proximidad entre especies Al(IV) y sitios silanoles en sílice-alúmina, sin embargo la fuerza acida de estos sitios es generalmente más baja que la de las zeolitas cristalinas. Estos autores también encuentran la formación de sitios ácidos de Brønsted para Aluminio penta-coordinado. (Kim et al., 2016)

Después de los tratamientos con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$ , el espectro de RMN  $^1\text{H-}^{27}\text{Al}$  LG HETCOR (Figura 2.30b) muestra la correlación encontrada en la zeolita USY (anteriormente descrita) para las especies de sílice-alúmina amorfa “Al (V)”. También el espectro revela una correlación entre Al (V) con la señal  $\delta_{1\text{H}} = 3.3$  ppm, lo cual indica que estas especies de Aluminio extra-red son las pertenecientes a la fase de Sílice- Alúmina Amorfa. Una nueva correlación es revelada para los aluminios octaédricos y la señal correspondiente a especies silanol a  $\delta_{1\text{H}} = 1.4$  ppm indicando una cercanía entre Aluminio octaédrico extrared y especies silanoles. Al igual que para la zeolita USY se encuentra una correlación entre Al (IV) y especies silanoles a 2.0 ppm.

El espectro RMN  $^1\text{H-}^{27}\text{Al}$  LG HETCOR para la zeolita USY-HCl muestra dos correlaciones para los aluminios tetraédricos a  $\delta_{1\text{H}} = 1.4$  ppm y  $\delta_{1\text{H}} = 1.8$  ppm, indicando proximidad entre los Al (IV) de la estructura con especies silanoles y por lo tanto un aumento en los posibles sitios ácidos “Pseudo-bridging Silanol”. Correlaciones para aluminio octaédrico se dan con las señales a  $\delta_{1\text{H}} = 2.0$  ppm y  $\delta_{1\text{H}} = 2.2$  ppm, revelando cercanía de las especies octaédricas extra-red con especies silanoles presentes en el material. También se observan las correlaciones mencionadas para la zeolita USY en Al (V) y Al (IV).

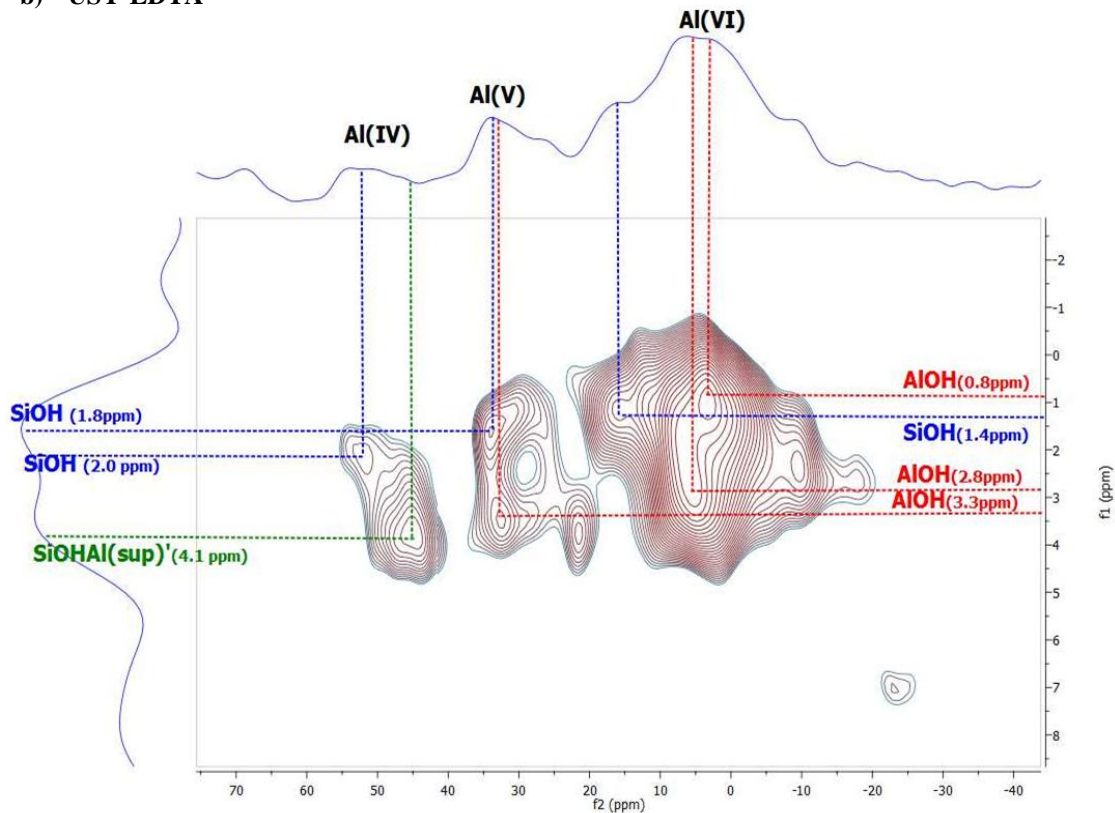


**Figura 2. 29** Modelo propuesto para el nuevo sitio ácido de Brönsted en catalizadores silicio-aluminio. Acido de Brönsted consistiendo de la coordinación flexible entre oxígenos de SiOH y Al(IV) vecinos.(Kim et al., 2016)



## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

## b) USY-EDTA



## c) USY-HCl

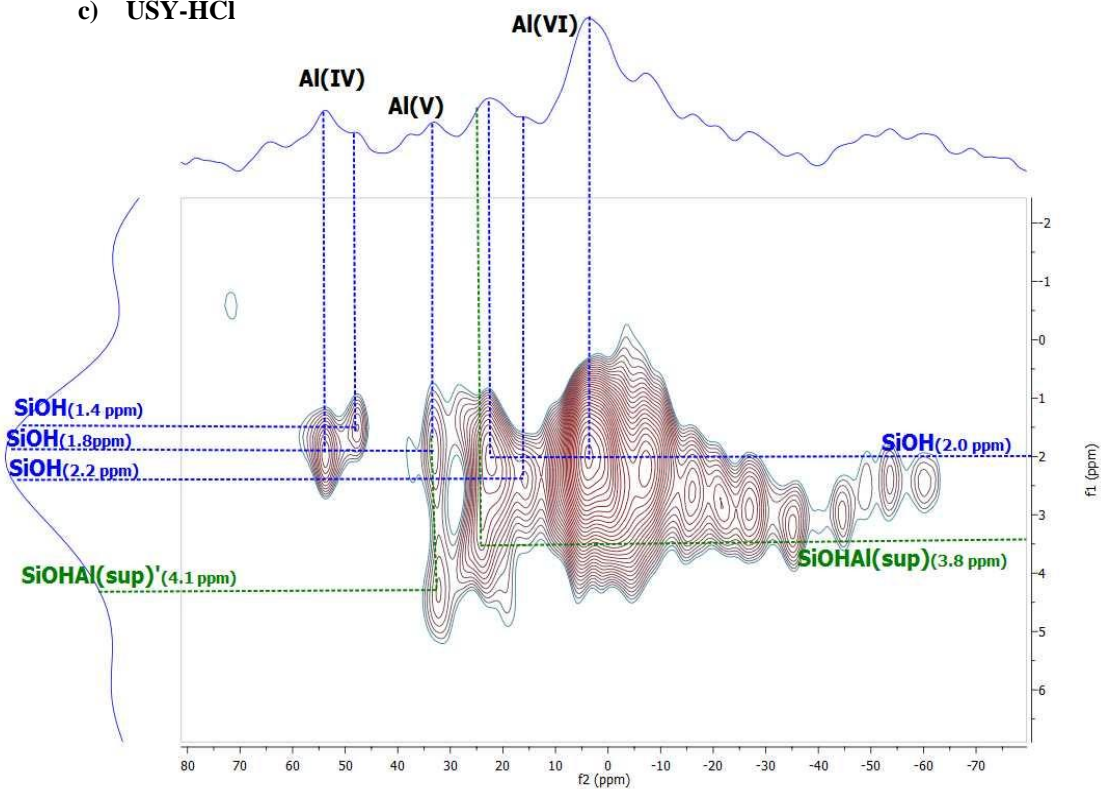


Figura 2. 30 Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$   $\{^1\text{H}\}$  LG HETCOR de la zeolita USY (a) zeolita USY-EDTA (b) y zeolita USY-HCl (c) deshidratadas.

## 2.2 Conclusiones capítulo 2

Experimentos de RMN  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  permiten deducir los detalles de la naturaleza del material estructural y no estructural en las muestras. Mediante los resultados obtenidos por RMN  $^{29}\text{Si}$ , se puede sugerir que el silicio no es removido de la muestra, éste permanece ya sea enlazado a especies OH y/o en forma de sílice amorfa. Debido a las interacciones cuadrupolares presentes en  $^{27}\text{Al}$ , los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  no suministran información cuantitativa pero si permiten obtener información sobre la coordinación que poseen los  $^{27}\text{Al}$  en la muestra, demostrando que existen en ambientes octaédricos y tetraédricos en la zeolita HY y en un ambiente penta-coordinado en las muestras con tratamiento hidrotérmico.

Mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  y FRX fue posible obtener la cantidad de átomos de aluminio extra-red removidos por los tratamientos con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  y HCl. El tratamiento con ácido demostró ser el más efectivo eliminando el 52.3%, pero también causa desaluminación de la red retirando el 14.5% de aluminios estructurales. El tratamiento de solución  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  lixivió el 30.19% de los aluminios que se encuentran fuera de la estructura ocasionando una leve desaluminación, sólo el 5.6% de aluminios en la red fueron retirados. También se encontró que el tratamiento con nitrato de amonio realizado para convertir la zeolita  $\text{NH}_4\text{NaY}$  a HY elimina el 45.5 % de los aluminios extra-red.

RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ demostró ser una técnica muy útil, logrando identificar todas las especies  $^{27}\text{Al}$  presentes, como también obtener los parámetros cuadrupolares y constantes de acoplamiento cuadrupolar para cada una de éstas. La medida de las constantes de acoplamiento cuadrupolar permitió obtener información acerca de los alrededores de las especies presentes en el material. Mediante los resultados arrojados por esta técnica, se concluye que la banda ancha a 30 ppm que aparece en la muestra HY es causada por las interacciones cuadrupolares y no corresponde a la

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

señal de aluminios penta-coordinados. RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ distingue cuatro especies de aluminio, dos octaédricas y dos tetraédricas para la muestra HY. Después del tratamiento hidrotérmico, la zeolita exhibe seis señales para las especies de aluminio, tres octaédricas, dos tetraédricas y una señal penta-coordinada.

Mediante RMN  $^1\text{H}$  se logró identificar los diferentes grupos hidroxilos presentes en las zeolitas como también hacer una cuantificación de estos. Los resultados mostraron un decrecimiento en los sitios ácidos de Brönsted de las zeolitas y un aumento en grupos silanoles. Los grupos  $\text{SiOHAl}$  (ácido de Brönsted) disminuye en cantidad un 6.7% en la zeolita USY-EDTA y USY-HCl reporta una disminución de 44.9%. Tras los tratamientos de lixiviación con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  y HCl la cantidad de sitios ácidos de Lewis disminuyen en un 22.9 y 39.0 %, respectivamente. El tratamiento de solución  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  reportó menos pérdida de sitios ácidos de Brönsted en la zeolita USY.

$^1\text{H-}^{27}\text{Al}$  LG HETCOR permitió conocer la proximidad de los diferentes grupos hidroxilo en el material mediante la correlación de éstos con los diferentes ambientes de coordinación del aluminio. Los resultados mostraron una fuerte evidencia de que la especie extra-red generada por la desaluminación de la zeolita Y bajo tratamiento hidrotérmico, la cual tiene un desplazamiento químico medido por  $^{27}\text{Al}$  MQMAS RMN de  $\delta_{27\text{Al}} \approx 35$  ppm, puede explicarse por una fase de sílice-alúmina amorfa de aluminio en coordinación tetraédrica. Esta especie, fácilmente eliminada por lixiviación con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{-EDTA}$  y HCl deja una cantidad significativa de grupos silanol en el material. Correlaciones entre aluminio tetraédrico de la estructura y especies silanol nos lleva a sospechar de la presencia de posibles nuevos sitios ácidos de Brönsted  $[\text{SiOH---Al(IV)}]$ .

### **3 Capítulo 3: Caracterización de las muestras con impregnación de especies de níquel y molibdeno**

#### **3.1 Introducción**

En el proceso de refinación se utilizan varios catalizadores sólidos diferentes, de formas distintas, desde pastillas hasta cuentas granulares o polvos, constituidos por diversos materiales y con diversas composiciones. En unidades de lecho móvil y fijo se emplean catalizadores de pastillas extruidas, mientras que en procesos de lecho fluido se usan catalizadores de partículas esféricas finas. Los catalizadores utilizados en procesos que eliminan el azufre, por ejemplo, el hidrocrqueo están impregnados de cobalto, níquel o molibdeno. Típicamente, estos catalizadores son bifuncionales, es decir, contienen sitios ácidos de Brønsted además de la función metálica. Normalmente, la función principal del metal es promover reacciones de deshidrogenación e hidrogenación de los hidrocarburos a convertir, mientras que los sitios ácidos de Brønsted son necesarios para la ruptura de los enlaces carbono-carbono.(Santi et al., 2013)Para cada aplicación de catalizadores bifuncionales, las actividades de la función metálica y ácida tienen que ser cuidadosamente ajustadas. Particularmente, además de las reacciones de deshidrogenación e hidrogenación, los metales pueden catalizar una reacción diferente denominada generalmente hidrogenólisis. En muchos procesos de refinación de petróleo, la ruptura hidrogenolítica de hidrocarburos es una reacción secundaria no deseada. En el caso de las zeolitas bifuncionales que contienen metales, las propiedades de los sitios ácidos de Brønsted pueden tener un fuerte efecto sobre la actividad catalítica del material sólido obtenido. (L. Zhang et al., 2012)

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Diferentes estudios realizados sobre catalizadores NiMo/ $\gamma$ -alúmina /zeolita Y han encontrado que pueden eliminar hasta un 99% de azufre y 86 % de nitrógeno a 425°C. También se ha informado que una pequeña cantidad de zeolita en estos catalizadores para el proceso de hidrodesulfurización acelera la velocidad de hidrogenación del anillo de dibenzotiofeno.(D. Li, Nishijima, Morris, & Guthrie, 1999) Por el contrario muy pocos estudios sobre la adición de metales de Ni y Mo en zeolitas se han realizado. No se tiene conocimiento de la distribución y el entorno químico local de Ni y Mo y de su relación con los sitios ácidos de la zeolita. Es por eso que en el siguiente capítulo, se muestran los resultados de la caracterización realizada mediante RMN-ES, DRX y FRX a muestras de zeolita Y impregnadas con metales Ni y Mo con el fin de analizar los cambios estructurales que se pueden presentar después de la impregnación y el efecto sobre los sitios ácidos de las zeolitas.

### 3.2 Parte experimental

Las muestras llamadas **NiMo/HY**, **NiMo/USY**, **NiMo/USY-EDTA** y **NiMo/USY-HCl**, fueron preparadas tomando 1.64g de cada muestra de zeolita e impregnándola con 2ml de solución de nitrato de níquel hexahidratado (Merck 99%) de concentración 0.4 M y 2 ml de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (BDH Chemicals Ltd. 99%) de concentración 0.15 M. Las muestras fueron secadas a 105°C por 15h y calcinadas a 500°C por 2h, realizando secado y calcinado intermedio. El material final se caracterizó mediante DRX, FRX y RMN con el fin de evaluar los cambios presentados en el material posterior a la impregnación con especies de Ni y Mo. Los análisis mediante FRX se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos-X de Longitud de Onda Dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

TIGER. Tipo de detector: Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos). Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh). Goniómetro: De alta precisión para ángulos theta y 2 theta. En DRX, los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Adquiridos usando radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm), en un rango 2 $\theta$  de 5° a 90° con tipo de barrido a pasos (0.02035°) y un tiempo de muestreo de 0.3 segundos.

La caracterización de las muestras mediante RMN se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker Avance III 400 de 9.4T de campo magnético, localizado en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del parque tecnológico Guatiguará (UIS). Se empleó una sonda de 3 canales  $^1\text{H/X/Y}$  con velocidad máxima de giro de 15 KHz y rotores de zirconio de 4mm de diámetro. Los diferentes experimentos se realizaron con los parámetros indicados en la tabla 2.7, sección 2.5.1.

### 3.3 Resultados y discusión

#### 3.3.1 Caracterización mediante Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X.

La composición química de las muestras de zeolita con impregnación de especies de Ni y Mo, HY/NiMo, USY/NiMo, USY-EDTA/NiMo y USY-HCl/NiMo se presenta en la tabla 3.1. La relación molar Si/Al permanece casi intacta a las muestras iniciales, lo que indica no hubo lixiviación de átomos de aluminio en las muestras de zeolita después de la introducción de especies de Ni y Mo. Los estudios realizados a los catalizadores que contienen zeolita y metales Ni/Mo, han revelado que los efectos sinérgicos entre Ni y Mo y entre la carga de metal y la acidez de la zeolita en procesos de hidrodesulfurización, tiene lugar con una relación Ni / (Ni + Mo) de 0,4 a 0,5 y puede estar relacionado con la formación de fases Ni-Mo-S dentro de la estructura de la zeolita.(D. Li, Nishijima, &

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

Morris, 1999) La relación Ni/(Ni+Mo) obtenida en las diferentes muestras de zeolita se encuentra en el rango mencionado anteriormente (tabla 3.1).

**Tabla 3.1**  
*Caracterización mediante FRX*

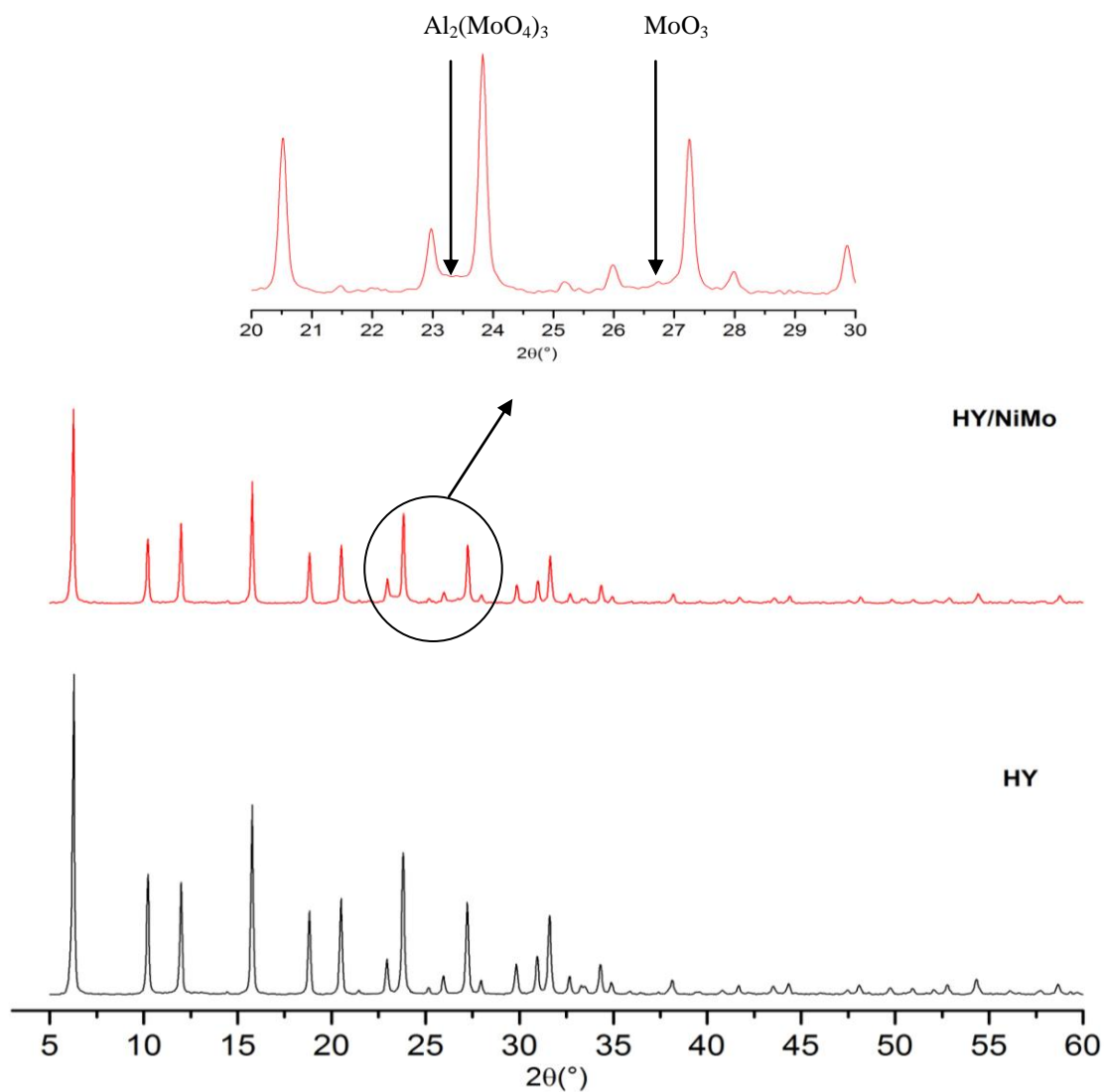
Muestras	Elementos / Concentración					Relación molar Si/Al
	Al (%)	Si (%)	NiO (%)	MoO <sub>3</sub> (%)	Ni/Mo	
<b>HY/NiMo</b>	8.31	32.91	4.42	8.77	0.49	3.80
<b>USY/ NiMo</b>	9.66	30.53	4.07	11.63	0.40	3.04
<b>USY-EDTA/ NiMo</b>	7.93	33.40	4.40	8.44	0.50	4.05
<b>USY-HCl/ NiMo</b>	6.57	36.72	3.53	4.17	0.62	5.37

Los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas HY y HY/NiMo (figura 3.1), muestran un conjunto de difracciones a  $2\theta = 10.2^\circ$ ,  $12.0^\circ$ ,  $15.8^\circ$ ,  $20.6^\circ$ ,  $23.9^\circ$ ,  $27.3^\circ$  y  $31.8^\circ$ , característicos de la zeolita Y. Se presenta una disminución en las intensidades de los picos con la carga de metales Ni/Mo y dos nuevas señales cerca de  $23.4^\circ$  y  $27.3^\circ$  aparecen indicando la formación de una fase cristalina  $Al_2(MoO_4)_3$  y la presencia de  $MoO_3$ , respectivamente. Picos de difracción para NiO no se evidenciaron. Estos mismos resultados se observaron para las muestras USY, USY-EDTA y USY-HCl con impregnación de metales (Figura 3.2).

Mediante el tratamiento de los datos obtenidos por DRX se obtuvo el tamaño de celda unidad para las muestras con especies de Ni y Mo, observándose una disminución de éste después de las impregnaciones. Estos resultados indican desaluminación de la estructura provocada por la impregnación de especies de Ni y Mo. La tabla 3.2 presenta el número de aluminios estructurales y la relación Si/Al determinadas empleando la constante de celda unidad y las ecuaciones 2.2 y 2.3 de la sección 2.4.2. El número de aluminios

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

estructurales en las muestras disminuye comparado a las muestras de zeolita sin metales Ni-Mo, confirmando desaluminación de las zeolitas después de la impregnación de Ni-Mo y subsecuente calcinación a 500°C.



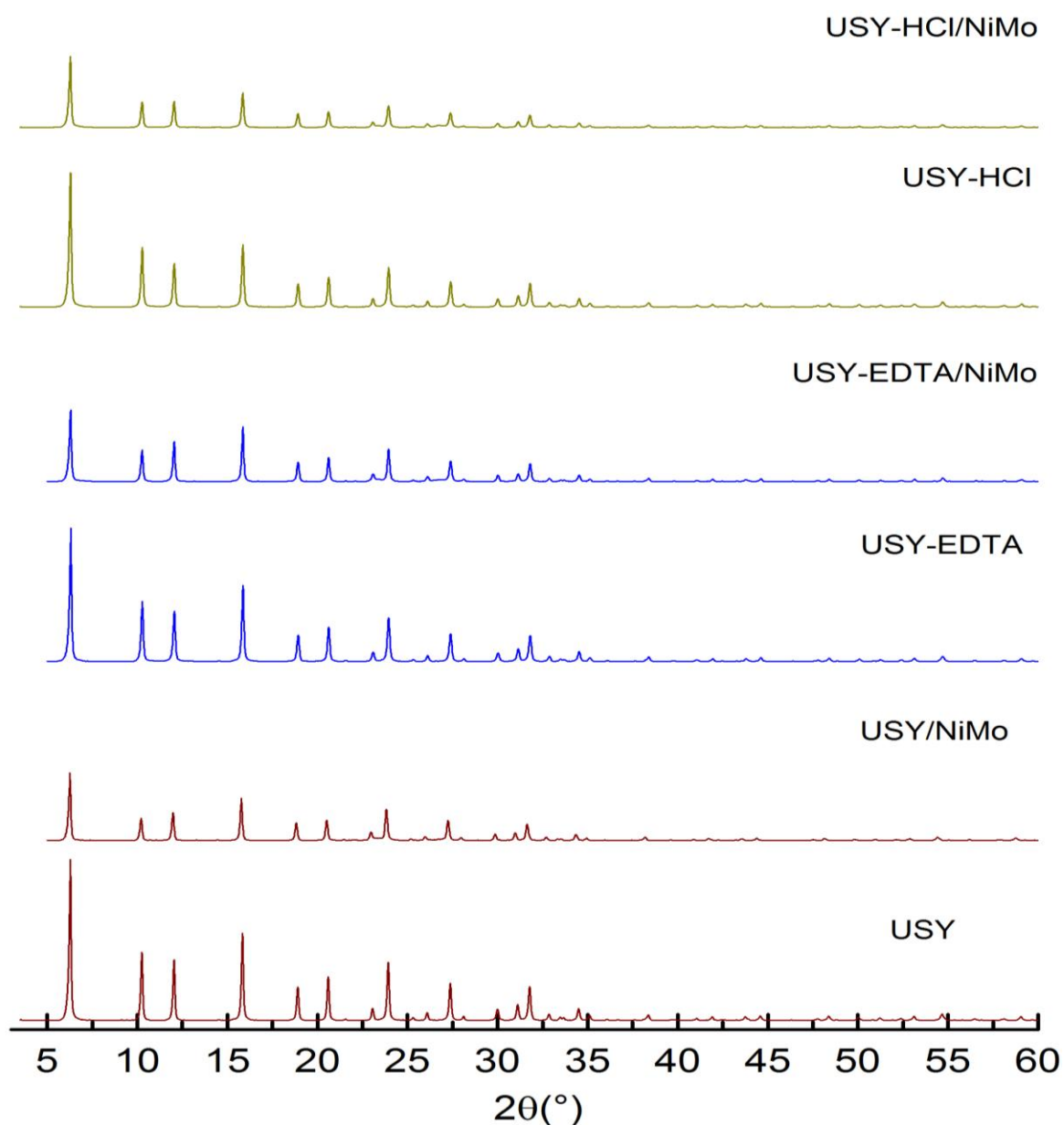
**Figura 3. 1** Difractogramas de rayos X de las zeolitas HY y HY/NiMo

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

**Tabla 3. 2**

Caracterización por DRX muestras con y sin especies de Ni y Mo

Muestras /NiMo	$a_0$ (Å)	(Si/Al) <sub>R</sub>	NAI <sub>R</sub>	NAI <sub>ER</sub>	<sup>a</sup> NAI <sub>total</sub>	Muestras Sin Ni/Mo	(Si/Al) <sub>R</sub>	NAI <sub>R</sub>
<b>HY</b>	24.459	5.22	30.9	9.02	39.92	<b>HY</b>	4.45	35.23
<b>USY</b>	24.347	9.68	17.98	29.54	47.52	<b>USY</b>	8.41	20.40
<b>USY-EDTA</b>	24.339	10.26	17.05	20.9	37.94	<b>USY-EDTA</b>	8.80	19.58
<b>USY-HCl</b>	24.328	11.16	15.78	14.31	30.09	<b>USY-HCl</b>	9.55	18.20

Nota: <sup>a</sup>Cantidad total de átomos de aluminio hallados mediante FRX.**Figura3. 2** Difractogramas de rayos X de las zeolitas USY, USY-EDTA, USY-HCl y las muestras impregnadas con soluciones de Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

**Tabla 3.3***Datos obtenidos para los picos más intensos en los difractogramas de las muestras USY/NiMo*

Muestra		220	311	331	440	533	642	555
USY	<b>2θ</b>	10.25	12.03	15.84	20.60	23.92	27.36	31.77
	<b>Height</b>	6153.2	5544.7	7837.6	4015.1	5288.0	3373.1	2990.0
	<b>FWHM</b>	0.111	0.110	0.113	0.113	0.123	0.122	0.137
USY/ NiMo	<b>2θ</b>	10.26	12.04	15.84	20.61	23.92	27.36	31.78
	<b>Height</b>	3026.1	3536.5	4704.5	2363.7	2886.5	1912.1	1756.4
	<b>FWHM</b>	0.121	0.125	0.126	0.131	0.148	0.143	0.172
USY-EDTA /NiMo	<b>2θ</b>	10.26	12.04	15.85	20.62	23.94	27.39	31.80
	<b>Height</b>	2842.3	3518.7	4657.4	2167.0	2871.1	1822.0	1593.9
	<b>FWHM</b>	0.123	0.121	0.115	0.122	0.135	0.144	0.136
USY-HCl /NiMo	<b>2θ</b>	10.26	12.03	15.85	20.61	23.94	27.38	31.79
	<b>Height</b>	2769.4	5295.6	4501.5	2085.3	2805.0	1821.5	1590.3
	<b>FWHM</b>	0.126	0.126	0.128	0.135	0.148	0.165	0.168

### 3.3.2 RMN $^{29}\text{Si}$ y $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ CP.

**I. Zeolita HY.** Se muestran en la figura 3.3 los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  y  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  CP de las muestras de zeolita Y con especies de Ni y Mo. Sobre la base de la multiplicidad de resonancias de silicio (figura 2.6) se identifican los diferentes ambientes  $\text{Q}^4$  del silicio estructural, llamados, Si (0Al) [-106 ppm], Si (1Al) [-102 ppm], Si (2Al) [-94 ppm] y Si (3Al) [-90 ppm]. El espectro de la muestra HY/NiMo muestra que se mantienen las dos resonancias de silicio dominantes debido a Si (0Al) y Si (1Al), al igual que la muestra sin especies Ni-Mo (Figura 2.8, sección 2.5.4.1). La señal debido a Si (2Al) es muy ancha, por lo que seguramente se trata de dos señales solapadas.  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  CP se empleó para distinguir las especies  $\text{Q}^3$  [ $(\text{OSi})_3\text{Si}(\text{OH})$ ] y  $\text{Q}^2$  [ $(\text{OSi})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ] presentes en las muestras, encontrándose a -100 y -96 ppm, respectivamente. Evaluando las intensidades de las señales Si (nAl) obtenidas mediante el proceso de deconvolución del espectro, se

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

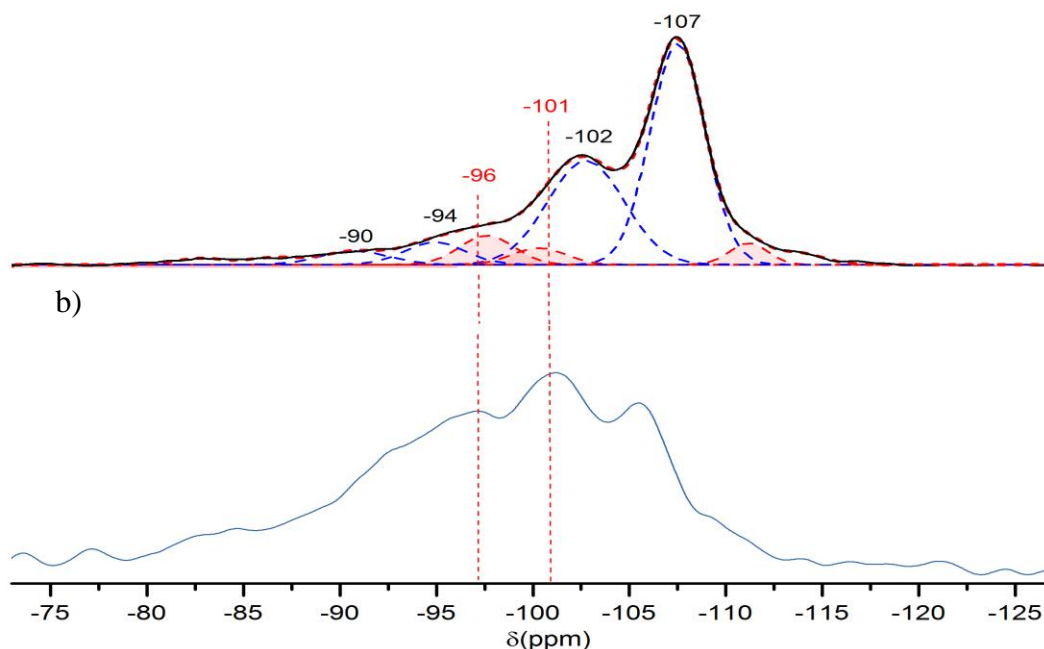
determinó que la zeolita tiene una relación nSi/nAl estructural de 6.6. El aumento en la relación Si/Al indica que el material experimentó desaluminación de la estructura.

**Tabla 3. 4**

Cantidad relativa de las señales  $Q^4$  y  $Q^3$  encontradas mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en la zeolita HY/NiMo

Muestras	Si(3Al) -90ppm %	Si(2Al) -94ppm %	Si(1Al) -102ppm %	Si(0Al) -107ppm %	Si/Al	Si(OSi) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> -96ppm %	Si(OSi) <sub>3</sub> (OH) -101ppm %	NAI <sub>R</sub>	NAI <sub>ER</sub>
HY	2.2	5.3	32.6	47.2	5.6	4.3	7.8	29.1	12.1
HY/NiMo	4.4	4.6	30.1	39.9	6.6	8.1	5.0	25.3	14.7

a)



b)

**Figura3. 3** Espectro experimental y deconvolución de RMN  $^{29}\text{Si}$  (a). Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución y  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  CP (b) de zeolita HY/NiMo.

**II. Zeolita USY.** Los espectros para las muestras USY con impregnación de Níquel y molibdeno (Figura 3.4 a-c) no presentan cambios significativos en las señales en comparación con las muestras de partida. Al igual que para las muestras sin impregnación de metales, se registran señales correspondientes a  $Q^4$ : Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al);  $Q^3$ : Si(OSi)<sub>3</sub>(OH) y  $Q^2$ : Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> / Si(OSi)<sub>2</sub>(OAl)(OH). Una pequeña diferencia en

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

las intensidades relativas de las señales se registran indicando desaluminación de la estructura posterior a la impregnación, por lo anterior, un análisis cuantitativo se realizó a los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  para estimar la relación Si/Al estructural y conocer la cantidad de aluminio remanente en la estructura después del proceso de impregnación de especies de Ni y Mo. La tabla 3.5 registra los valores encontrados para la relación Si/Al, la cual presentó un aumento en todas las muestras de zeolitas/NiMo, demostrando que el procedimiento para impregnar las muestras con los metales causa desaluminación de la estructura. Se presentó una pérdida del 7.6, 9.4 y 8.6% de aluminio estructural en las muestras USY, USY-EDTA y USY-HCl, respectivamente.

**Tabla 3. 5**

Cantidad relativa de las señales  $Q^4$  encontradas mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en las muestras con tratamientos térmicos y químicos

Muestras /NiMo	Si(3Al) -90ppm %	Si(2Al) -94ppm %	Si(1Al) -102ppm %	Si(0Al)a -105ppm %	Si(0Al)b -107ppm %	Si(4Si) -111ppm %	Si/Al
USY	8.4	8.3	15.0	31.5	29.2	3.9	9.8
USY-EDTA	3.0	2.4	18.6	20.8	40.4	5.5	10.7
USY-HCl	1.5	3.2	16.7	44.4	17.3	5.7	12.1

**Tabla 3. 6**

Cantidad relativa de las señales  $Q^3$  y  $Q^2$  encontradas mediante RMN  $^{29}\text{Si}$  en las muestras con tratamientos térmicos y químicos

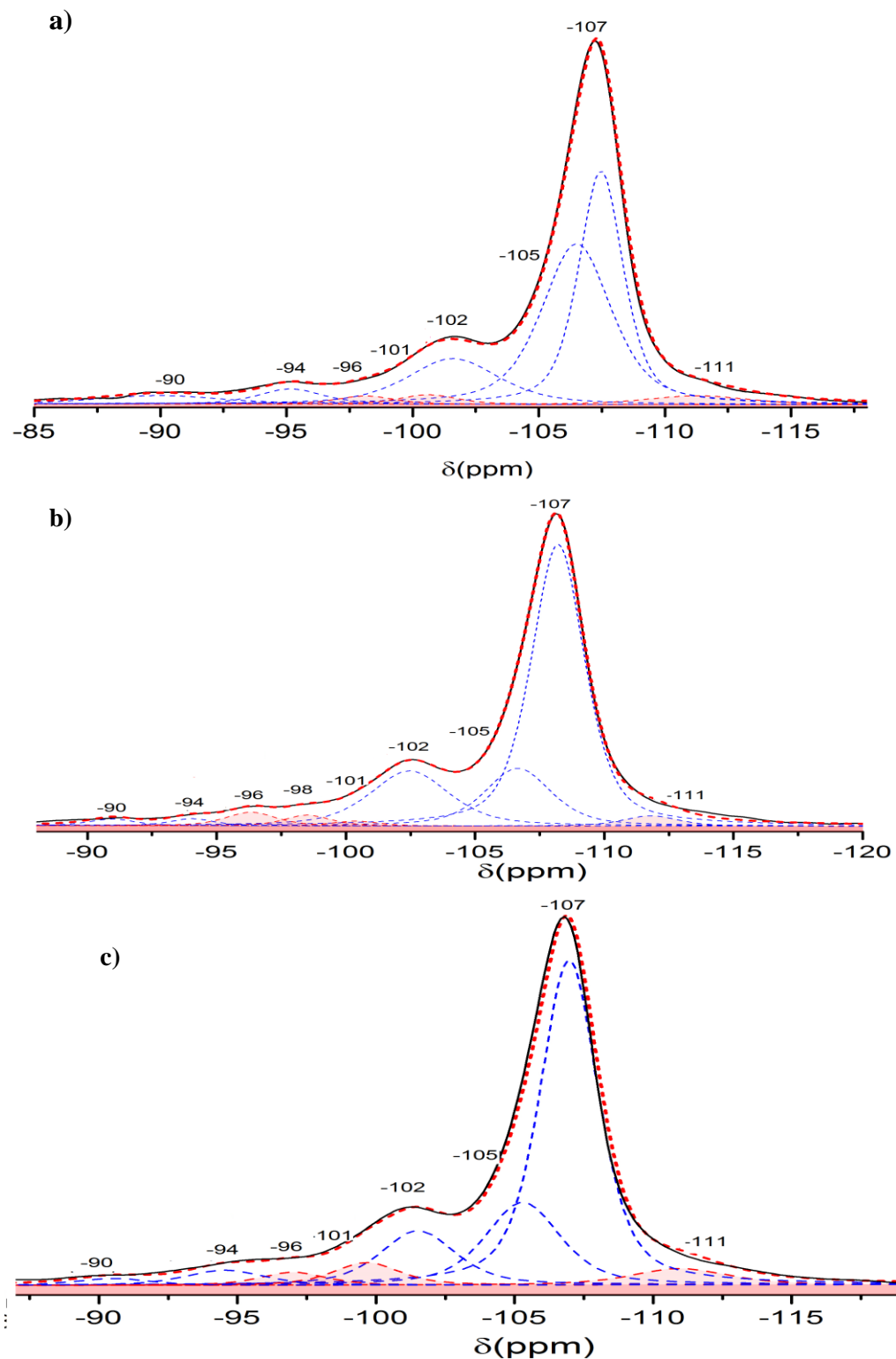
Muestras /NiMo	Si(OSi) $_2$ (OH) $_2$ -96ppm %	Si(OSi) $_2$ (OAl)(OH) -98 ppm %	Si(OSi) $_3$ (OH) -100 ppm %
USY	1.6	ND	1.8
USY-EDTA	1.7	2.3	3.2
USY-HCl	3.7	ND	4.1

**Tabla 3. 7**

Cantidad de átomos de aluminio encontradas por RMN  $^{29}\text{Si}$

Muestras /NiMo	(Si/Al) $_R$	NAI $_R$	NAI $_{ER}$	NAI $_{total}$
USY	9.8	17.78	29.74	47.52
USY-EDTA	10.7	16.41	21.53	37.94
USY-HCl	12.1	14.6	15.4	30.09

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 3. 4** Espectro experimental y deconvolución de RMN  $^{29}\text{Si}$  de zeolita (a) USY/NiMo (b) USY-EDTA/NiMo y (c) USY-HCl/NiMo. Línea solida negra: experimental, dot-rojo (...): simulado, dash-azul (---): deconvolución.

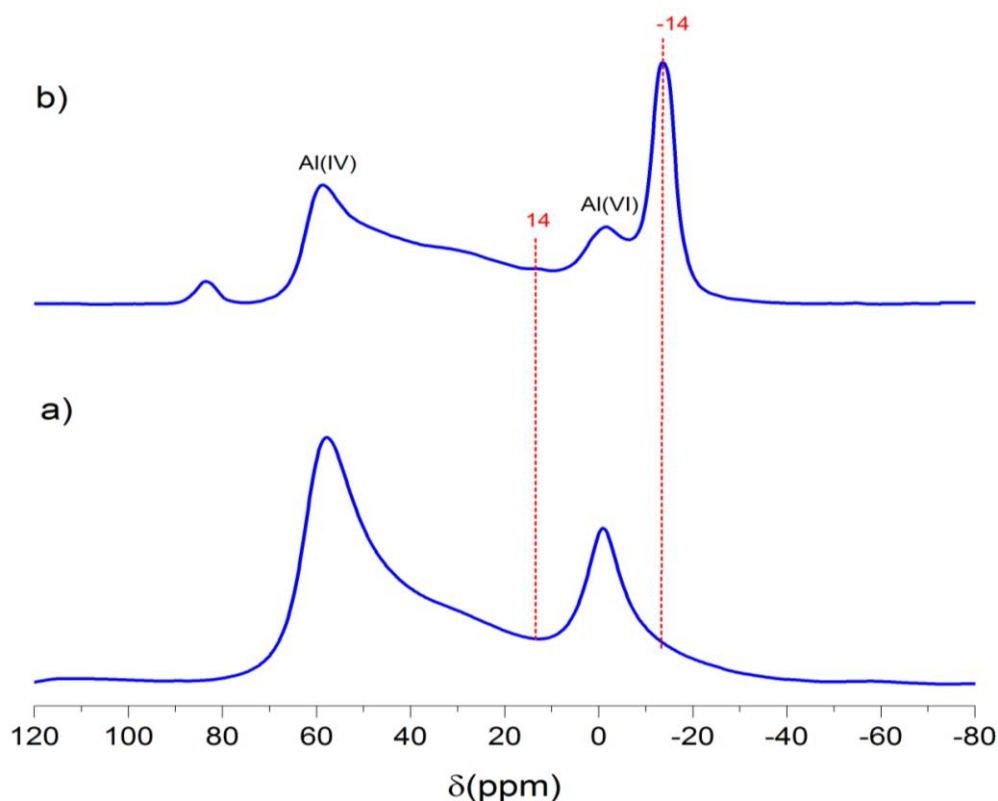
### 3.3.3 RMN $^{27}\text{Al}$ y $^{27}\text{Al}$ MQ

**I. Zeolita HY.** RMN  $^{27}\text{Al}$  es una buena herramienta para caracterizar la estructura de zeolitas; las especies con diferentes estructuras o diferentes entornos tendrán diferente corrimiento químico en los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$ . La figura 3.5b muestra el espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  de zeolita HY con ~15% de  $\text{MoO}_3$ . Se manifiestan las dos señales principales, una a 60 ppm que se asocia típicamente con el aluminio tetraédrico en la zeolita Y, la segunda señal cerca de 0 ppm la cual es comúnmente atribuida a aluminio octaédrico fuera de la estructura. Con la carga de Mo, la intensidad de la señal del aluminio tetraédrico disminuye dejando una señal ancha, al mismo tiempo que aparece una nueva señal en aproximadamente -14 ppm. Investigaciones anteriores han reportado que esta señal es debido a aluminio octaédrico  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . (Liu et al., 1997; W. P. Zhang et al., 1999) De la figura 3.5 podemos ver que la incorporación de las especies de Mo conduce a la formación de aluminio octaédrico, posiblemente extra-red. Dado que DRX y RMN  $^{29}\text{Si}$  revelaron una disminución en la cantidad de aluminos de la red, se asume que la interacción entre especies de Mo y la zeolita Y es tan fuerte que el aluminio es extraído por la especie de Mo de la estructura zeolítica, y finalmente conduce a la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Además, otro nuevo pico en aproximadamente 14 ppm aparece en el espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita Mo/HY, el cual se atribuye a la forma hidratada de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  con una fórmula tentativa de  $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]_n(\text{MoO}_4)$  donde  $n = 1$  ó  $2$  (W. P. Zhang et al., 1999).

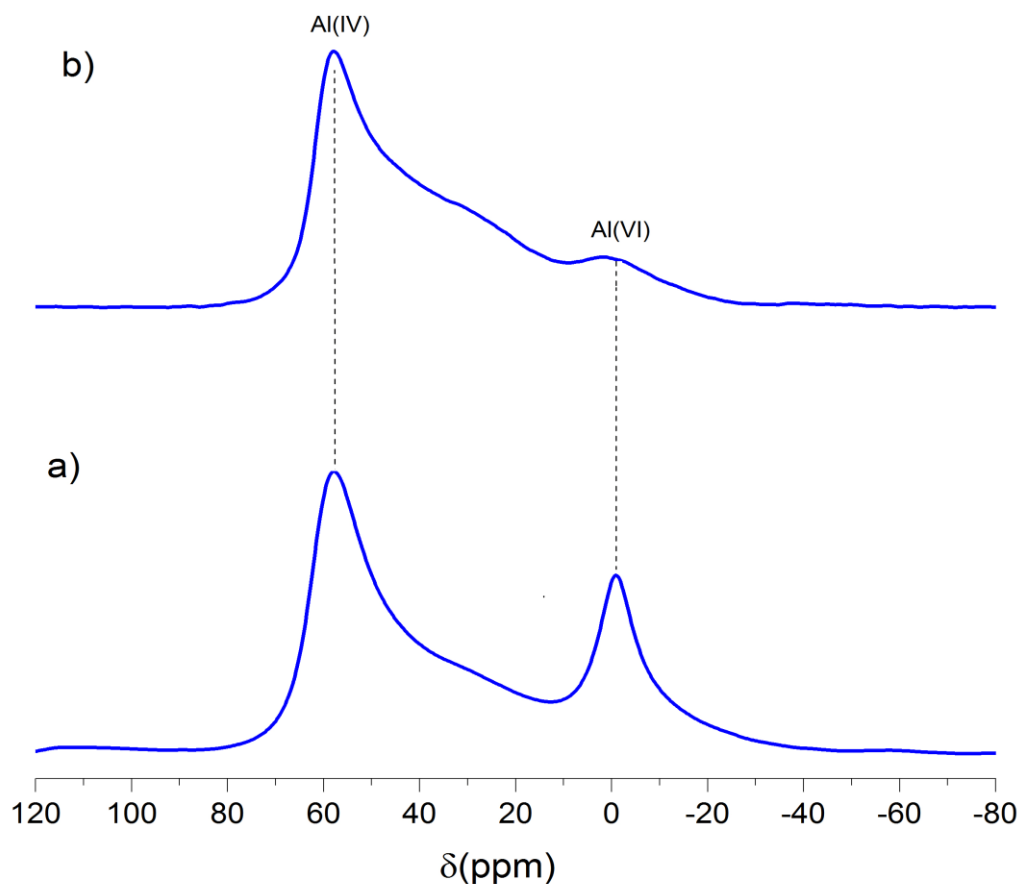
La Figura 3.6 muestra los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las zeolitas HY antes y después de ser impregnada con ~3% de NiO. Se puede observar un pico fuerte a 60 ppm,

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

atribuido a los aluminios de la estructura tetraédrica típica de zeolitas y un pico débil cerca de 0 ppm que es atribuido al aluminio octaédrico presente en la muestra Ni/HY . Posterior a la carga de especies de Ni, tanto la intensidad como la posición de la señal para los aluminios tetraédricos no muestra cambios y no hay presencia de una nueva señal que indique una interacción Ni-zeolita. Los resultados anteriores indican que posiblemente no hay desaluminación de la estructura de la zeolita durante el proceso de impregnación de níquel.



**Figura3. 5** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita HY sin (a) y HY con carga 15%  $\text{MoO}_3$  (b)



**Figura 3. 6** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  de la zeolita HY sin (a) y con (b) carga de 5% NiO

Dado que RMN  $^{27}\text{Al}/\text{MQ}$  puede proporcionar un patrón más resuelto en comparación con RMN  $^{27}\text{Al}$  después de promediar la interacción cuadrupolar de segundo orden, se empleó para investigar la variación del entorno químico de cada especie de Al durante el proceso de impregnación de metales. La figura 3.7 muestra los espectros  $^{27}\text{Al}$  MQ de la zeolita HY con carga de Mo(a), Ni(b) y NiMo(c), donde se distinguen dos especies de aluminio 4-coordinado marcadas como Al(IV)a y Al(IV)b. En la sección 2.5.6.2 la señal Al(IV)a se asignó a especies de aluminos tetraédricos de la red y Al (IV)b fue asignado a aluminio tetraédrico extra-red, especies de aluminio tetraédrico con una fuerte distorsión o a especies de la red interaccionando con especies de aluminio extra-red catiónicas.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

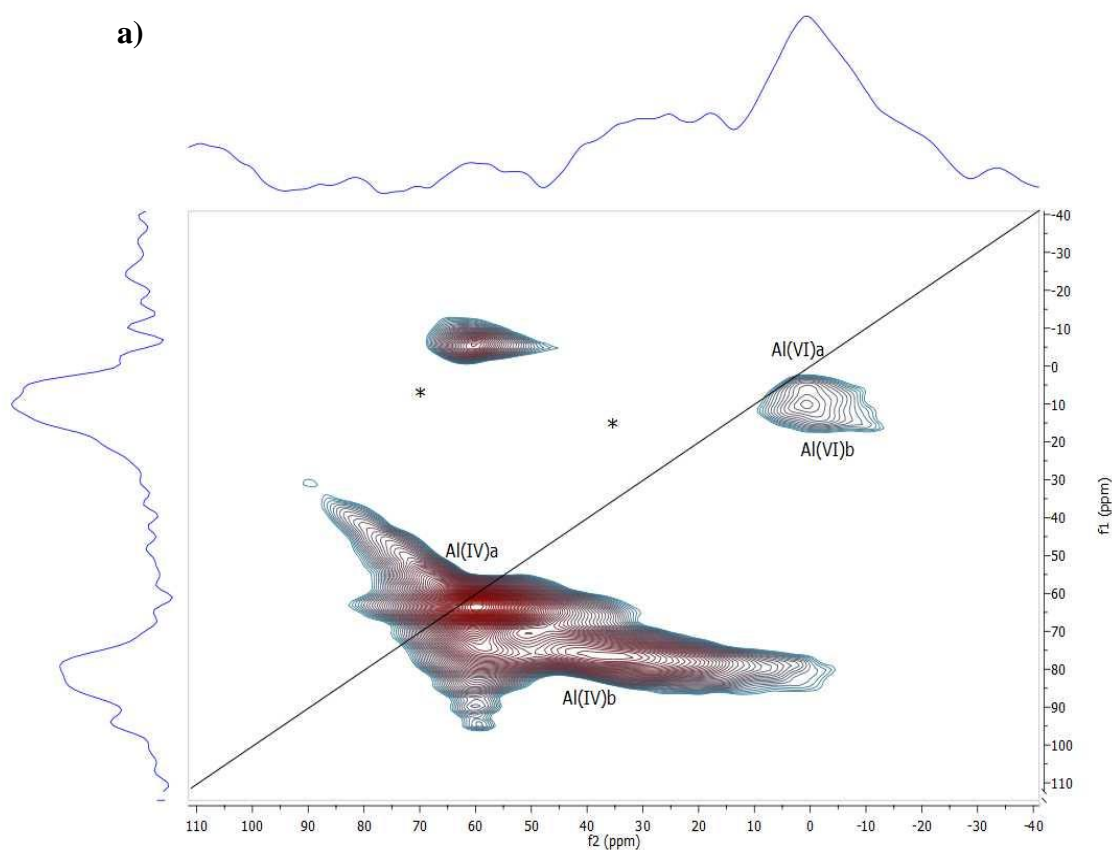
Estas señales no presentan cambios en el corrimiento químico o en su constante de acoplamiento cuadrupolar y la ausencia de una nueva señal en aluminio 4-coordinado revela que no hay interacción entre los sitios SiOHAl (ácido de Brønsted) y especies de molibdeno en la zeolita. (D. Ma et al., 2002) El espectro RMN  $^{27}\text{Al}/\text{MQ}$  para la muestra HY/Mo (figura 3.7b), revela en la región octaédrica cuatro señales entre -14 a 14 ppm. La señal Al(VI)e en -14ppm se encuentra cerca a la diagonal experimentando débil interacción con el gradiente de campo eléctrico y posee una constante de acoplamiento cuadrupolar (CQ) menor de 2 MHz, por lo que se afirma que pertenece a especies cristalinas  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . La señal Al(VI)a se encuentra cerca de la diagonal y exhibe una CQ de 2.2 MHz, por lo tanto es tentativamente asignada a ácidos de Lewis extra-red. La señal Al(VI)d en 14ppm se encuentra alejada de la diagonal experimentando un mayor corrimiento químico inducido y debido a que la muestra se encuentra hidratada es razonable atribuir esta señal a la especie extra-red  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en forma hidratada. Por último una señal cerca de -9ppm llamada Al(IV)f experimenta una pequeña interacción cuadrupolar, encontrándose cerca de la diagonal y de la señal a -14ppm, por lo tanto es tentativamente asignada a otra clase de especie de molibdeno extra-red.

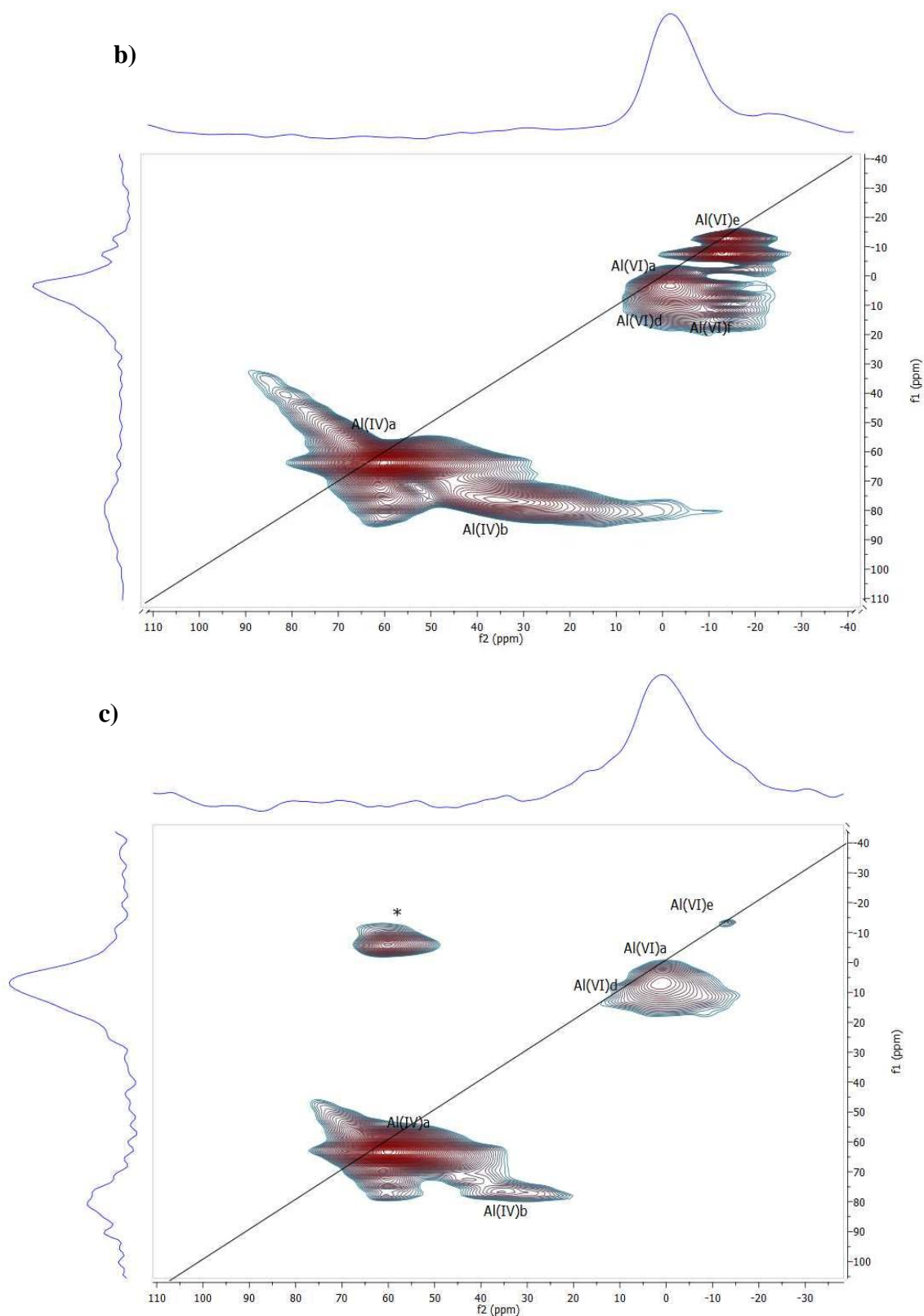
El espectro RMN  $^{27}\text{Al}/\text{MQ}$  para la zeolita HY/Ni (figura 3.7a), presenta en la región octaédrica dos señales a 3.9 y 6.2 ppm nombradas como Al(VI)a y Al(VI)b, respectivamente. Estas señales experimentan un largo corrimiento cuadrupolar inducido y son asignadas tentativamente a especies de aluminio extra-red y especies de aluminio en la supercavidad o en la superficie externa. Aunque muy poca información se tiene acerca de la forma en que se encuentran el Niquel en la zeolita, Chen B. y col. Reportan la existencia de hidroxidos de niquel:  $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  o  $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ . (Chen et al.,

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

2016) No hay presencia de nuevas señales que indiquen interacción entre las especies de níquel y los grupos hidroxilos SiOHAl.

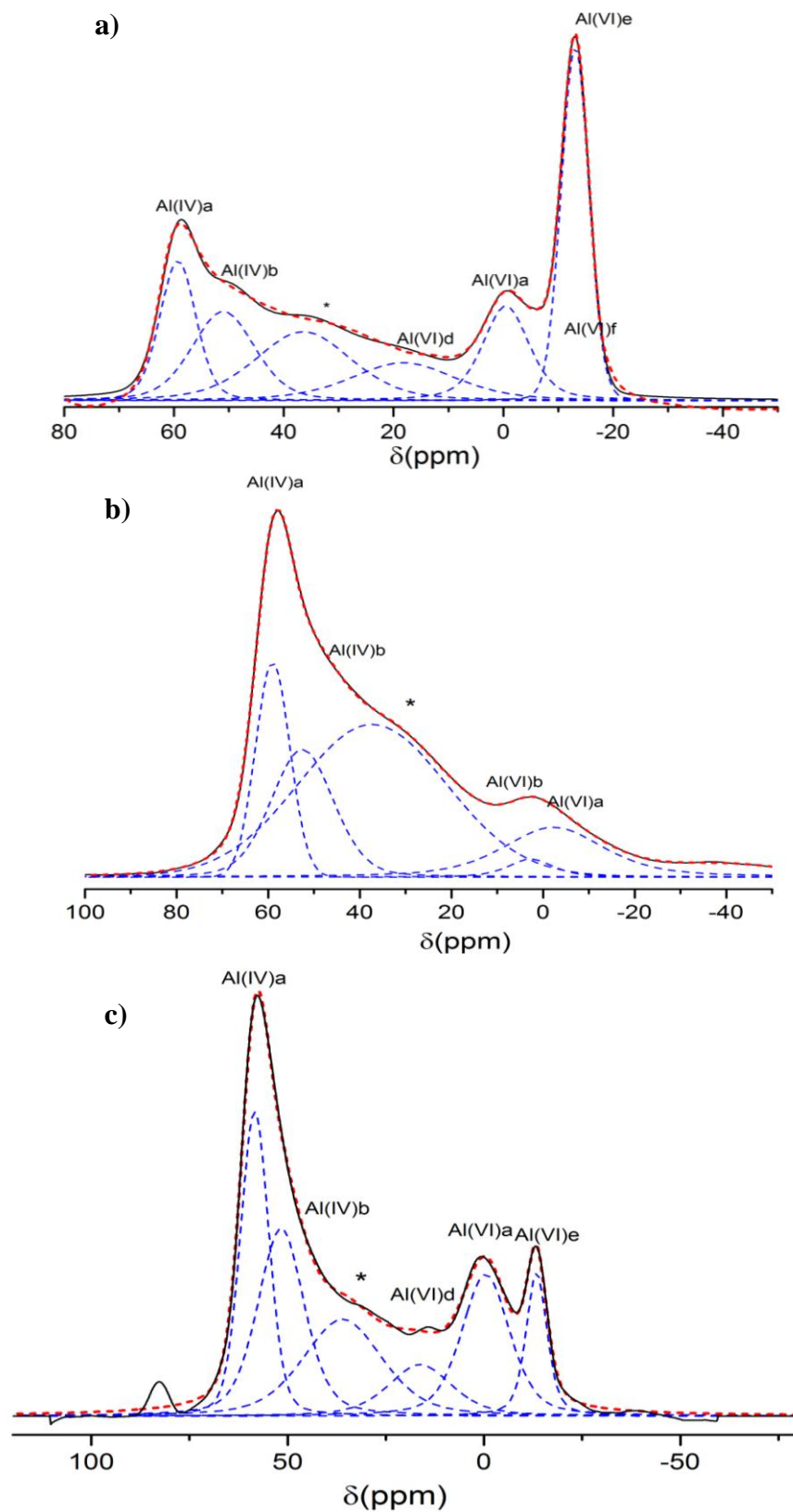
La figura 3.7c presenta el espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de la muestra de zeolita HY con impregnación de metales Ni y Mo. En el espectro se distinguen tres tipos diferentes de aluminio coordinado octaédricamente: la señal Al (VI)e asignada anteriormente a especies cristalinas  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , la señal correspondiente a la especie extra-red  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  en forma hidratada Al (VI)d y la señal Al(VI)b que pertenece a especies de aluminio extra-red.





**Figura 3. 7** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de las muestras a) HY/Ni y b) HY/Mo c) HY/NiMo

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 3. 8** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  de las muestras a) HY/Mo, b) HY/Ni y c) HY/NiMo

**Tabla 3. 8**

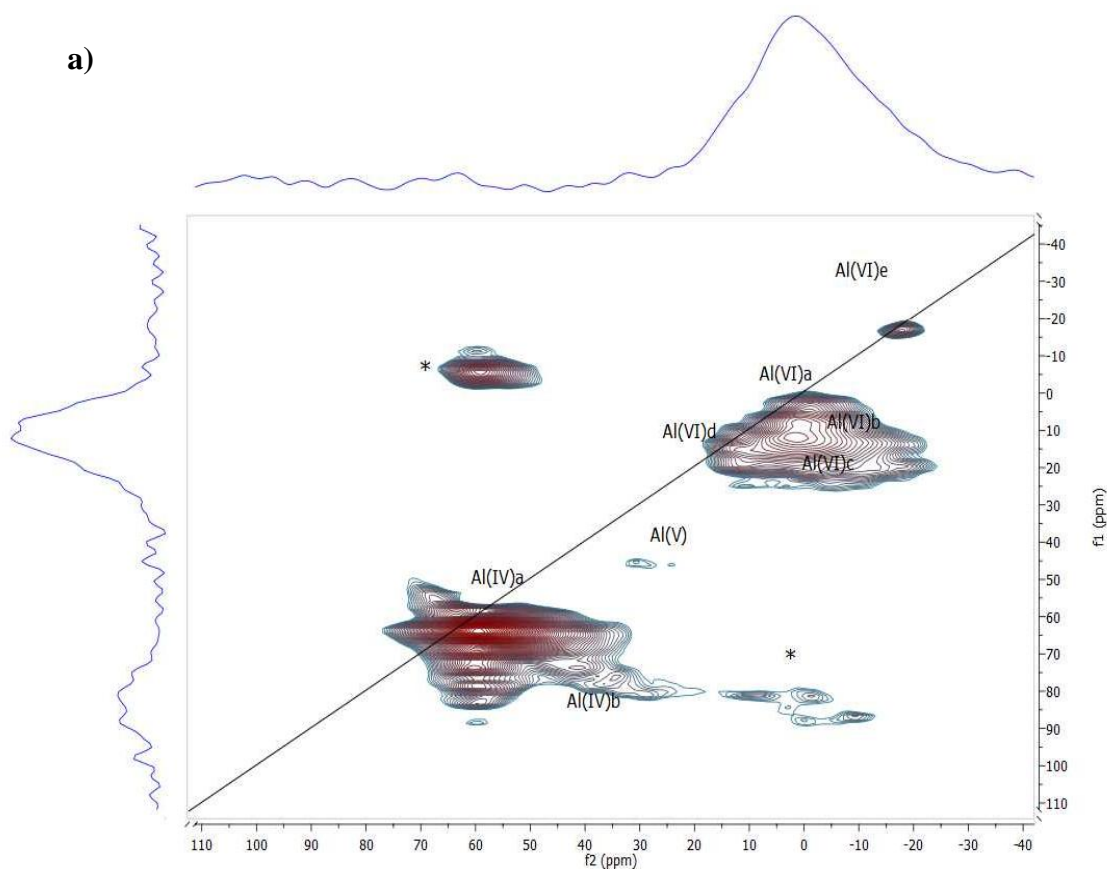
Parámetros obtenidos mediante simulación y deconvolución de las diferentes especies de Aluminio en las muestras impregnadas con Ni y Mo mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  y RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ

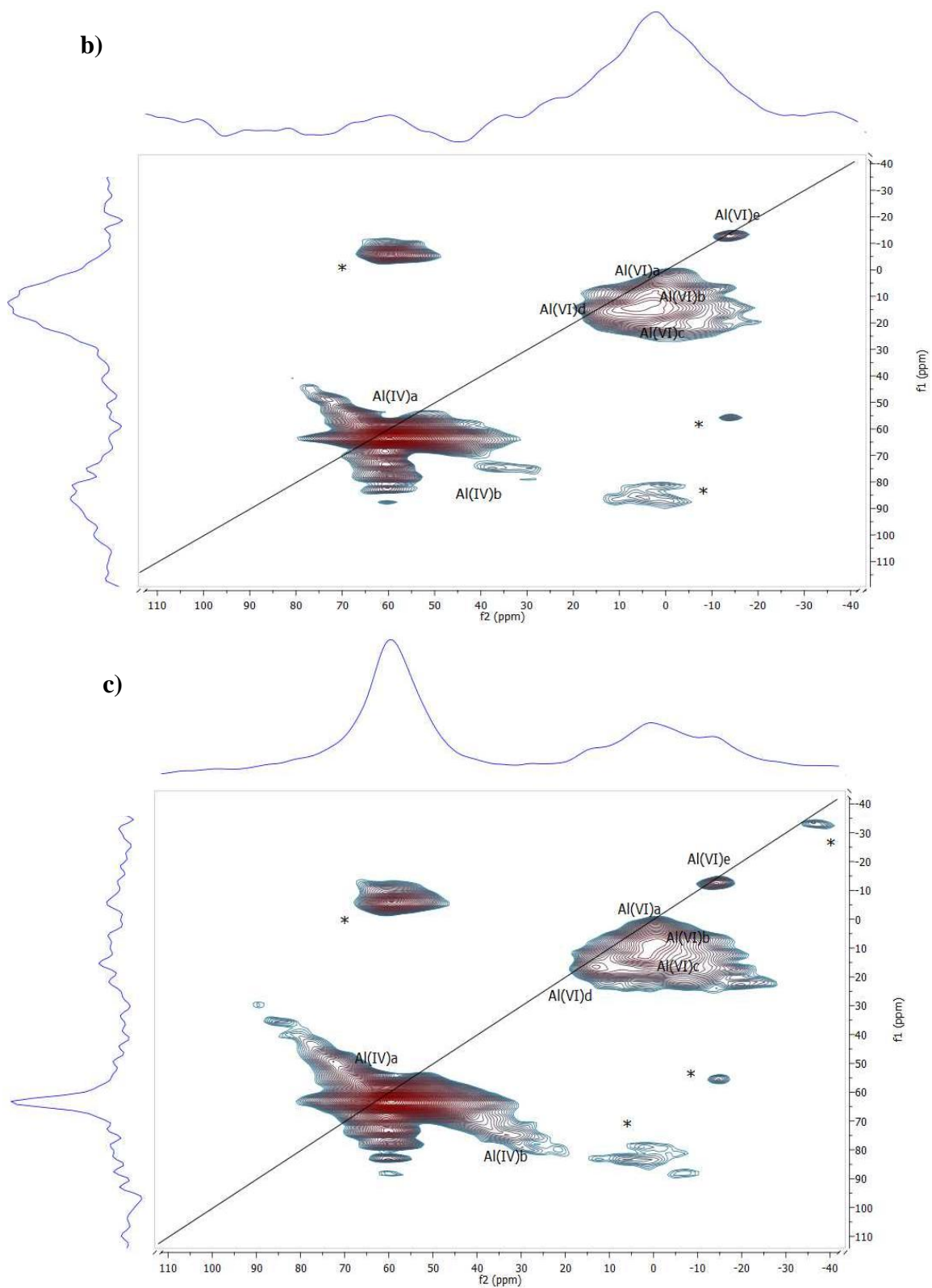
Especie	Parámetro	HY	HY /Ni	HY /Mo	HY/ NiMo	Especie	Parámetro	HY /Mo	HY/ NiMo		
Al(IV)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	61.8	62.5	62.7	62.5	Al(VI)d	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	14.2	14.3		
	CQ(MHz)	2.0	2.0	1.9	1.9		Al(VI)e	CQ(MHz)	2.7	2.5	
	$\eta$	0.5	0.5	0.5	0.5			Al(VI)f	$\eta$	0.2	0.2
	%	32.8	15.9	13.6	17.5				$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	-14.0	-13.8
Al(IV)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	61.2	61.2	61.6	61.2	Al(VI)e		CQ(MHz)	1.3	1.0	
	CQ(MHz)	6.5	6.9	6.7	6.4		Al(VI)f	$\eta$	0.6	0.6	
	$\eta$	0.1	0.1	0.1	0.1			Al(VI)f	%	24.9	8.2
	%	28.2	18.5	15.5	19.0				$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	-9.0	ND
Al(VI)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	1.2	3.9	1.9	4.5	Al(VI)f		CQ(MHz)	2.4	ND	
	CQ(MHz)	1.8	2.5	2.3	2.5		Al(VI)f	$\eta$	0.5	ND	
	$\eta$	0.1	0.1	0.1	0.1			Al(VI)f	%	2.7	ND
	%	13.0	13.3	13.0	15.7						
Al(VI)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	3.2	3.9			Al(VI)f		CQ(MHz)	2.4	ND	
	CQ(MHz)	2.0	2.3	ND	ND		Al(VI)f	$\eta$	0.5	ND	
	$\eta$	0.6	0.6	ND	ND			Al(VI)f	%	2.7	ND
	%	2.6	2.1	ND	ND						

**II. Zeolita USY.** Los espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ para las muestras USY se presentan en la figura 3.8. Para todas las muestras se distinguen los dos tipos de aluminio tetraédrico descritos anteriormente para la zeolita HY. En la coordinación octaédrica se observan cinco tipos de aluminio identificados como Al(VI)a, Al(VI)b, Al(VI)c Al(VI)d y Al(VI)e, los cuales pertenecen a especies extra-red, especies de aluminio en la superficie externa de la zeolita, aluminio en una fase de sílice-alumina amorfa, a la forma hidratada de las especies cristalinas  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  y especies  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , respectivamente. RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ reveló que la señal Al(V) presente en las muestras de zeolita USY disminuye y desaparece para las muestras USY-EDTA y USY-HCl. Zhang y col (W. P. Zhang et al., 1999) en su investigación sobre la interacción de Molibdeno sobre zeolitas encuentra que al disminuir la señal para los aluminos tetraédricos aumenta la señal para los aluminos

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

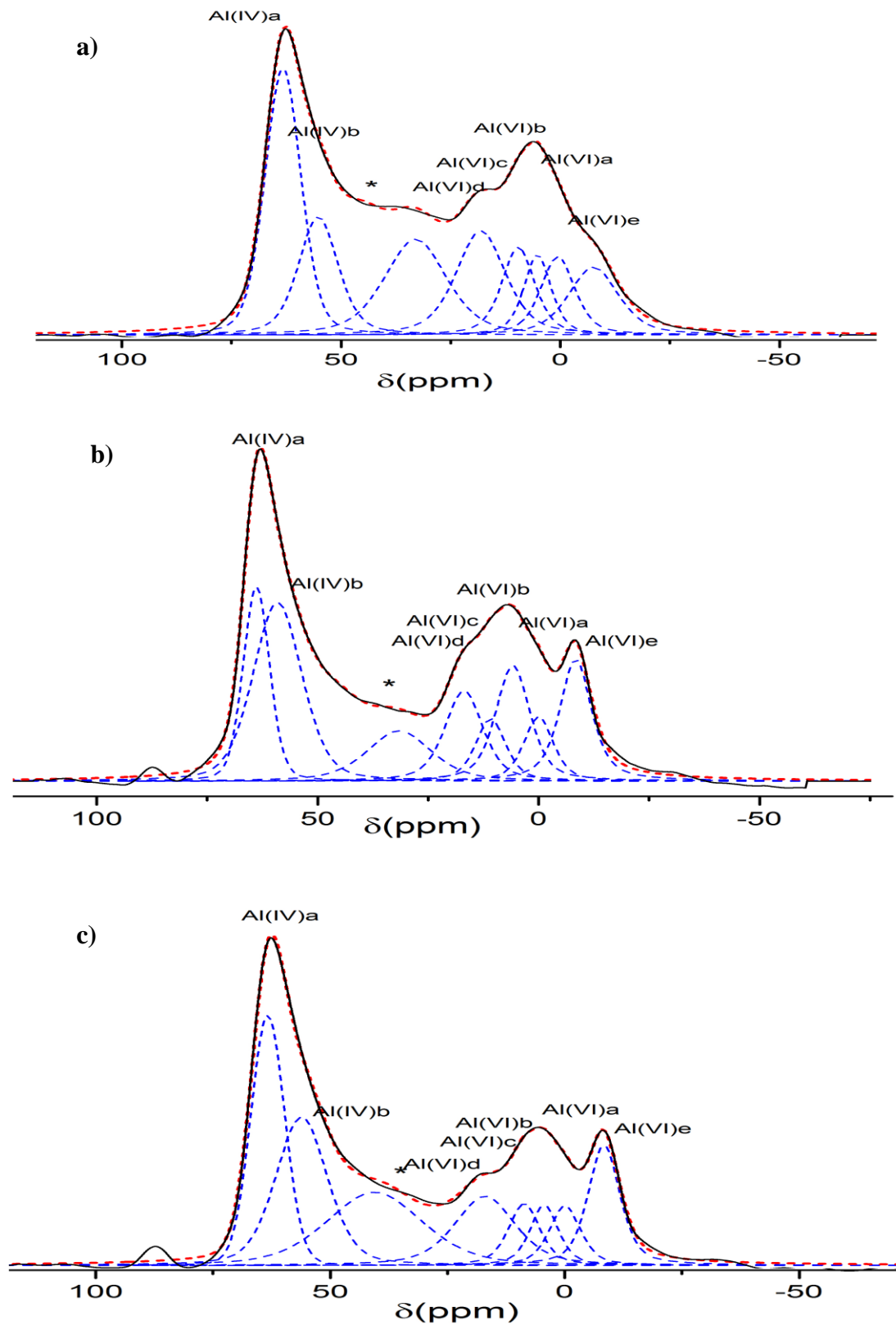
penta-coordinados. Este resultado es opuesto a lo sucedido en las muestras de zeolita USY, por lo que se asume que las especies de aluminio penta-coordinado pasan a una coordinación octaédrica o forman parte de las especies Aluminio/Molibdeno. La tabla 3.9 presenta los desplazamientos químicos isotrópicos, los parámetros cuadrupolares y la intensidad relativa para cada especie de aluminio presente en las muestras de zeolitas. El análisis cuantitativo de aluminio por RMN  $^{29}\text{Si}$  y DRX se muestran en las Tablas 3.2 y 3.5, las dos técnicas reportaron una disminución en la cantidad de Al tetraédricos de la estructura de las zeolitas, estos hechos revelan que las especies de Ni y Mo interactúan con los átomos de aluminio de la estructura ocasionando desaluminación.





**Figura 3. 9** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ de las muestras a) USY/NiMo b) USY-EDTA/NiMo y c) USY-HCl/NiMo.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura3. 10** Espectros RMN  $^{27}\text{Al}$  de las muestras a) USY/NiMo b) USY-EDTA/NiMo y c) USY-HCl/NiMo

**Tabla 3.9**

Parámetros obtenidos mediante simulación y deconvolución de las diferentes especies de Aluminio en las muestras impregnadas con Ni y Mo mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  y RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ

Especie	Parámetro	USY/NiMo	USY-EDTA/NiMo	USY-HCl/NiMo
Al(IV)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	62.5	62.0	62.1
	CQ(MHz)	2.1	2.0	1.8
	$\eta$	0.5	0.5	0.5
	%	21.9	22.9	20.7
Al(IV)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	61.6	60.9	59.4
	CQ(MHz)	6.6	6.2	6.6
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	%	20.4	13.1	11.4
Al(V)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	36.6	ND	ND
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	CQ(MHz)	3.5	ND	ND
	%	14.8	ND	ND
Al(VI)a	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	2.1	2.2	2.0
	CQ(MHz)	2.0	1.9	1.9
	$\eta$	0.1	0.1	0.1
	%	5.5	5.3	5.0
Al(VI)b	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	5.4	5.5	5.4
	CQ(MHz)	2.9	2.5	3.0
	$\eta$	0.6	0.6	0.6
	%	11.3	9.7	5.4
Al(VI)c	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	8.3	9.0	8.7
	CQ(MHz)	3.2	3.1	3.2
	$\eta$	0.2	0.2	0.2
	%	6.7	7.4	7.6
Al(VI)d	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	14.3	14.1	14.8
	CQ(MHz)	1.3	1.9	1.8
	$\eta$	0.2	0.2	0.2
	%	12.9	9.5	9.0
Al(VI)e	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	-13.9	-12.9	-12.7
	CQ(MHz)	0.4	1.2	1.5
	$\eta$	0.6	0.6	0.6
	%	6.5	11.3	11.2

**3.3.4 RMN  $^1\text{H}$ .** Los espectros RMN  $^1\text{H}$  de las zeolitas HY, USY, USY-EDTA y USY-HCl con carga de especies de Ni y Mo se muestra en la figura 3.11. Los espectros no presentan señales tan definidas como para las muestras de zeolita sin carga de metales (sección 2.5.7) debido a la presencia de núcleos paramagnéticos en las muestras.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

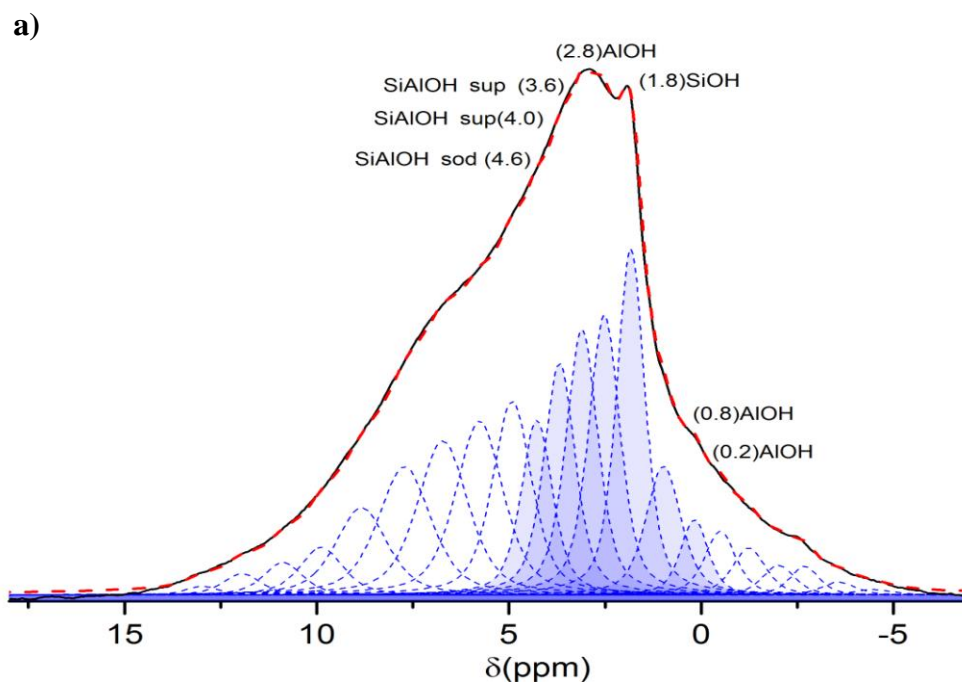
Basándonos en las señales de RMN  $^1\text{H}$  encontradas para HY y USY sin carga de Ni y Mo se realizó una deconvolución a los espectros con el fin de cuantificar los diferentes grupos hidroxilos. Las señales entre 0 y 1 ppm son atribuidas a hidróxidos de aluminio en las grandes cavidades de la zeolita o en la superficie externa y es conocido que poseen un carácter poco ácido. La presencia de una nueva señal en este rango (0.2 ppm) se da para todas las muestras de zeolita Y indicando la formación de ácidos de Lewis bajo un proceso de desaluminación. Para los grupos silanoles se observan dos señales a  $\delta_{1\text{H}} = 1.8$  ppm y  $\delta_{1\text{H}} = 2.0$  ppm. Los sitios ácidos de Brönsted en la supercavidad se distinguen en  $\delta_{1\text{H}} = 3.6$  ppm para la zeolita HY/NiMo (figura 3.11a) y a  $\delta_{1\text{H}} = 3.8$  ppm para las zeolitas de USY/NiMo (figura 3.11b-d). Distinguir entre sitios ácidos a  $\delta_{1\text{H}} = 4.1$  ppm y  $\delta_{1\text{H}} = 4.6$  ppm se hace difícil dado que aparecen casi como una sola señal. Una amplia señal en el rango de 5 a 7 ppm está presente en todas las muestras de zeolitas y se asignan tentativamente a las especies de metales Ni y Mo formadas en el proceso de impregnación, especies tales como  $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]_n(\text{MoO}_4)$ ,  $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  y  $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ . (Jiang et al., 2011)

Mediante la evaluación cuantitativa de las intensidades de las señales obtenidas por RMN  $^1\text{H}$ , se determinó la cantidad de grupos OH presentes en las muestras (tabla 3.10). La zeolita HY presenta una disminución del 46.5% de los sitios ácidos de Brönsted, un 29.8% de las especies AlOH y un 10.5% en los grupos silanoles, evidenciándose que en este tipo de zeolita los ácidos de Brönsted son los más afectados cuando se realizan procesos de impregnación con metales. Para la zeolita USY se presentó una pérdida mayoritaria de las especies AlOH (60.7%), seguido de la pérdida de un 37.6% de ácidos de Brönsted y 2.63% de especies SiOH. USY-EDTA presentó una reducción del 53.5%

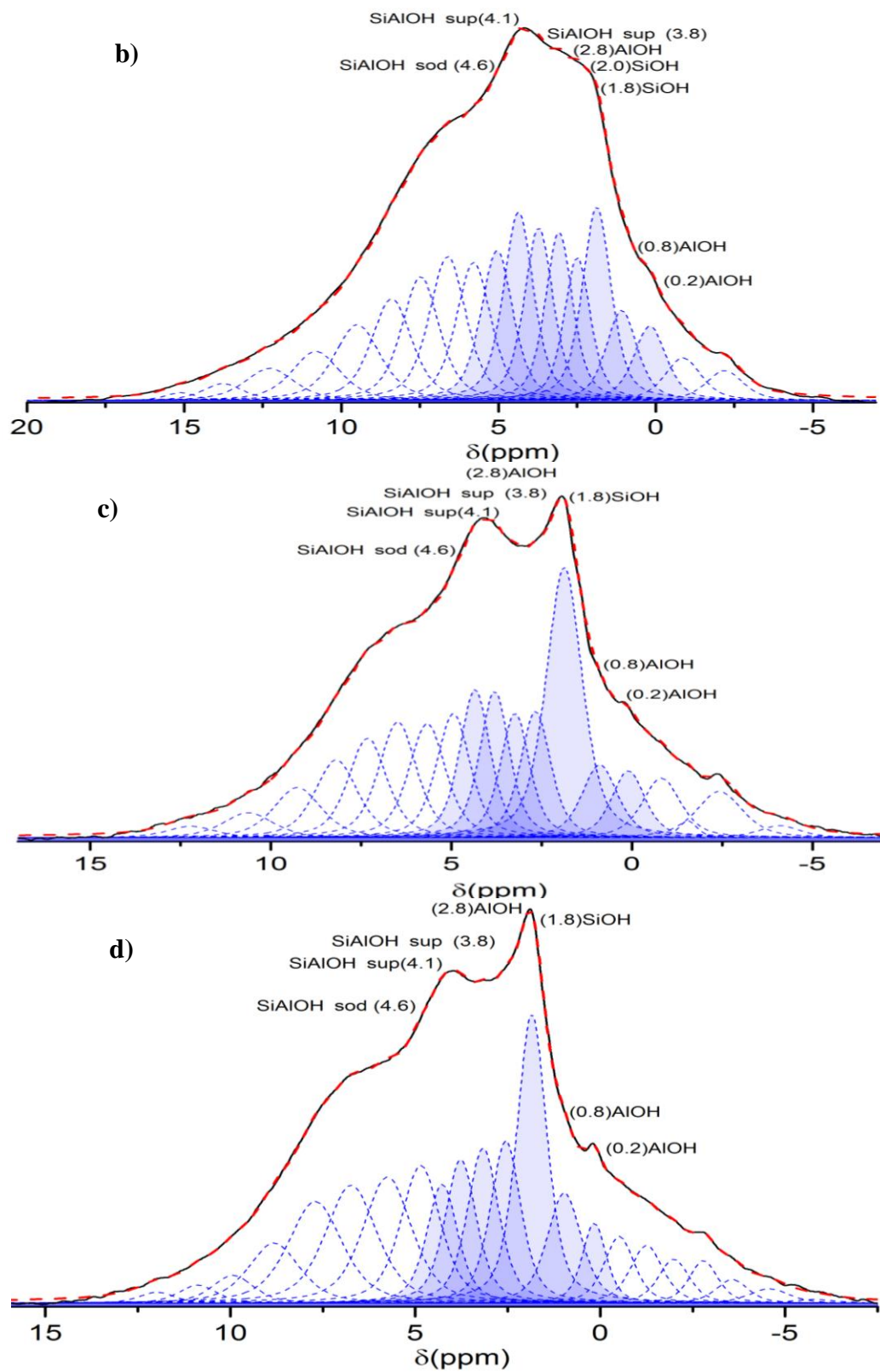
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

de grupos silanoles, 64.5% de especies AlOH y 35.2% de ácidos de Brönsted, mientras que en USY-HCl la reducción de grupos silanoles fue del 36.4%, 42.33% en AlOH y un 42.07% para los sitios ácidos de Brönsted. En resumen, la impregnación a zeolitas Y con especies de metales de Ni y Mo ocasiona la disminución de los grupos ácidos de Brönsted y Lewis.

Se concluye que la preparación de catalizadores zeolita/NiMo reduce la concentración de todos los grupos OH presentes en las muestras. Los sitios ácidos pueden actuar como poderosas trampas de especies de Mo/Ni y si la interacción con átomos de aluminio de la estructura es fuerte puede ocurrir la extracción de Al desde la red de la zeolita, estos resultados se apoyan en los resultados obtenidos empleando RMN  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ .



## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



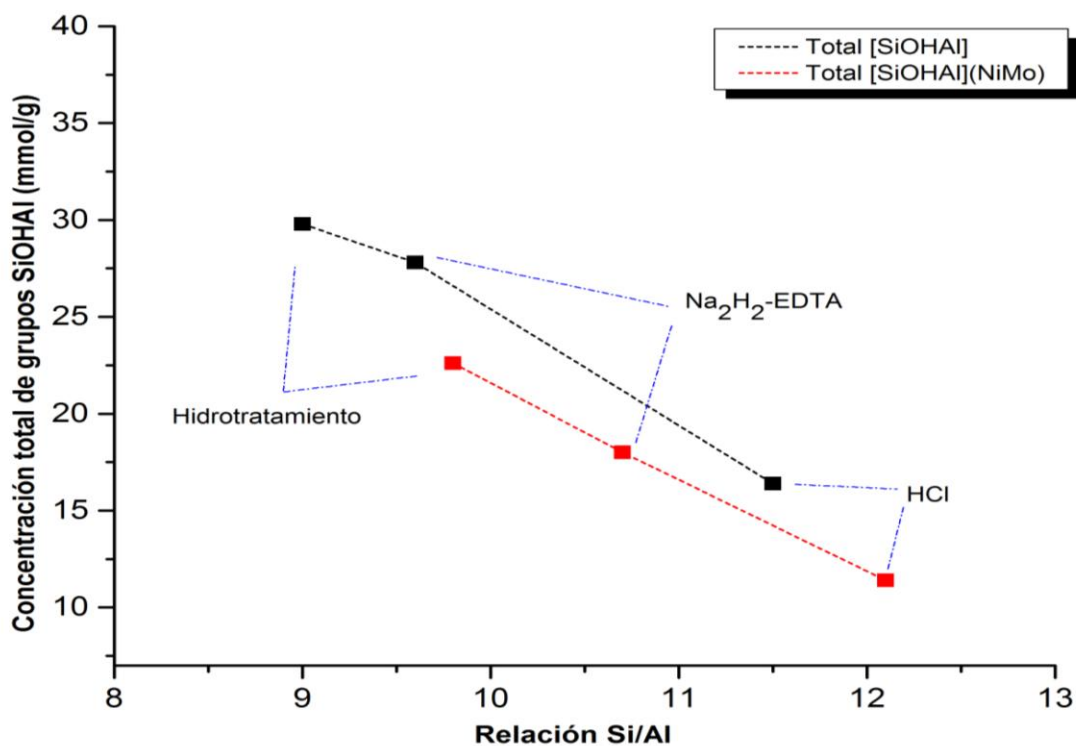
**Figura 3. 11** espectros  $^1\text{H}$  MAS RMN de las muestras HY(a) USY (b), USY-EDTA(c) y USY-HCl con carga de especies de Ni y Mo

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

**Tabla 3. 10**

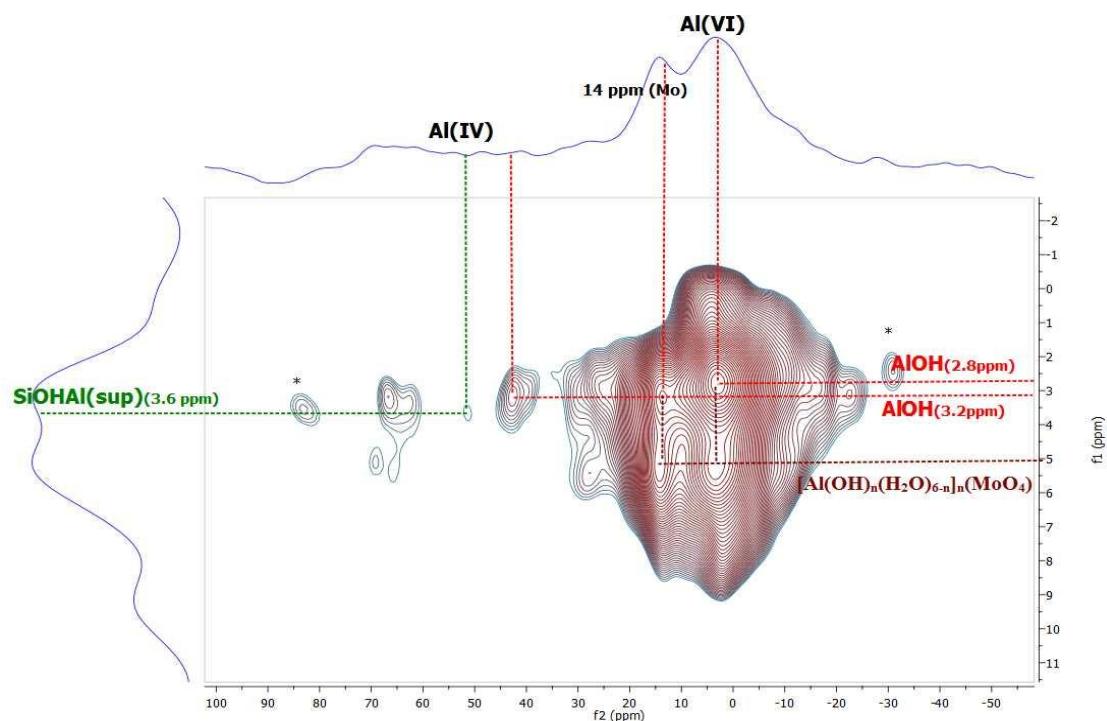
Cuantificación de grupos OH en las muestras de zeolita.

Especie	Concentración especies OH (mmol/g)(10 <sup>-2</sup> )								
	Muestra	HY /NiMo	HY	USY /NiMo	USY	USY-EDTA /NiMo	USY-EDTA	USY-HCl /NiMo	USY-HCl
AlOH (0.8 ppm)		3.0	0.11	3.3	1.6	2.4	6.27	2.6	1.2
SiOH (1.4 ppm)		ND	0.17	ND	1.7	ND	1.8	ND	0.2
SiOH (1.8 ppm)		7.8	8.56	6.6	9.7	9.0	25.1	6.3	20.4
SiOH (2.0 ppm)		ND	ND	4.5	9.7	3.5	25.1	6.8	12.5
SiOH (2.2 ppm)		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.7
AlOH (2.8 ppm)		12.3	26.1	11.8	19.5	8.1	15.5	5.6	8.4
AlOH (3.3 ppm)		ND	ND	ND	17.3	ND	7.8	ND	5.4
AlOH (3.8 ppm)		15.0	18.4	6.1	8.3	5.9	7.7	2.4	4.7
SiOHAl(4.1ppm)		ND	14.4	6.8	12.1	6.2	11.1	3.8	6.5
SiOHAl(4.6ppm)		15.6	24.5	5.7	9.4	5.9	8.9	3.3	5.2
<b>Total SiOHAl</b>		<b>30.6</b>	<b>57.2</b>	<b>18.6</b>	<b>29.8</b>	<b>18.0</b>	<b>27.8</b>	<b>9.5</b>	<b>16.4</b>
<b>Total Al-OH</b>		<b>18.4</b>	<b>26.2</b>	<b>15.1</b>	<b>38.4</b>	<b>10.5</b>	<b>29.6</b>	<b>8.2</b>	<b>15.0</b>
<b>Total Si-OH</b>		<b>7.8</b>	<b>8.72</b>	<b>11.1</b>	<b>11.4</b>	<b>12.5</b>	<b>26.9</b>	<b>13.1</b>	<b>20.6</b>

**Figura3. 12** Concentración total de los grupos SiOHAl en las muestras de zeolita sin y con especies de Ni y Mo en función de la relación Si/Al

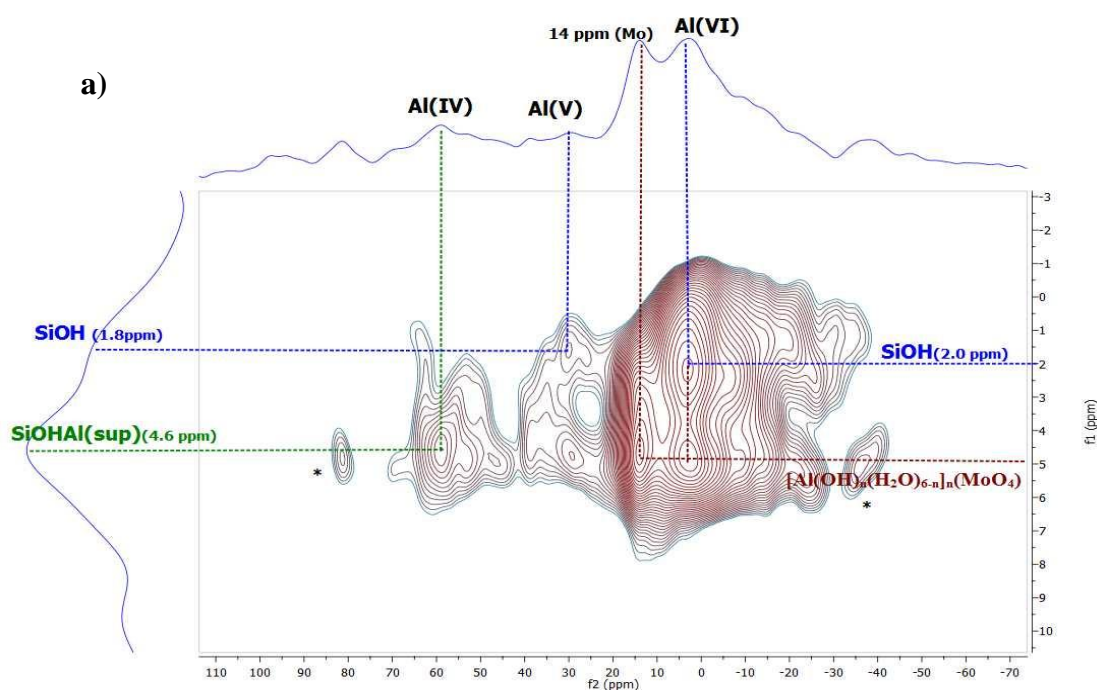
### 3.3.5 RMN $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ HETCOR

**I. Zeolita HY.** Información acerca de la conectividad entre núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  se obtuvo empleando experimentos de correlación heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR de las muestras de zeolita en forma hidratada. La figura 3.13 muestra el espectro de la zeolita HY en la cual se exhiben dos correlaciones con aluminio tetraédrico, la primera con  $\delta_{1\text{H}}=3.6$  ppm adscrita a la coordinación  $\text{SiOHAl}^{\text{IV}}$  en la supercavidad y la segunda con  $\delta_{1\text{H}}=3.2$  ppm, señal asignada a sitios ácidos de Lewis extra-red presentes en las cavidades de la zeolita. Lo anterior indica que se da la formación de nuevas especies de aluminio tetraédrico no estructural después de la impregnación con metales. Para las especies de aluminio octaédrico se exhiben una correlación a  $\delta_{1\text{H}}=2.8$  ppm y  $\delta_{1\text{H}}=5.1$  ppm, ésta indica la presencia de ácidos de Lewis en aluminio octaédrico extra-red. La correlación encontrada entre Al (VI) y  $\delta_{1\text{H}}=5.1$  ppm se asocia a especies  $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]_n(\text{MoO}_4)$  presentes en el material.

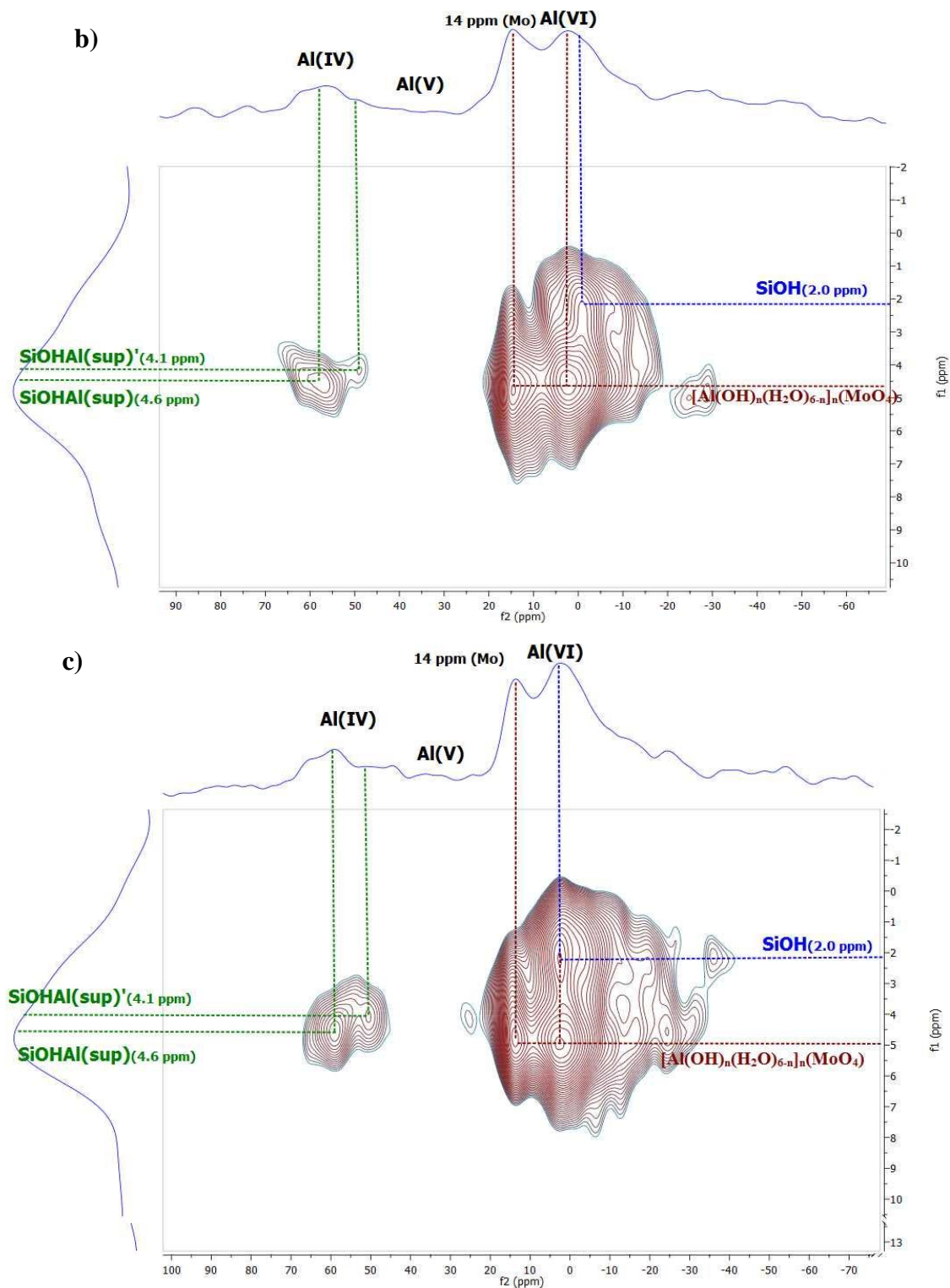


**Figura3. 13** Espectro de RMN  $^{27}\text{Al}$   $\{^1\text{H}\}$  HETCOR de la zeolita HY /NiMo

**II. Zeolita USY.** Los espectros para las muestras de zeolita USY, USY-EDTA y USY-HCl con impregnación de metales Ni y Mo (figuras 3.14), revelan una correlación entre aluminio tetraédrico y la señal  $\delta_{1H}=4.6$  ppm, asignada a los sitios ácidos de Brönsted de la sodalita. La correlación dada en Al (IV) y  $\delta_{1H}= 4.1$  ppm muestra la presencia de los sitios ácidos de Brönsted en la supercavidad de la zeolita. En el espectro de la muestra USY (figura 3.14a) se observa una débil correlación en los aluminios penta-coordinados con la señal  $\delta_{1H}= 1.8$  ppm atribuida en el capítulo anterior a los grupos OH de una especie de sílice-alúmina amorfa no estructural. Esta correlación está ausente de las muestras USY-EDTA y USY-HCl lo que revela que la impregnación de especies de Ni y Mo reaccionan con los silanoles y grupos AlOH extra-red de esta fase de sílice-alúmina. Para los aluminios octaédricos tres correlaciones son observadas, una dada con especies silanoles en  $\delta_{1H}= 2.0$  ppm indicando la existencia de especies de sílice-alúmina amorfa con aluminio octaédrico y dos con  $\delta_{1H}= 5.0$  ppm asignada a las moléculas de agua en las especies  $[Al(OH)_n(H_2O)_{6-n}]_n(MoO_4)$ .



## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 3.** 14 Espectro de RMN  $^{27}\text{Al} \{^1\text{H}\}$  HETCOR de la zeolita USY (a) USY-EDTA (b) y USY-HCl (c) con impregnación de especies de Ni y Mo.

### 3.4 Conclusiones Capítulo 3

FRX, DRX y RMN  $^{29}\text{Si}$  permiten cuantificar los átomos de aluminio dentro y fuera de la red de la zeolita. Los resultados indicaron una disminución de los átomos de aluminio estructural con la impregnación de las especies de Ni y Mo, así mismo un aumento en la relación silicio-aluminio, con lo cual se reconoció una desaluminación de la zeolita posterior al proceso de impregnación de los metales.

Los resultados obtenidos mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de zeolita Y cargadas con especies de Mo muestran que la introducción de las especies de molibdeno lleva a la extracción de aluminio de la red de la zeolita produciendo una nueva fase cristalina  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ , la cual pudo corroborarse mediante DRX. La creación de esta fase lleva a una disminución de los sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita.

RMN  $^{27}\text{Al}$  MQ permitió distinguir cinco especies de aluminio, tres octaédricas y dos tetraédricas para la muestra HY/NiMo. Las muestras de zeolita USY exhiben ocho señales para las especies de aluminio, cinco octaédricas, dos tetraédricas y una señal para los aluminios penta-coordinados.

Mediante espectros de RMN  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  LG HETCOR se identificó una correlación para la señal  $\delta_{27\text{Al}} \approx 14$  ppm presente sólo en muestras con carga de molibdeno con una señal a  $\delta_{\text{H}}^1 \approx 5.0$  ppm, la cual corrobora que la señal a 14ppm en 1D RMN pertenece a la especie  $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]_n(\text{MoO}_4)$ .

#### 4. **Capítulo 4: Caracterización de la fuerza ácida de grupos hidroxilo en las muestras de zeolita mediante RMN $^1\text{H}$ empleando acetonitrilo como molécula sonda**

##### 4.1 **Introducción**

Sitios superficiales actuando como donadores de protones o aceptores de electrones son capaces de adsorber moléculas y causar el fenómeno de catálisis ácida. En zeolitas intercambiadas con hidrógeno, los grupos puente hidroxilo y las especies de aluminio extra-red representan complejos sitios ácidos. Amplia investigación de zeolitas mediante RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  ha sido aplicada exitosamente para conocer la estructura y los defectos de red en zeolitas, así como también RMN  $^1\text{H}$  cuyos espectros contienen información cuantitativa acerca de la acidez y los extensos grupos OH. Dado que la intensidad de la señal es directamente proporcional a la concentración del correspondiente núcleo, RMN es una buena herramienta para caracterizar los productos de los diferentes procesos para preparar zeolitas y tratarlas bajo condiciones hidrotérmicas.

Una comparación más cuantitativa de la fuerza ácida de los grupos hidroxilo es posible mediante el uso de una molécula sonda débilmente básica como acetonitrilo. La interacción entre el acetonitrilo y los grupos hidroxilo, conduce a un desplazamiento químico en RMN  $^1\text{H}$  a campo bajo causado por la formación de enlaces de hidrógeno. Se plantea que el denominado desplazamiento químico inducido  $\Delta\delta_{\text{H}}$  refleja la fuerza de la acidez de los grupos OH. (Jiri Cejka et al., 2010)

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

En zeolitas, los sitios con diferente fuerza ácida, pueden ser un reflejo de la topología de aluminio, es decir, el número de Al vecinos próximos NNN (por sus siglas en inglés next-nearest neighbors) o átomos de Al más distantes. En las zeolitas, un átomo de Al no puede conectarse directamente a otro átomo de Al a través del oxígeno, por lo que los sitios tetraédricos vecinos más cercanos son todos de silicio. Normalmente se supone que las moléculas adsorbidas están localizadas y cada una ocupa un solo sitio de adsorción. Además, sólo se consideran las interacciones laterales de los pares NNN. En consecuencia, se pueden observar sitios de Brönsted de diferente intensidad. Estos sitios ácidos de Brönsted pueden ser especies de Si - OH - Al que tienen números diferentes de tetraedros centrados en Al NNN o Al tetraédrico. En la literatura, se proporciona evidencia de que los átomos de estructura de Al aislados (que no tienen vecinos próximos de Al más cercanos) tienen la mayor fuerza y que, a medida que aumenta el número de átomos de Al próximos, es probable que la fuerza ácida disminuya. (Huang et al., 2008)

Aparte de la simple unión de hidrógeno, se han identificado tres modos principales de adsorción de moléculas básicas mediante calorimetría de adsorción: adsorción en grupos de silanol de superficie, adsorción sobre cationes, en sitios ácidos que están asociados con protones que ocupan posiciones catiónicas no estructurales, y en especies no estructurales que contienen Al que no son de naturaleza catiónica, por ejemplo, especies oxídicas.

Acetonitrilo es una molécula interesante para probar los sitios ácidos en zeolitas, ya que al ser una base débil no se abstraen los protones y se pueden observar grupos hidroxilos reales. Aunque normalmente se considera que es una base débil, en realidad tiene una afinidad de protones

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

moderadamente alta ( $798 \text{ kJmol}^{-1}$ , en comparación con  $857 \text{ kJmol}^{-1}$  para amoníaco y  $773 \text{ kJmol}^{-1}$  para metanol). A diferencia de las bases más fuertes amoníaco y piridina, que están completamente protonadas por sitios ácidos de Brönsted, el acetonitrilo forma fuertes enlaces de hidrógeno con la red de zeolita proporcionando una señal a campo bajo que representa la fuerza acida de los grupos OH.

Con el fin de tener una medida de la fuerza acida de los sitios ácidos encontrados en las muestras de zeolita, se llevó a cabo la adsorción de Acetonitrilo deuterado sobre el material y se realizó una caracterización de éste mediante RMN  $^1\text{H}$ . Posteriormente, el material resultante zeolita+ $\text{CD}_3\text{CN}$  se sometió a diferentes temperaturas para tratar de determinar el efecto de altas temperaturas sobre la interacción sitio ácido y  $\text{CD}_3\text{CN}$ , espectros RMN  $^1\text{H}$  se emplearon para la caracterización del material.

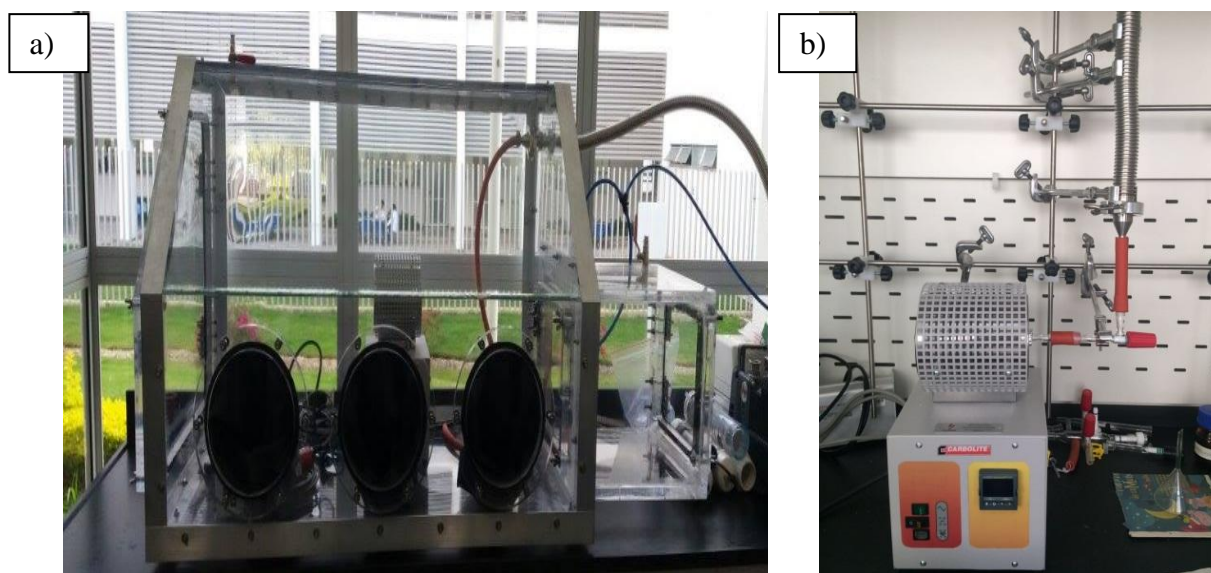
### 4.2 Parte experimental

La adsorción de acetonitrilo para medir la fuerza ácida de las muestras, se llevó a cabo dentro de una cámara de atmósfera inerte (Figura 4.1-a), en donde se instaló el sistema de calentamiento y vacío (Figura 4.1-b). Mediante la inyección controlada de nitrógeno, se generó una atmósfera de gran pureza y las muestras de zeolita fueron deshidratadas disponiendo aproximadamente 200 mg de sólido en ampollas de vidrio (Figura 3.5-2). Se empleó una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $200^\circ\text{C}$  bajo vacío y manteniendo esta temperatura durante 4 horas. Una vez terminado el proceso de deshidratación, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente sin retirar el sistema de vacío. Posteriormente se agregó el acetonitrilo deuterado (Sigma Aldrich 99%) sobre la ampolla evitando el contacto con la muestra. Con el sistema de vacío

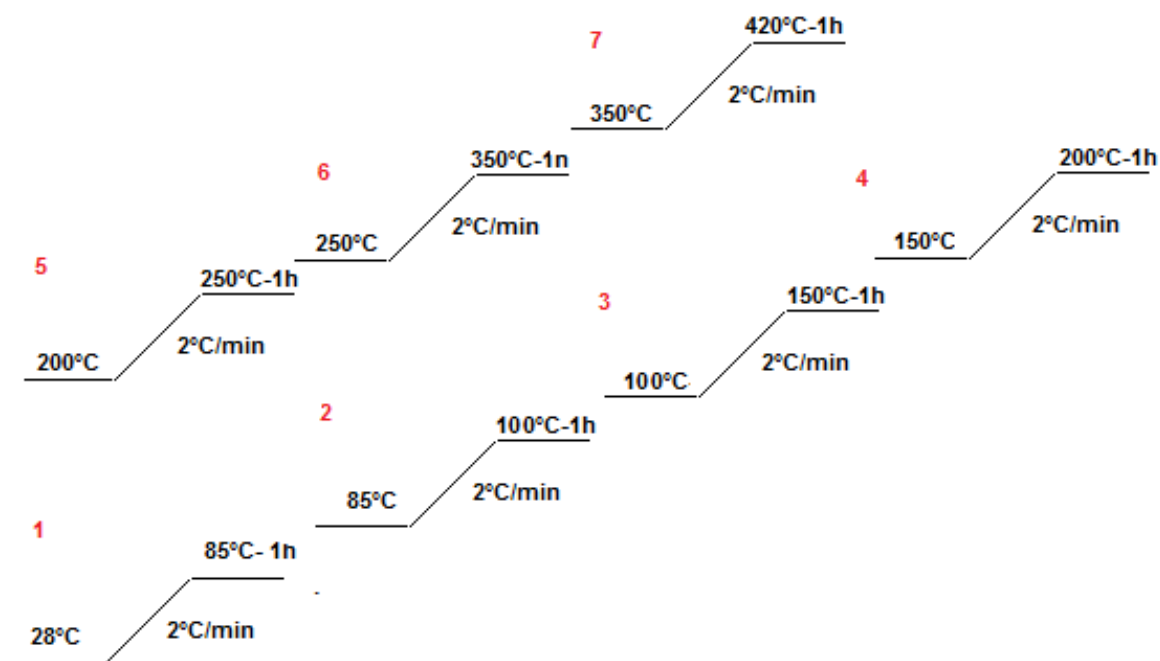
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

desconectado, la muestra se llevó a 85°C con una rampa de 2°C/min durante 1h. Activando de nuevo el sistema de vacío se dejó el calentamiento mediante 1h más para retirar moléculas de acetonitrilo fisisorbidas. Las muestras fueron empacadas en rotores dentro de la cámara de atmosfera inerte.

Para la preparación del solido zeolita+CD<sub>3</sub>CN que se sometió a diferentes temperaturas, se tomó 1g de zeolita USY previamente deshidratadas y se agregó 3.2 equivalentes de CD<sub>3</sub>CN. Se realizó el procedimiento anterior descrito y la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente bajo vacío. La muestra se calentó mediante las rampas de calentamiento descritas en la figura 4.2 y se tomó aproximadamente 60 mg de muestra en cada rampa para ser empacada en rotores y posteriormente medida por RMN <sup>1</sup>H.



**Figura 4. 1** Cámara de atmosfera inerte(a) sistemas de calentamiento y vacío (b).

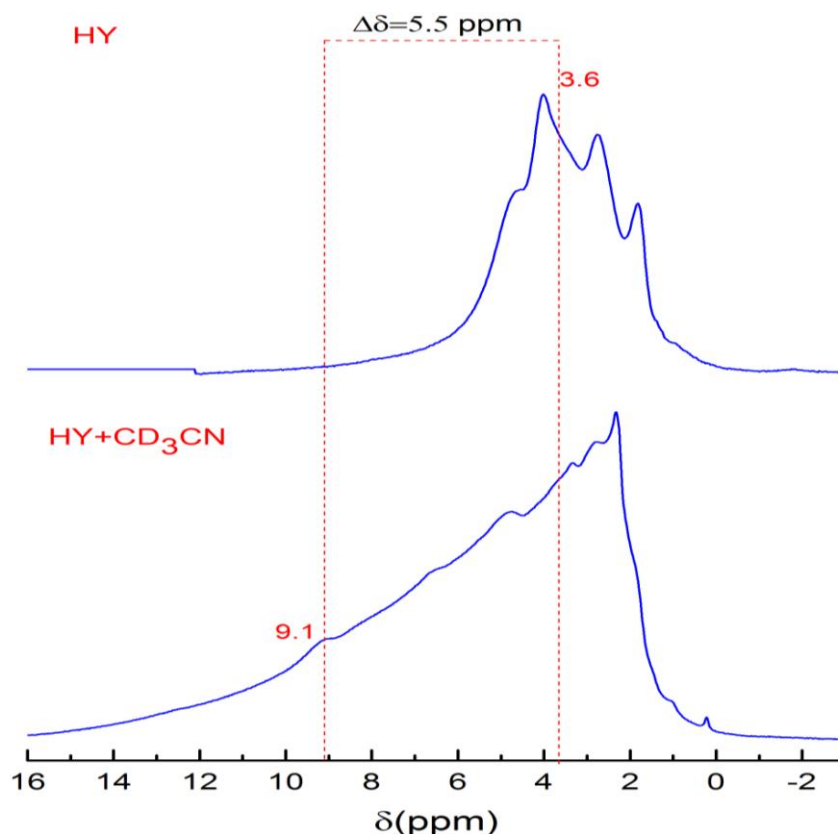


*Figura 4. 2* Representación de las rampas de calentamiento empleadas en la desorción de acetonitrilo.

### 4.3 Resultados y discusión

Para entender la función catalítica de las zeolitas ácidas es necesario considerar no solo el número de sitios ácidos sino también su fuerza ácida. Por esto, acetonitrilo deuterado fue introducido como una molécula sonda para caracterizar la fuerza ácida de los grupos OH formados en las zeolitas. El acetonitrilo es una base débil y sin embargo es eficiente para discriminar sitios ácidos con diferente fuerza ácida. Los sitios ácidos de Brønsted interaccionando con acetonitrilo mediante enlace de hidrógeno (Figura 4.4a) generan una nueva señal a campo bajo donde la diferencia de corrimientos ( $\Delta\delta_{1H}$ ) es utilizada como una medida de la fuerza ácida de los protones hidroxilo correspondientes. A mayor  $\Delta\delta_{1H}$ , mayor fuerza ácida.

**I. Zeolita HY.** El espectro RMN  $^1\text{H}$  obtenido después de la interacción de la zeolita HY con acetonitrilo se muestra en la figura 4.3. Las asignaciones de las señales en el espectro RMN  $^1\text{H}$  antes de la adsorción son las mismas presentadas en el espectro 2.21. Las señales de los grupos  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  a  $\delta_{\text{H}} = 3.7$  y  $4.0$  ppm decrecen bajo la adsorción de acetonitrilo deuterado y una señal cerca de 9 ppm se forma simultáneamente. Por analogía con estudios previos (Freude, Hunger, & Pfeifer, 1987; Huang et al., 2008; Zecchina, Spera, Spano, Rivetti, & Paze, 2000) el componente a  $\delta_{\text{H}} = 9.1$  ppm puede ser asignado a protones formando enlace de hidrogeno entre los sitios ácidos de Brönsted y el acetonitrilo (figura 4.4a). La señal a  $\delta_{\text{H}} = 4.6$  ppm permanece definida y disminuye levemente indicando poco acceso de las moléculas de acetonitrilo a la caja sodalita.



**Figura 4. 3** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zeolita HY deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 1.3 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

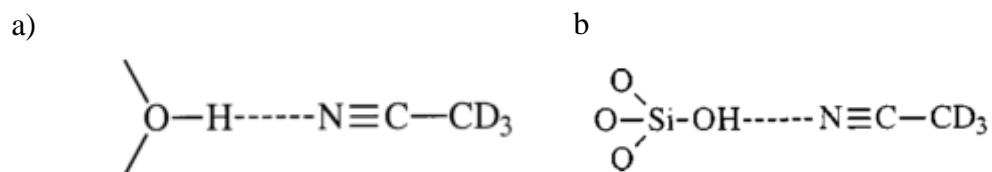
**II. Zeolita USY.** La figura 4.5 muestra el espectro para la zeolita USY con adsorción de acetonitrilo, la intensidad de la señal a  $\delta_{1H}=4.6$  ppm disminuye, lo que revela total accesibilidad de las moléculas de acetonitrilo en las cajas sodalita, es decir, la presencia de poros con un mayor tamaño. La señal que se presenta el enlace de hidrogeno formado entre los sitios ácidos de Brönsted y la molécula de acetonitrilo aparece a  $\delta_{1H}= 9.0$  ppm, revelando un corrimiento químico inducido  $\Delta\delta_{1H}=5.2$  ppm. Una señal presente a  $\delta_{1H}= 6.6$  ppm no está rotundamente identificada ya que puede tratarse de iones amonio residuales en la zeolita, como también de moléculas de agua enlazadas a sitios ácidos de Lewis.(Freude et al., 1987; L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamack, C. Doremieux-Morin, 1996)

La figura 4.6a muestra el espectro de RMN  $^1H$  para la zeolita USY-EDTA, en el cual se presentan tres señales a  $\delta_{1H}= 5.5$  ppm,  $\delta_{1H}= 6.6$  ppm y  $\delta_{1H}= 7.2$  ppm. Con base en diferentes estudios sobre zeolitas Y realizados por D. Freude y colaboradores(Freude et al., 1987) quienes reportan la existencia del enlace de hidrogeno entre las moléculas adsorbidas y los OH de los grupos silanoles, la señal encontrada a  $\delta_{1H}= 5.5$  ppm se asignan tentativamente a enlaces de hidrogeno formado entre los grupos silanoles a  $\delta_{1H}= 2.0$  ppm y el nitrógeno de la molécula sonda (figura 4.4b). Esta señal puede tratarse de un enlace de hidrogeno entre un pseudo puente silanol y el acetonitrilo, revelando así la existencia de los sitios ácidos de Brönsted creados entre especies silanoles y especies de aluminio extra-red. La señal hallada a  $\delta_{1H}= 7.2$  ppm pertenece a los hidrógenos de acetamida ( $CD_3CONH_2$ ) formada cuando hay presencia de agua en el material. (Reddy Marthala et al., 2007) En el espectro de la zeolita USY-EDTA las señales que indican

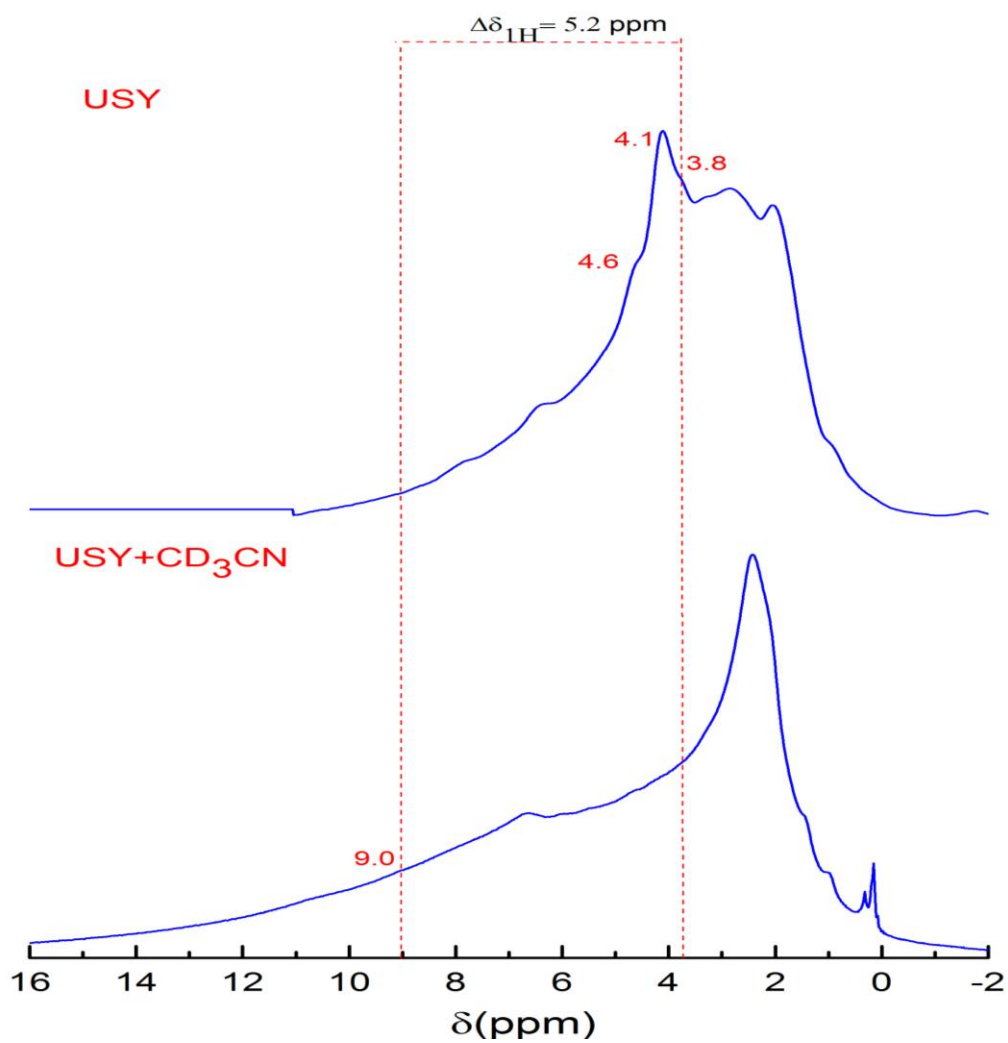
## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

adsorción en los ácidos de Brönsted de la supercavidad y de la sodalita no aparecen, la ausencia de señales a campo bajo en el espectro fue consecuencia de la formación de acetamida ( $\delta_{1H} = 7.2$  ppm) con moléculas de agua presentes. Por lo anterior se registra en la figura 4.6b el espectro de la muestra USY-EDTA con adsorción de 1.4 equivalentes de  $CD_3CN$ , en el que se observa la señal correspondiente del enlace hidrogeno-ácidos de Brönsted de la supercavidad. La muestra de zeolita USY-HCl presenta las mismas señales y el mismo corrimiento químico inducido  $\Delta\delta_{1H}$  de las señales encontradas en USY y USY-EDTA.

**III. Zeolita/NiMo.** Los espectros de las muestras HY/NiMo y USY/NiMo bajo adsorción de acetonitrilo se muestran en la figura 4.7. Los espectros no muestran una señal definida que represente la adsorción de acetonitrilo en los sitios ácidos de Brönsted, solo se logra una amplia señal entre 8.5 y 11 ppm. Aunque gran parte del acetonitrilo se convierte en acetamida dejando que una pequeña parte de la molécula se adsorba sobre los sitios ácidos, ésta señal ancha puede estar también relacionada a efectos de heterogeneidad causados por los diferentes valores en las señales asociadas o a efectos geométricos debido a la presencia de diferentes geometrías dinámicas de  $CD_3CN$ /sitio ácido. (Zecchina et al., 2000) Las muestras USY-EDTA/NiMo y USY-HCl/NiMo bajo adsorción de acetonitrilo presentan las mismas características que la muestra USY, por esto se puede presumir que la impregnación de zeolitas con metales Ni y Mo no ocasionan cambios significativos en la fuerza de los diferentes sitios ácidos presentes en el sólido.

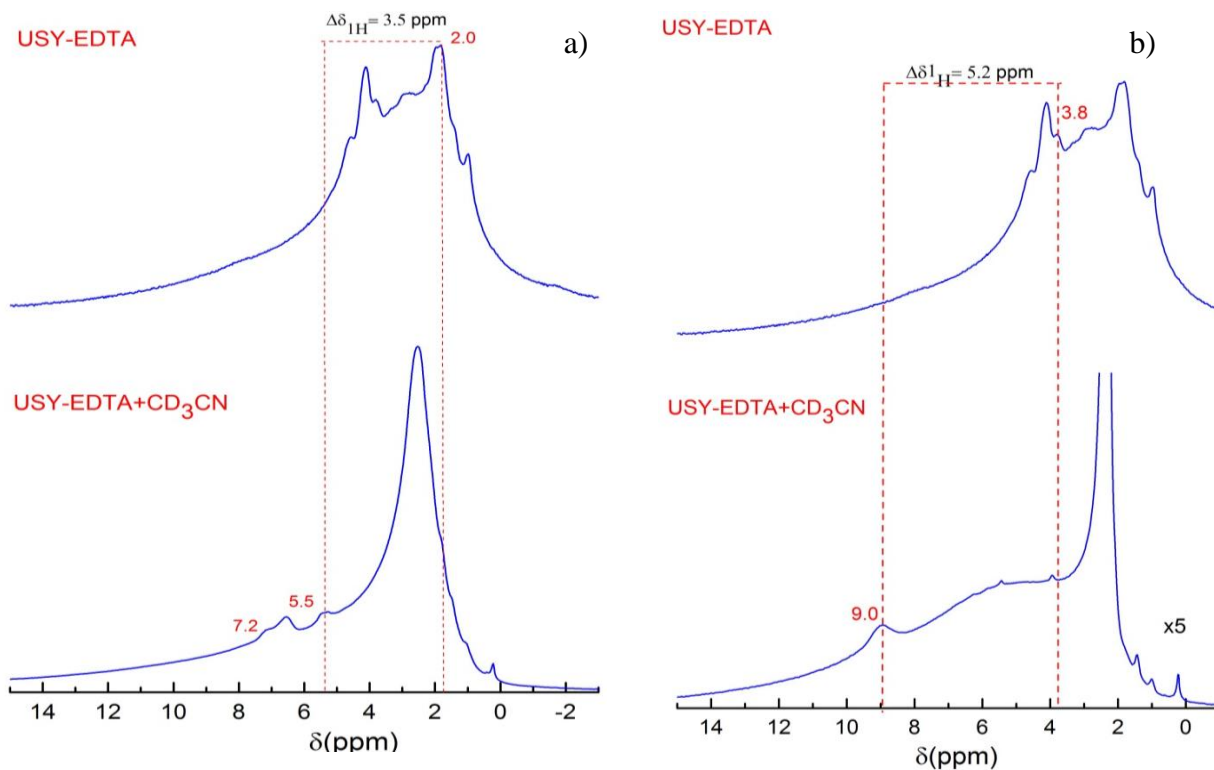


**Figura 4. 4** Posibles enlaces de hidrogeno formados con grupos Si(OH)Al y SiOH (Adaptado de Zecchina et al., 2000)

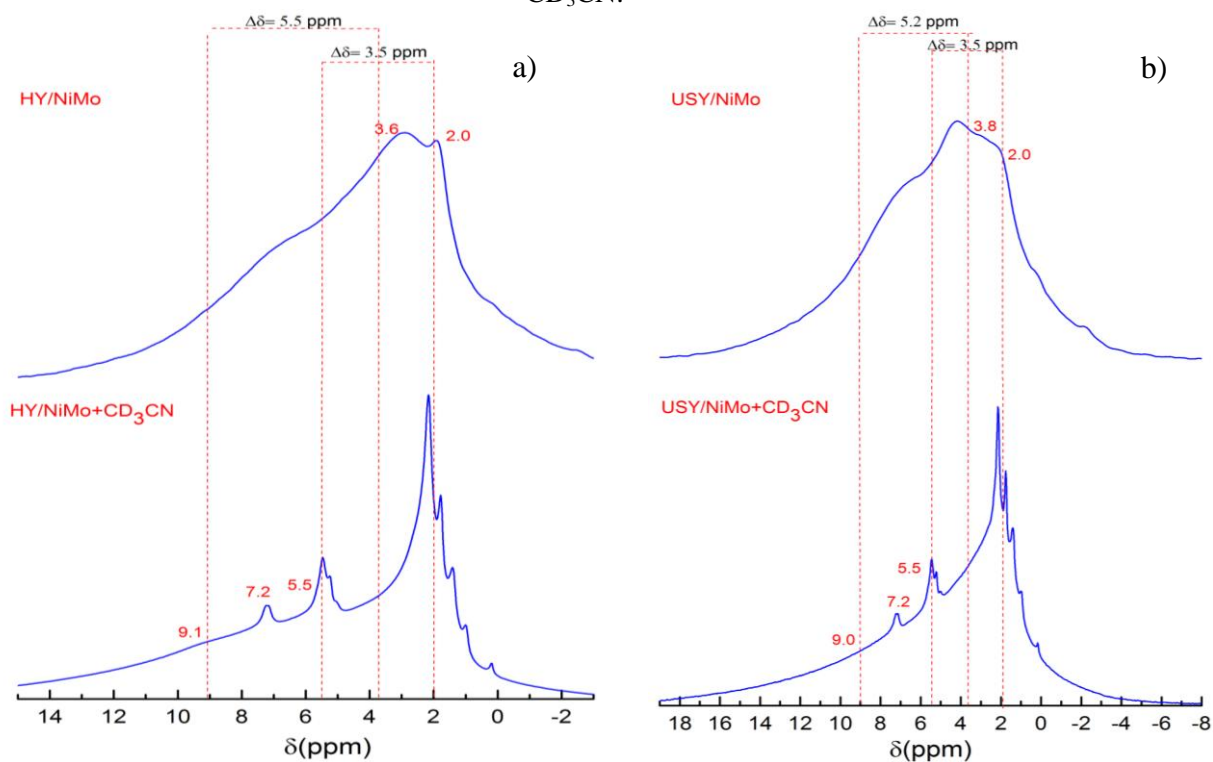


**Figura 4. 5** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zeolita USY deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 1.1 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 4. 6** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zeolita USY-EDTA deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción con acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) (a) 0.7 equivalentes de  $\text{CD}_3\text{CN}$  (b) 1.4 equivalentes de  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 4. 7** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de la zeolita HY/NiMo (a) y USY/NiMo (b) deshidratada antes (arriba) y después (abajo) de la adsorción de 0.6 y 0.9 equivalentes de acetonitrilo deuterado ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), respectivamente

**Tabla 4. 1***Corrimientos químicos inducidos de los ácidos de Brönsted y especies silanoles*

Muestra	HY	HY	USY	USY	USY-	USY-	USY-	USY-HCl
		/NiMo		/NiMo	EDTA	EDTA	HCl	/NiMo
$\delta_{1H}$								
					$\Delta\delta_{1H}$			
Acido de Brönsted	5.5	5.5	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
Grupo Silanol	ND	ND	ND	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5

#### 4.4 Efecto de la temperatura sobre la interacción molécula sonda-sitio ácido mediante RMN-ES

RMN  $^1H$  se ha utilizado ampliamente para caracterizar los sitios ácidos en zeolitas como también sus interacciones con moléculas sonda. La acidez de las zeolitas es una propiedad muy importante como catalizador ya que muchas reacciones industriales, como las reacciones petroquímicas requieren catalizadores ácidos capaces de activar enlaces covalentes fuertes (G-C y G-H). Sin embargo, es importante que la acidez (fuerza, densidad de centros ácidos) se adapte a la reacción requerida. Dado que las zeolitas caracterizadas en el presente trabajo son principalmente empleadas en procesos que requieren temperaturas mayores de los 300°C, se hace importante caracterizar la acidez de los sitios activos cuando el material es sometido a una alta temperatura.

**4.4.1 Resultados y discusión.** Mediante una deconvolución de los espectros de RMN  $^1H$  obtenidos en cada rampa de calentamiento y empleando la ecuación 2.10 (estándar externo Q8M8), se halló la concentración de los diferentes grupos OH presentes en la zeolita USY. La tabla 4.2 muestra la cantidad de sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita USY cuando se adsorbe  $CD_3CN$  a 85°C y la cantidad de sitios ácidos presentes en el material cuando el  $CD_3CN$  se desorbe a temperaturas desde 100°C hasta 420°C. A medida que la temperatura de desorción del  $CD_3CN$  aumenta, la concentración de todos

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y

los sitios ácidos de Brönsted incrementan, esta tendencia se puede observar en la figura 4.8a. El mayor porcentaje de absorción de acetonitrilo-Sitio ácido se observa en los sitios ácidos de Brönsted de la supercavidad a 4.1 ppm (58.68%), seguido de los sitios ácidos de Brönsted de la sodalita (47.87%). Cuando la temperatura incrementa, la cantidad de sitios ácidos de Brönsted a 3.8ppm (supercavidad) y 4.6 ppm (sodalita) aumentan en mayor porcentaje que los sitios ácidos a 4.1 (supercavidad) (Figura 4.8b). Esto indica que los dos primeros sitios ácidos mencionados poseen una menor fuerza ácida que los sitios de la supercavidad a 4.1 ppm. Dado que a 420°C no se observó desorción completa de acetonitrilo en los sitios ácidos a 4.1ppm, se presume una posible protonación de  $CD_3CN$ . El acetonitrilo puede ser protonado por sitios ácidos superácidos o por sitios ácidos muy fuertes bajo calentamiento de la zeolita. La protonación del acetonitrilo también puede darse cuando el sitio ácido se encuentra en fuerte confinamiento en algunos de los poros de la zeolita. (Thibault-Starzyk, 1998)

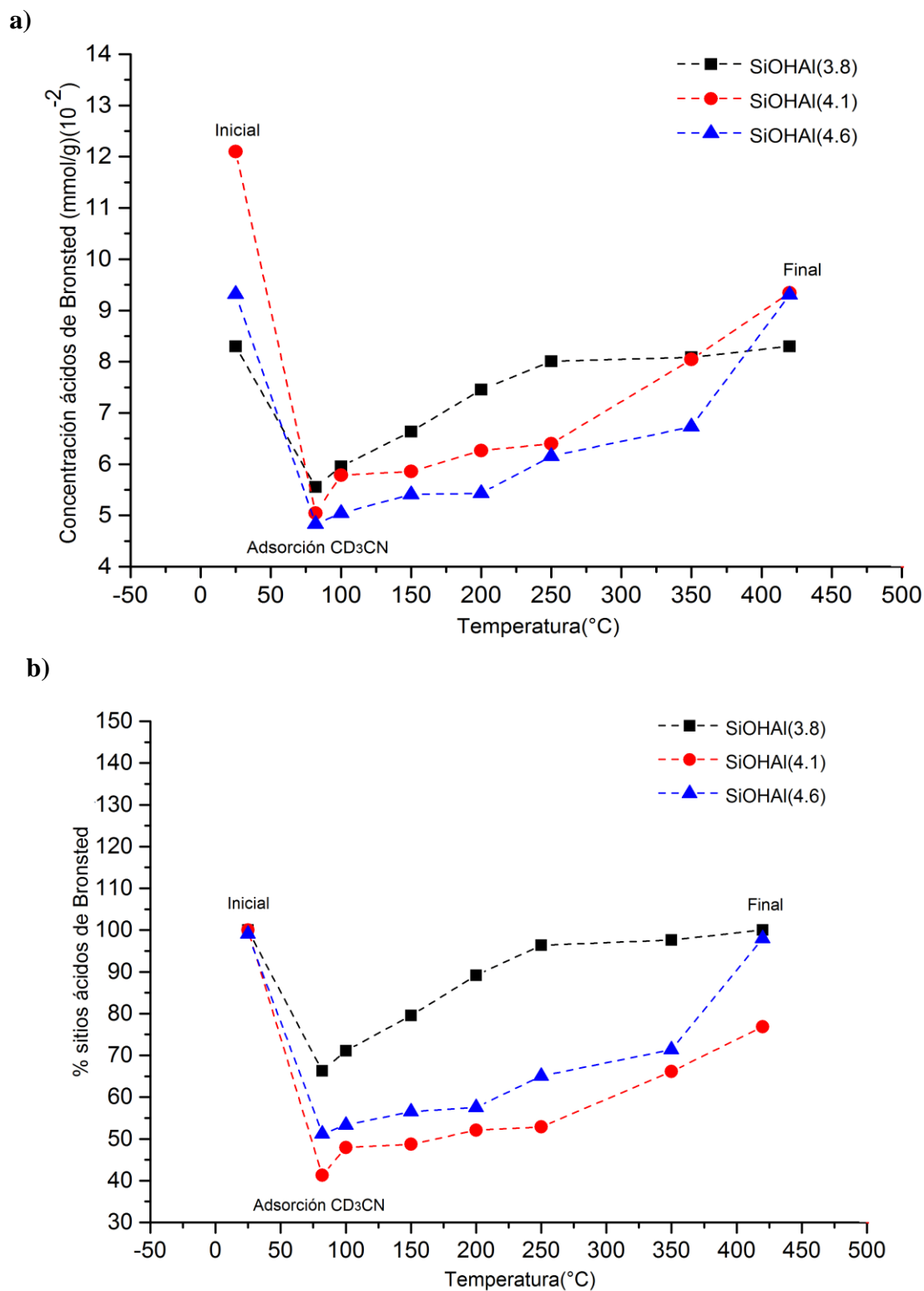
**Tabla 4. 2**

Concentración sitios ácidos de Brönsted con respecto a la temperatura de desorción de  $CD_3CN$

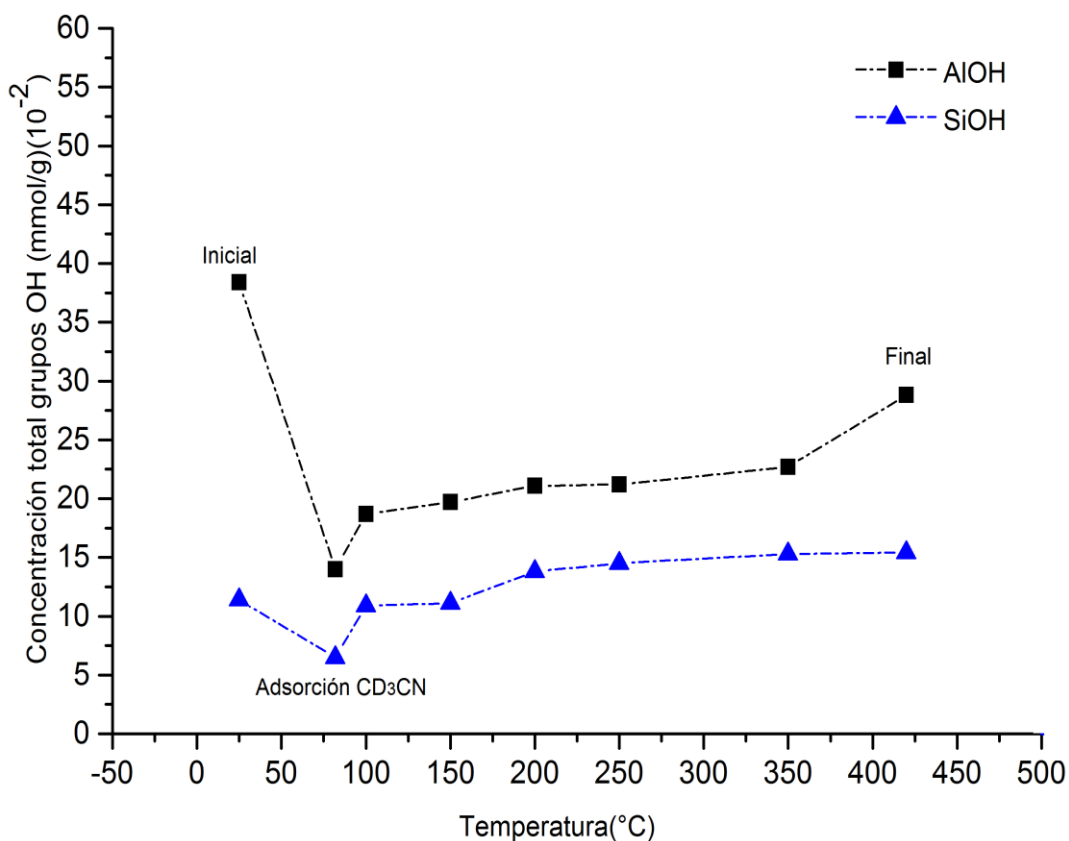
Temperatura (°C)	Sitio ácido Brönsted $\delta$ (ppm)			%Sitios ácidos <sup>a</sup>		
	3.8	4.1	4.6	3.8	4.1	4.6
	(mmol/g)(10 <sup>-2</sup> )					
25	8.3	12.1	9.4	100	100	100
85	5.5	5.0	4.9	66.3	41.3	52.1
100	5.9	5.8	5.1	71.0	47.9	54.2
150	6.6	5.9	5.4	79.5	48.8	57.4
200	7.4	6.3	5.5	89.1	52.1	58.5
250	8.0	6.4	6.2	96.4	52.9	65.9
350	8.1	8.0	6.8	97.6	66.1	72.3
420	8.3	9.3	9.3	100	76.8	99.0

Nota: <sup>a</sup> Porcentaje de sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita USY a medida que la temperatura de desorción del  $CD_3CN$  aumenta.

## CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA Y



**Figura 4. 8** Concentración de los sitios ácidos de Brönsted (a) y porcentaje de sitios ácidos (b) presentes en la zeolita USY en función de la temperatura de desorción del  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura 4. 9** Concentración total de sitios AIOH y SiOH en la zeolita USY en función de la temperatura de desorción del CD<sub>3</sub>CN.

La figura 4.9 muestra la cantidad total de sitios AIOH y SiOH extra-red encontrados en la zeolita a medida que la temperatura incrementa. Se encuentra que los sitios AIOH y SiOH disminuyen cuando la molécula es adsorbida, presentándose una posible interacción de estos sitios con el acetonitrilo. Dado que la cantidad total de grupos silanoles (SiOH) aumenta posterior al incremento de la temperatura y la cantidad total de AIOH disminuye, se asume una interacción acetonitrilo con las especies de Al (IV) en fase sílice- Alúmina amorfa formadas en la zeolita tras el tratamiento hidrotérmico. No se llegó a una desorción completa de los sitios AIOH a una temperatura de 420°C.

#### 4.5 Conclusiones capítulo 4

Una medida cuantitativa de la fuerza ácida evaluando la formación de enlaces hidrógeno con  $\text{CD}_3\text{CN}$  en los diferentes sitios ácidos de la zeolita Y se obtuvo mediante RMN de estado sólido. Los resultados describen una baja interacción entre los sitios fuertes de Brönsted y  $\text{CD}_3\text{CN}$ , mientras que los complejos entre acetonitrilo y silanoles se caracterizan por una rápida interacción. Esta señal permite suponer la existencia de nuevos sitios ácidos de Brönsted creados por la interacción de las especies de aluminio extra-red y grupos silanoles en zeolitas sometidas a tratamientos térmicos y químicos.

RMN  $^1\text{H}$  revela la disminución en intensidad de la señal para los ácidos de Brönsted en la caja sodalita en muestras con tratamiento hidrotérmico, indicando el fácil acceso de las moléculas de acetonitrilo a éstas, con lo cual se comprueba una vez más la formación de mesoporos en la muestra de zeolita bajo este tipo de tratamientos. La fuerza de los sitios ácidos en todas las muestras de zeolita presenta valores similares, es decir no exhiben cambios significativos. Estos resultados se apoyan en los estudios realizados por H. Pfeifer, D. Freude y M. Hunger, quienes encontraron que la fuerza ácida de los ácidos de Brönsted muestra un incremento con la relación Si/Al de 1.4 a 7 pero permanece constante cerca de una relación Si/Al de 10. (Pfeifer, Freude, & Hunger, 1986)

La adsorción y posterior desorción a diferentes temperaturas de  $\text{CD}_3\text{CN}$  en la zeolita USY, mostró que el sitio ácido a 4.1ppm (supercavidad) posee una mayor acidez que los demás sitios ácidos de Brönsted.

## 5. Conclusiones

RMN multi-nuclear demuestra ser una técnica valiosa para el análisis de la estructura de catalizadores zeolíticos. La mayor parte de la metodología empleada fue una aplicación directa de las técnicas sencillas y más utilizadas para el estudio de RMN de núcleos convencionales. Las principales innovaciones provienen de la necesidad de medir núcleos cuadrupolares en condiciones más favorables en cuanto a eliminar las interacciones que causan distorsiones en las señales y por lo tanto la anchura de éstas; como también de establecer correlaciones entre heteronúcleos a través de experimentos más avanzados.

Los resultados están claramente de acuerdo con la evidencia citada en la literatura con respecto a los cambios que causan los tratamientos hidrotérmico y químicos en la estructura del material. Sin embargo, muy poca evidencia directa ha surgido sobre la aparición de diferentes grupos SiOH en los espectros de pulso simple de RMN  $^{29}\text{Si}$ , por lo que el experimento  $^{29}\text{Si}/\text{CP}$  fue empleado. Este experimento demostró ser eficaz, revelando especies de silicio en posiciones  $\text{Q}^3$  y  $\text{Q}^2$  que generalmente se encuentran ocultas por las especies de silicio en posición  $\text{Q}^4$ .

Basados en los resultados encontrados mediante los diferentes experimentos de RMN de estado sólido empleados para caracterizar las muestras de zeolita se plantea la posible existencia de nuevos sitios ácidos de Brønsted formados en una fase de sílice-alúmina amorfa creada por la interacción entre especies de aluminio extra-red y grupos silanoles, formando los llamados grupo puente silanol.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda realizar experimentos  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HETCOR a las muestras de zeolita con el fin de profundizar en el estudio de los grupos silanoles presentes.

Para corroborar la existencia de nuevos grupos ácidos de Brönsted formados por grupos silanoles en zeolitas con alta relación Si/Al, se recomienda realizar experimentos que permitan observar proximidad entre  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

**Referencias Bibliográficas**

- Agudelo, J. L., Hensen, E. J. M., Giraldo, S. A., Hoyos, L. J. (2016). Effect of USY Zeolite Chemical Treatment with Ammonium Nitrate on Its VGO Hydrocracking Performance. *Energy and Fuels*, 30(1), 616–625.
- Aliev, A. E., Asakawa, N., de Dios, A. C., H.Fukui, E.F.Hounsell, Jameson, C. J., H.Yasunaga. (2005). *Nuclear Magnetic Resonance*. RSC Publishing (Vol. 36).
- Anpo, M., Onaka, M., Yamashita, H. (2002). *Science and Technology in Catalysis*.
- Ashbrook, S. E. (2009). Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 6892–6905.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. (S. M. Auerbach, K. A. Carrado, & P. K. Dutta, Eds.). Marcel Dekker, Inc., New York, USA
- Barrer, R. (1945). Syntheses and Reactions of Mordenite. *J. Chem. Soc*, 2158–2163.
- Barrer, R., Rees, L. V. (1964). Self- and exchange diffusion coefficients. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25, 1035–1038.
- Bekkum, H. VAN, Flanigen, E. M., Jansen, J. C. (1991). *Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice*. (H. Van Bekkum, E. . Flanigen, & J. C. Jansen, Eds.) (58th ed.). The Netherlands: Elsevier.
- Blasco L., T. (2005). Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos.
- Cejka, J., Corma, A., Zones, S. (2010). *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. (J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Cejka, J., Van Bekkum, H., Corma, A., Schueth, F. (2007). *Introduction to Zeolite Molecular Sieves: Edition 3*. (J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, F. Schueth, Eds.) (3rd ed.). Hungary: Elsevier - Publisher.
- Chen, B.-H., Chao, Z.-S., He, H., Huang, C., Liu, Y.-J., Yi, W.-J., Wei, X.L., An, J.-F. (2016). Towards a full understanding of the nature of Ni(II) species and hydroxyl groups over highly siliceous HZSM-5 zeolite supported nickel catalysts prepared by a deposition–precipitation method. *The Royal Society of Chemistry*, 45(6), 2720–2739.
- Chizallet, C., Raybaud, P. (2009). Pseudo-Bridging Silanols as Versatile Brønsted Acid Sites of Amorphous Aluminosilicate Surfaces \*\*, 3(100), 2891–2893.

- Comas-Vives, A. (2015). Amorphous SiO<sub>2</sub> surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, ab initio atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures. *Physical Chemistry Chemical physics*, 00, 1–3.
- Cooper, D. A.; Hastings, T. W.; Hertzenberg, E. (1997). Process for preparing zeolite Y with increased mesopore volume. U.S. Patent US, 5601798A.
- Deng, F., Yue, Y., Ye, C. (1998). <sup>1</sup>H/<sup>27</sup>Al TRAPDOR NMR studies on aluminum species in dealuminated zeolites. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 10, 151–60.
- Duer, J. (2004). *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*.
- Etim, U. J., Xu, B., Ullah, R., Yan, Z. (2016). Effect of vanadium contamination on the framework and micropore structure of ultra stable Y-zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 188–98.
- Freude, D., Frghlich, T., Hunger, M., Pfeifer, H., Scheler, G. (1983). NMR studies concerning the dehydroxylation of zeolites HY. *Chemical Physics Letters*, 98(3), 263–266.
- Freude, D., Hunger, M., Pfeifer, H. (1982). Study of Bronsted Acidity of Zeolites Using High-Resolution Proton Magnetic Resonance with Magic-Angle Spinning. *Chemical Physics Letters*, 91(4), 307–310.
- Freude, D., Hunger, M., Pfeifer, H. (1987). Investigation of Acidic Properties of Zeolites by MAS NMR. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 152, 171–182.
- Gore, K. U., Abraham, A., Hegde, S. G., Kumar, R., Amoureux, J., Ganapathy, S. (2002). <sup>29</sup>SiMAS and <sup>27</sup>Al / <sup>3</sup>Q-MAS NMR Studies of High Silica USY Zeolites. *J. Phys. Chem. B*, 106, 6115–6120.
- Grey, C. P. (2003). Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites. In *Handbook of Zeolite Science and Technology* (p. capitulo 6).
- Grey, C. P., Vega, A. J. (1995). Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with <sup>27</sup>Al TRAPDOR NMR. *J. Am. Chem. Soc*, 117, 8232–8242.
- Hara, M., Nakajima, K., Kamata, K. (2015). Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 1–22.
- Haw, J. F., Hall, M. B., Alvarado-swaisgoad, A. E., Mudsod, E. J., Lin, Z., Beck, L. W., Howard, T. (1994). Integrated NMR and Ab Initio Study of Acetonitrile in Zeolites: A

- Reactive Complex Model of Zeolite Acidity. *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 7308–7318.
- Heeribout, L. Semmer, V., Batamak, P. C. Doremieux-Morin, R. V. and J. F. (1996). Brønsted acid strength of solids studied by  $^1\text{H}$  NMR: establishing the scale; influence of Lewis acid sites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, *101*, 831–840.
- Huang, J., Jiang, Y., Marthala, V. R. R., Thomas, B., Romanova, E., Hunger, M. (2008). Characterization and Acidic Properties of Aluminum-Exchanged Zeolites X and Y. *Journal of Physical Chemistry C*, *112*(10), 3811–3818.
- Hunger, M. (1997). Brønsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-state NMR Spectroscopy. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, *39*(4), 345–393.
- Hunger, M., Weitkamp, J. (2004). In-situ Magnetic Resonance Techniques. In H. S. Nalwa (Ed.), *In-situ Spectroscopy of Catalysts* (pp. 1–44). Stuttgart: American Scientific Publishers.
- J Duer, M. (2002). *Solid-state NMR spectroscopy: principles and applications*.
- J. Jiao, S. Altwasser, W. Wang, J. Weitkamp, and M. H. (2004). State of Aluminum in Dealuminated, Nonhydrated Zeolites Y Investigated by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, *108*, 14305–14310.
- Jacobsen, N. E. (2007). *NMR Spectroscopy Explained*. New Jersey: Wiley-Interscience.
- Jiang, Y., Huang, J., Dai, W., Hunger, M. (2011). Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, *39*(3-4), 116–141.
- Jiao, J., Kanellopoulos, J., Wang, W., Ray, S. S., Foerster, H., Freude, D. (2005). Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by  $^{27}\text{Al}$  spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at  $B_0 = 9.4$  to  $17.6$  T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *7*, 3221–3226.
- Karra, M. D. (2002). *Solid-State NMR Studies of Brønsted Acid Sites in Zeolites Utilizing the Probe Molecule Trimethylphosphine Oxide* (Tesis doctoral). Pennsylvania State University. USA
- Kerr, G. (1968). Chemistry of crystalline aluminosilicates. V. Preparation of aluminum-deficient faujasites, *Phys Chem*, *72*, 2594-2596.

- Kerr, G. (1982). Evidence that Breck and Skeels prepared hydrogen zeolite Y, *J Catal*, 77, 307-308.
- Kim, K. D., Stampfl, C., Baiker, A., Wang, Z., Jiang, Y., Lafon, O., Tre, J. (2016). Brønsted acid sites based on penta-coordinated aluminum species. *Nature Communications*, 7:13820, 1–5.
- Li, D., Nishijima, A., Morris, D. E. (1999). Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *Journal of Catalysis*, 182, 339–348.
- Li, D., Nishijima, A., Morris, D. E., Guthrie, G. D. (1999). Activity and Structure of Hydrotreating Ni, Mo, and Ni–Mo Sulfide Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–USY Zeolite Dien. *Journal of Catalysis*, 188, 111–124.
- Li, S., Deng, F. (2013). *Recent Advances of Solid-State NMR Studies on Zeolites. Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 78, 1-54.
- Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Tarmak, M., Engelhardt, G., Al, S. (1981). Investigation of the Structure of Zeolites by Solid-state High-Resolution <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4992–4996.
- Liu, W., Xu, Y., Wong, S. T., Wang, L., Qiu, J., Yang, N. (1997). Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120(1-3), 257–265.
- Lunsford, J. H., Rothwell, W. P., Shen, W. (1985). Acid Sites in Zeolite Y: A Solid-state NMR and Infrared Study Using Trimethylphosphine as a Probe Molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1540–1547.
- Ma, D., Han, X., Zhou, D., Yan, Z., Fu, R., Xu, Y., Au-Yeung, S. C. F. (2002). Towards guest - Zeolite interactions: An NMR spectroscopic approach. *Chemistry - A European Journal*, 8(19), 4557–4561.
- Ma, J., Kang, Y., Ma, N., Hao, W., Wang, Y., Li, R. (2013). A high acid mesoporous USY zeolite prepared by alumination. *Materials Science-Poland*, 31, 19–24.
- Machado, F. (n.d.). Modificación de Zeolitas por Desaluminación. UCV, Caracas, Venezuela
- MacKenzie, K. J. D., Smith, M. E. (2002). *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. (K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith, Eds.). PERGAMON MATERIALS SERIES.
- Mafra, L., Vidal-moya, J. A., Blasco, T. (2012). Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*

7, 259-351.

- Menezes, S. M. C., Camorim, V. L., Lam, Y. L., San Gil, R. A. S., Bailly, A., Amoureux, J. P. (2001). Characterization of extra-framework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements. *Applied Catalysis A: General*, 207(1-2), 367–377.
- Milton, R. (1960). Method for Adsorbing and SEparating Unsaturated Aliphatic Hydrocarbons. *Patent No 3,078,644*.
- Omegna, A., Van Bokhoven, J., Prins, R. (2003). Flexible Aluminum Coordination in Alumino - Silicates . Structure of Zeolite H - USY and Amorphous Silica - Alumina. *J. Phys. Chem. B*, 107, 8854–8860.
- Peng, L., Huo, H., Liu, Y., Grey, C. P. (2007). 17O magic angle spinning NMR studies of Brønsted acid sites in zeolites HY and HZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 129(2), 335–46.
- Pfeifer, H., Freude, D., Hunger, M. (1986). 1H MAS NMR Studies on the Acidity of Zeolites. *Chemical Physics Letters*, 128(I), 62–66.
- Pu, X., Liu, N., Shi, L. (2014). Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1–29.
- Reddy 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.
- Reed, T. B., Breck, D. W. (1956). Crystalline Zeolites. II Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5972–5977.
- Santi, D., Rabl, S., Calemma, V., Dyballa, M., Hunger, M., Weitkamp, J. (2013). Effect of Noble Metals on the Strength of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Zeolites. *ChemCatChem*, 5, 1524–1530.
- Schneider, B. (2007). *Nuclear magnetic resonance spectroscopy in biosynthetic studies. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51.
- Science, M. (2009). Quantitative Measurements of Brønsted Acidity in Zeolites by Ammonia IRMS-TPD Method, (January).
- Silaghi, M.-C., Chizallet, C., Raybaud, P. (2014). Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191,

82–96.

- Thibault-Starzyk, F., Travert, A., Saussey, J. and Lavalley, J.C. (1998). Correlation between activity and acidity on zeolites: a high temperature infrared study of adsorbed acetonitrile. *Topics in Catalysis*, 6, 11-118.
- Thomas, J. M. (2007). Solid state NMR and the characterization of zeolites: Its genesis, some early errors and final triumph. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104(1-3), 5–9.
- Van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jansen, J. C. (1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. (H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, & J. C. Jansen, Eds.). New York: Elsevier.
- Weitkamp, J., Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. *Journal of Materials Chemistry*.
- 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.
- Yan, Z., Ma, D., Zhuang, J., Liu, X., Liu, X., Han, X., ... Liu, Z. (2003a). On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194(1-2), 153–167.
- Yan, Z., Ma, D., Zhuang, J., Liu, X., Liu, X., Han, X., ... Liu, Z. (2003b). On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 194, 153–167.
- Zecchina, A., Spera, S., Spano, G., Rivetti, F., Paze, C. (2000). Acetonitrile as probe molecule for an integrated  $^1\text{H}$  NMR and FTIR study of zeolitic Brønsted acidity: Interaction with zeolites H-ferrierite and H-beta. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2, 2756–5760.
- Zhang, L., Fu, W., Ke, Q., Zhang, S., Jin, H., Hu, J., Tang, T. (2012). Study of hydrodesulfurization of 4,6-DM-DBT over Pd supported on mesoporous USY zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 433-434, 251–257.
- Zhang, W. P., Ma, D., Han, X. W., Liu, X. M., Bao, X. H., Guo, X. W., Wang, X. S. (1999). Methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 in the absence of oxygen: A multinuclear solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM-5 zeolite with different crystal sizes. *Journal Of Catalysis*, 188(2), 393–402.