

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE DIVERSOS TIPOS DE ZEOLITA, POR MEDIO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO
SURFACE CHARACTERIZATION OF SEVERAL TYPES OF ZEOLITE, BY MEANS OF A SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPE

Torres-Díaz J.^{1*}, Solís- Cortazar J.C¹, Ruiz-Peralta M. L.², Ramírez-Morales E.¹, Pérez- Hernández G¹, Rojas- Blanco L¹.

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Col. Magisterial, C.P 86040, Villahermosa, Tabasco, México. .

² Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Autor de correspondencia: judittd@hotmail.com

RESUMEN

Hoy en día los microscopios electrónicos han tenido un gran auge en cuanto a aplicaciones en la ciencia moderna ya que utiliza una fuente de electrones y lentes electromagnéticas, contando con una resolución nítida entre dos objetos o detalles. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios, para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados, que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva, que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies. La utilización y preparación de las muestras es relativamente sencilla, las principales características son: una muestra sólida y conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra a bajo vacío. Las aplicaciones del equipo son muy variadas, en este trabajo, un material no conductor como la zeolita natural y composites de TiO₂-zeolita natural fueron sintetizados y caracterizados en un MEB de emisión de campo y de alta resolución. En ambos materiales, el análisis de sus

principales propiedades morfológicas es particularmente importante ya que poseen diversos sistemas de canal que pueden ser afectadas por procesos de síntesis y ser identificados fácilmente bajo esta técnica de caracterización.

PALABRAS CLAVE: Activación, caracterización superficial por MEB, composites TiO₂-zeolita-natural, síntesis, zeolita natural.

ABSTRACT

Nowadays electronic microscopes have experienced popularity regarding their application to modern science. They use an electron source and electromagnetic lenses and they have sharp resolution between two objects or details. The Scanning Electronic Microscope (ESM) is equipped with several detectors, among which are: secondary electron detector for obtaining high-resolution images. Retrodispersed electron detector for obtaining composition images and surface topography and energy-dispersive detector for collecting X-rays generated by the sample and perform several semiquantitative and distribution analyses of elements in surfaces. The use and preparation of samples is relatively simple, the main characteristics are: solid and conducting sample. On the other hand, the sample is covered with a layer of carbon or a thin layer of a metal such as gold for providing conductive properties to the sample under vacuum. The applications for this equipment vary. In this work, a non-conductive material, such as natural zeolite and TiO₂-natural zeolite composites were synthesized and characterized in a field emission and high-resolution MEB. In both materials, the analysis of their main morphology properties is important, in particular as they have several channel systems which may be affected by synthesis processes and identified easily under this characterization technique.

KEYWORDS: Activation, surface characterization by MEB, TiO₂-natural zeolite composites, synthesis, natural zeolite.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad innumerables investigaciones en el área de nuevos materiales se han realizado, con el propósito de observar de manera superficial sus principales características. En el campo de tratamiento de agua, se están desarrollando nuevos materiales para remediar las aguas residuales industriales. Materiales como las zeolitas naturales o sintéticas, con diferentes tipos y condiciones estructurales específicos, las cuales pueden ser modificadas y aplicadas para este tipo de estudio, así como caracterizadas superficialmente por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Es el caso de la síntesis de una zeolita tipo Beta, por medio de un tratamiento hidrotérmico a través de una solución de sílice coloidal o tetraetilortosilicato como fuentes de silicio y el hidróxido de tetraetilamonio como agente director de estructura, la forma característica de la zeolita tipo Beta presenta caras piramidales bien desarrolladas [1]. Sin embargo, se reporta una estructura piramidal no tan bien definida como la mostrada en la bibliografía, esta diferencia se debe principalmente al proceso de nucleación, el cual es afectado principalmente por el tiempo y la temperatura debidos a la metodología de síntesis [1].

Hasta este punto se ha referido a la morfología como una matriz estrictamente zeolítica, otros estudios en el ámbito han utilizado a la zeolita natural como soporte de catalizadores como el dióxido de titanio (TiO₂), para la fotocatalisis [2-4], como proceso

de oxidación avanzada, ampliamente manejado para la degradación colorantes textiles en aguas industriales [2-3]. Se ha sintetizado a una zeolita natural (LTA) a partir de caolín mediante tratamiento hidrotérmico con hidróxido de sodio. Se presenta como soporte del isopropóxido de titanio, el cual fue cargado con diferentes composiciones de LTA, a 20, 50, y 70 % en peso, después de lo cual la calcinación se realizó a 550 °C. Revela que en caso de altas cargas sólo se observó la matriz de TiO₂ aglomerada, mientras que, para las muestras de baja carga, pequeñas aglomeraciones de TiO₂ se dispersan a través de una matriz de la zeolita [2]. De igual manera se ha utilizado el método de síntesis sol-gel de dos etapas y fue para preparar nano-compositos TiO₂-zeolita natural. Los resultados mostraron los cambios en la morfología de la superficie de la zeolita, tanto antes como después de la carga de TiO₂, produciendo un cambio notable en la morfología de la superficie de TiO₂ cuando se inmovilizó de forma heterogénea en la superficie de la zeolita y dejó ver que las partículas de TiO₂ no se encuentran distribuidas de manera uniforme sobre la superficie de la zeolita, donde considerables secciones de la superficie de la zeolita se encontraban sin cubrir por las partículas de TiO₂, dependiendo directamente de la carga de la zeolita [3]. En este trabajo, se analizarán las imágenes obtenidas por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de diferentes tipos de zeolitas, identificando sus principales características superficiales y debidas a su proceso de síntesis.

METODOLOGÍA

Materiales. Zeolita natural tipo chabazita, con un tamaño de cristal de 200µm originaria del estado de Sonora, México, rocas de zeolita natural tipo clinoptilolita recolectada del

estado de San Luis Potosí, S.L.P. Zeolita sintética tipo A. Las zeolitas naturales fueron modificadas utilizando cloruro de amonio, NH_4Cl , el tetrabutóxido de titanio IV (Aldrich) y ácido clorhídrico, HCl (Aldrich) fueron utilizados como precursores en la síntesis de compositos de TiO_2 -zeolita natural (chabazita).

Preparación física de la muestra. La activación consiste en propiciar el intercambio iónico con el fin de liberar espacio dentro de la cavidad de la zeolita entre los iones que la zeolita posee de forma natural, por otros de igual o diferente tamaño y carga que, considerando sus características físicas y químicas, propicien la formación del compuesto que se desea obtener. En esta etapa se realiza un intercambio entre el ion de la unidad sodalita y el ion NH_4^+ , mediante un procedimiento que consiste en colocar inicialmente la zeolita en contacto con una solución de NH_4Cl al 0.3 M durante 0.5 h con agitación mecánica (400 Rev min^{-1}). El NH_4Cl excedente se elimina por filtración. A continuación, se lava la zeolita en un recipiente con agua desionizada (0.5 L por cada 20 gramos de zeolita) y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario. Con esto se obtiene el sistema: zeolita- NH_4^+ . Al mismo tiempo, el ion NH_4^{1+} se descompone en NH_3 (gas) y H^+ . El gas se evapora de forma natural, dando lugar al sistema zeolita- H^+ . Después de esta etapa se obtiene la zeolita activada. Posteriormente se procede a secar el material por un tiempo de 24 h y temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Preparación de compositos de TiO_2 -zeolita natural. En el método modificado de sol-gel, se prepara una mezcla A que consta de 45 mL de etanol absoluto y 6.48 mL de tetrabutóxido de titanio (IV) bajo vigorosa agitación, a la cual se le agrega una solución

que consiste en 1.35 mL de agua desionizada y 10 mL de etanol absoluto, y se continúa su agitación hasta que la mezcla adquiere una apariencia lechosa y eventualmente se transforma en solución transparente y homogénea con una visible precipitación. La agitación continúa otros 60 min hasta asegurar la formación del sol. La mezcla B, que consiste de zeolita en suspensión (5 % peso), con 100 mL de agua desionizada en un matraz es sumergido en un baño de agua a 37 °C. El sol transparente (mezcla A), se añade gota a gota a la suspensión de la zeolita (mezcla B) y se agita durante 4 h. Se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se envejece de 13 a 16 h. Después del envejecimiento, la mezcla se filtra y seca a 70 °C durante 4 h. Posteriormente se calcina en un horno tubular a 400°C.

Caracterización superficial. Las imágenes fueron obtenidas utilizando El Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo y de alta resolución (FE-SEM) JSM-7100F, con un voltaje de aceleración de 3 kV. Considerando para cada muestra el siguiente procedimiento.

1. Las diferentes muestras de zeolita natural/activada y el composito TiO₂-zeolita natural sintetizados se recolectaron en bolsas con sello y se le asignaron números de muestra (Tabla 1).
2. Al ser la muestra un material no conductor, se colocó sobre el porta-muestra con la cinta de grafito.
3. Se colocaron en la pre-cámara en una platina para ocho muestras.
4. Previo a la toma de muestras, se llevó al vacío la pre-cámara del MEB, igualándola a la presión del equipo. Se trabajó a bajo vacío por ser un material no conductor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se muestran en la Figura 1, de acuerdo a la toma de muestras y las condiciones detalladas en la Tabla 1.

Figura 1a. Muestra imágenes de una zeolita sintética tipo A sin modificación, con una morfología de cubos definidos, uniformes y casi completos. Sin encontrarse modificaciones al magnificarse la imagen. Se encuentran cubos dispuestos de manera aleatoria y desorganizada. Por otra parte la Figura 1b a medida que se magnifica la imagen de la muestra de la zeolita natural tipo clinoptilolita, se pueden observar formaciones de cristales casi completos, con acumulaciones espesas y abundantes en los alrededores. La Figura 1c en la zeolita natural tipo chabazita, se puede observar incluso a baja magnificación, formaciones de cristales. Con algunas acumulaciones menos densas y abundantes alrededor. En la Figura 1d la zeolita tipo A sintética sufrió una activación como se describe en el apartado de preparación de la muestra, sin exponer modificaciones en su morfología. En relación a la Figura 1e, la imagen del composito TiO_2 -zeolita natural (chabazita), muestra un revestimiento grueso, de acuerdo a la bibliografía, la carga de la zeolita no es significativa. Sin embargo, se observa una capa consistente de cristalitas de TiO_2 presente en la superficie de la zeolita.

CONCLUSIONES

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) o como es identificado en inglés Scanning Electron Microscopy (SEM), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para

formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Por lo que es posible la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. En los resultados, se observaron las morfologías esperadas de acuerdo a bibliografía y estructuras similares a las zeolitas activadas, así como las zeolitas utilizadas como soporte de TiO₂. Dónde los compositos TiO₂-zeolita natural con baja carga de una zeolita natural presenta condiciones favorables que indican ser un buen soporte para la fase presente del TiO₂. Ofreciendo de esta manera recursos necesarios para la investigación de estos nuevos materiales en el campo de tratamiento de aguas de origen industrial.

Tabla 1. Condiciones de toma de muestras

No. Muestra	Tipo de Zeolita	Condiciones
a	Zeolita tipo A	
b	Zeolita tipo clinoptilolita	Aumentos: a. 3000x, b. 4000x y c.
c	Zeolita tipo chabazita	
d	Zeolita tipo A. Activada	
e	TiO ₂ -zeolita natural. (chabazita)	5000x. 3.00 kV, WD = 10.00 mm

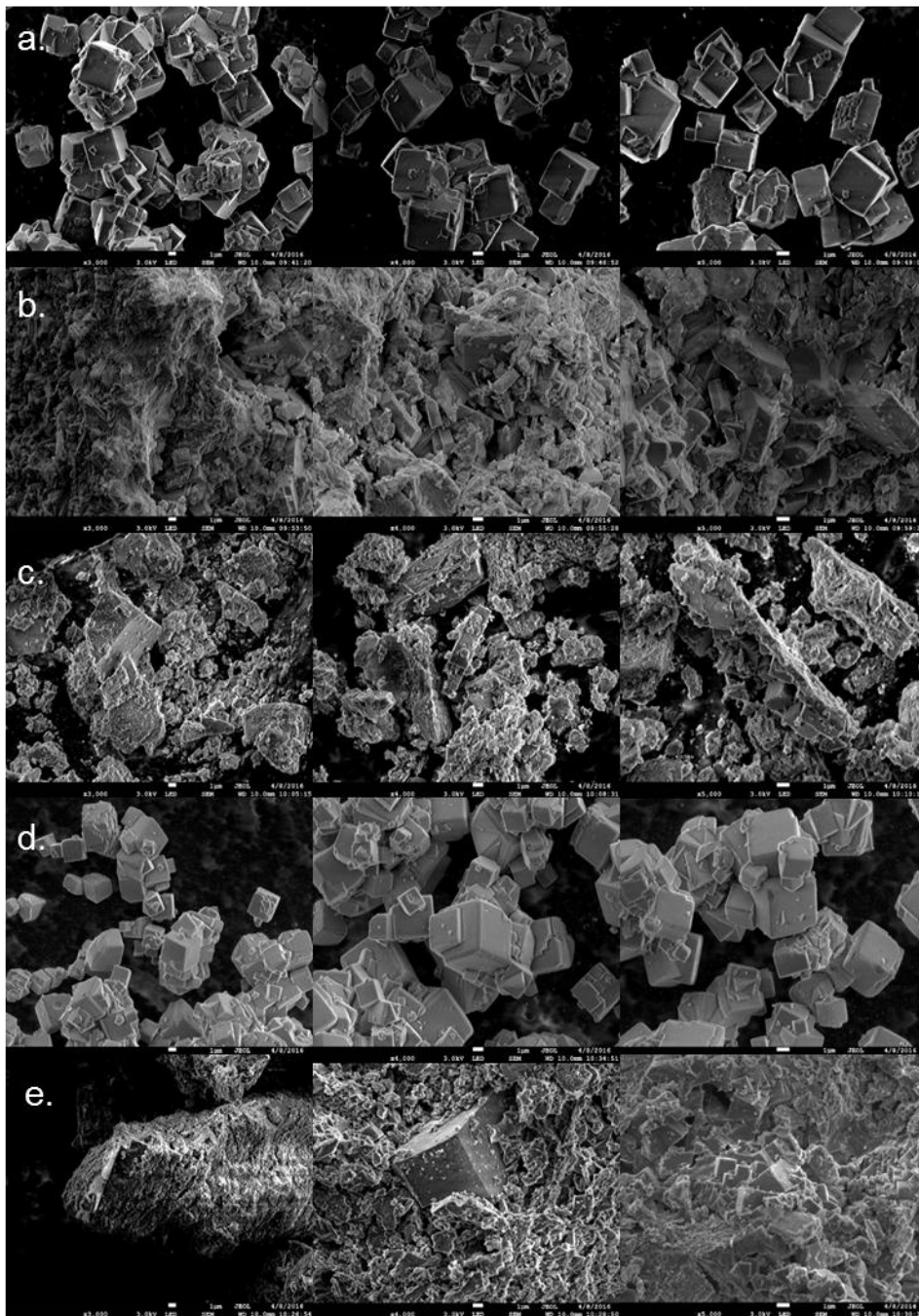


Figura 1. Imágenes en MEB de diversas zeolitas. Aumentos de 3000x, 4000x y 5000x respectivamente. a. Zeolita tipo A. b. Zeolita tipo clinoptilolita. c. Zeolita tipo chabazita. d. Zeolita tipo A. Activada. e. Compositos de TiO₂-zeolita natural (chabazita).

AGRADECIMIENTOS

De manera especial, se le da un agradecimiento al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables (CIDTER), de la Universidad Politécnica de Chiapas, por haber hecho posible la realización de observación de las muestras en El Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo y de alta resolución (FE-SEM) JSM-7100F.

REFERENCIAS

- [1] Quintero M. (2012). Síntesis y caracterización de la zeolita Beta, Avances en Química. 7(3) pp 223-226.
- [2] Al-Harbi L. M. (2014). The Photocatalytic Activity of TiO₂-Zeolite Composite for Degradation of Dye Using Synthetic UV and Jeddah Sunlight, Journal of Nanomaterials. 565849, 6 pages.
- [3] Chong M. N. (2015). Synthesis, characterisation and application of TiO₂-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 50 pp 288-296.
- [4] Giuseppe S. (2015). Photocatalytic Applications with TiO₂-Zeolites Composites Anchored on Ceramic Tiles, Chemical Engineering Transactions. 43 pp 985-990.