



## INCORPORACIÓN DE Cu EN ZEOLITA EMC-2 MEDIANTE TRATAMIENTOS *IN SITU* Y POST-SÍNTESIS

Francisco Javier Morado Alcantar <sup>a</sup>, Luis Ángel Robledo López <sup>a</sup>, Ignacio René Galindo Esquivel <sup>a</sup>,  
Claudia M. López Badillo <sup>b</sup> Georgina García Ruiz <sup>c</sup>, Adriana Medina Ramírez <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Col. Noria Alta  
s/n, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y  
José Cárdenas, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México

<sup>c</sup> Ingeniería en Nanotecnología, Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo,  
Av. Universidad 3000 C.P. 59103, Sahuayo, Michoacán, México

\*autor de contacto: [adriana.medina@ugto.mx](mailto:adriana.medina@ugto.mx)

### Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto del método de síntesis sobre la incorporación de cobre en la zeolita EMC-2. Se evaluaron dos relaciones Si:Cu, 5Si:1Cu y 10Si:1Cu por dos métodos: *in situ* y post-síntesis. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). Los resultados indican que ambas rutas favorecen la incorporación de Cu en la estructura zeolítica, sin embargo mediante el tratamiento post-síntesis ocurre una transición de fase de la zeolita EMC-2 a la zeolita FAU. Una mejor dispersión de cobre es observada a mayor relación Si:Cu.

*Palabras clave:* zeolita EMC-2; Cu; *in situ*; post-síntesis



## INCORPORATION OF Cu IN ZEOLITE EMC-2 BY *IN SITU* AND POST-SYNTHESIS TREATMENTS

### Abstract

In the present work it was studied the effect of Cu incorporation on EMC-2 type zeolite. Two Si:Cu ratio were evaluated 5Si:1Cu and 10Si:1Cu by two methods: *in situ* and post-synthesis. Materials were characterized by X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X Ray Spectroscopy (EDS). The findings indicate that both synthesis routes favor the copper incorporation into zeolite structure, however by post-synthesis treatment a phase transition takes place from EMC-2 zeolite to FAU zeolite. A better Cu dispersion is observed at higher Si:Cu ratio.

*Keywords:* zeolite EMC-2; Cu; *in situ*; post -synthesis

### 1. Introducción

Las zeolitas son materiales cristalinos de estructura nanoporosa ordenada, que poseen características ácidas y buena estabilidad térmica en función de la relación Si/Al (Cundy y Cox, 2003). Adicionalmente, pueden introducir especies activas mediante varios mecanismos: (a) confinación en sus microporos, (b) soportadas en la superficie de la zeolita o (c) incrustadas durante la formación de la estructura zeolítica (Li y Yu, 2021). La incorporación de la especie activa puede realizarse *in situ*, durante la formación del gel y previo al tratamiento hidrotérmico o

por tratamiento post-síntesis. La ruta de incorporación de la especie activa determina la cantidad y tipo de sitios ácidos, así como la accesibilidad y dispersión de los sitios activos. Generalmente, la especie activa suele quedar cargada en la superficie externa de la zeolita, siendo susceptible de sinterizarse o perder su actividad. Es por ello que se busca la estabilidad de la especie activa en la estructura zeolítica, conjuntando la selectividad de forma y tamaño de la zeolita con las propiedades de la especie activa (Wang y col., 2020). Adicionalmente, los microporos actúan



como canales para la difusión y reacción molecular permitiendo ajustar el proceso de reacción mediante la modulación de los microporos de la zeolita. Las dimensiones de los microporos dependen de la topología zeolítica, por lo que, la amplia diversidad de éstas permite que puedan obtenerse con distintas composiciones químicas favoreciendo la versatilidad en sus propiedades y aplicaciones.

La zeolita EMC-2 de topología EMT se caracteriza por ser una estructura hexagonal análoga a la estructura cúbica de la FAU a la cual pertenecen la zeolita Y y la USY. La estructura EMT posee dos supercajas elípticas a diferencia de la caja esférica de la estructura FAU, debido a estas diferencias en sus estructuras porosas la topología EMT muestra un potencial catalítico superior a las zeolitas tipo FAU (Nearchu y col., 2018).

Por su parte, el cobre es una de las especies más activas entre los metales no nobles (Mojite y Garg, 2020), posee excelente actividad en la oxidación catalítica, la hidrogenación y la deshidrogenación de compuestos

orgánicos, además de alta selectividad y bajo costo (Yu y col., 2019).

Por lo anterior, en el presente trabajo se evaluó el efecto de la ruta de síntesis sobre la incorporación de Cu en la zeolita EMC-2, a dos distintas relaciones Si:Cu.

## 2. Metodología

Para la síntesis de los materiales zeolíticos se utilizaron sílice coloidal y aluminato de sodio como precursores de silicio y aluminio, respectivamente. El hidróxido de sodio actuó como agente remineralizante. Como precursor de cobre se utilizó  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , para promover la incorporación de cobre se utilizó tetraetilenpentamina (TEPA). Todos los reactivos se obtuvieron de Sigma Aldrich®. Como medio de reacción se utilizó agua desionizada.

La incorporación de cobre en la zeolita EMC-2 se realizó por los métodos *in situ* y post-síntesis. Para cada método se añadió el precursor de Cu en relación molar Si:Cu de 10:1 y 5:1. Las relaciones Si:Cu se eligieron con base a estudios previos que reportan que el contenido de Cu influye sobre la formación de especies activas y la estabilidad de la red zeolítica (Gao y col., 2015).



### 2.1. Síntesis de zeolita EMC-2

La zeolita EMC-2 fue sintetizada por el método hidrotérmico mediante una adaptación de la síntesis reportada por Ng y col. (2012). El procedimiento consistió en preparar una solución precursora de alúmina de composición molar  $0.8\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $9.2\text{Na}_2\text{O}$ :  $80.5\text{H}_2\text{O}$ . De forma simultánea se preparó una solución precursora de sílice de composición molar  $5.5\text{SiO}_2$ :  $4\text{Na}_2\text{O}$ :  $65\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, se añadió la solución de alúmina a la solución de sílice manteniendo la agitación constante. La mezcla obtenida se transfirió a un reactor Parr® y se sometió a un tratamiento hidrotérmico a  $40^\circ\text{C}$  por 24 h. El producto de cristalización se recuperó y lavó con agua desionizada. Enseguida se secó a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h. El material obtenido fue almacenado para su posterior uso.

### 2.2. Síntesis in situ de zeolita Cu/EMC-2

Este método se realizó de forma similar al descrito en la sección 2.1 con la diferencia que a la solución precursora de alúmina se adicionaron el precursor de cobre y el TEPA. La solución obtenida se añadió a la solución de sílice. La mezcla obtenida de composición molar  $5.5\text{SiO}_2$ :

$0.8\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $13.2\text{Na}_2\text{O}$ :  $x\text{Cu}$ : TEPA:  $145.5\text{H}_2\text{O}$  se sometió al tratamiento hidrotérmico a las mismas condiciones que la muestra control. El producto de cristalización se recuperó y lavó con agua desionizada. Enseguida se secó a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h. El material obtenido fue almacenado para su posterior uso. Por esta ruta se obtuvieron dos materiales zeolíticos en relación Si:Cu 10:1 y 5:1.

### 2.3. Ruta post-síntesis de zeolita Cu/EMC-2

La zeolita EMC-2 previamente sintetizada por el método descrito en la sección 2.1 se añadió a una solución de cobre manteniendo la relación 5Si:1Cu y 10Si:1Cu. La suspensión fue mantenida con agitación vigorosa a  $25^\circ\text{C}$  por 24 h. Posteriormente, la suspensión obtenida se transfirió a un reactor Parr® y se sometió a tratamiento hidrotérmico a  $160^\circ\text{C}$  por 16 h. Terminado el tratamiento, el sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h.

### 2.4. Caracterización fisicoquímica

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante DRX utilizando un Difractómetro Bruker D8 Advance. La

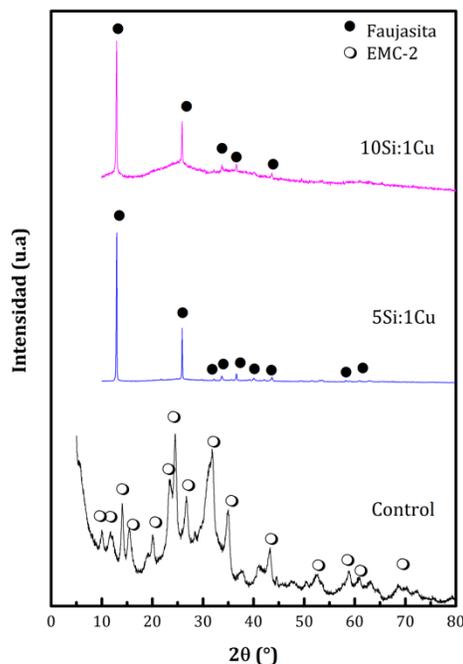


morfología y composición elemental se determinó mediante MEB y EDS utilizando un microscopio Electrónico de Barrido JEOL modelo JSV-661LV.

### 3. Resultados y Discusión

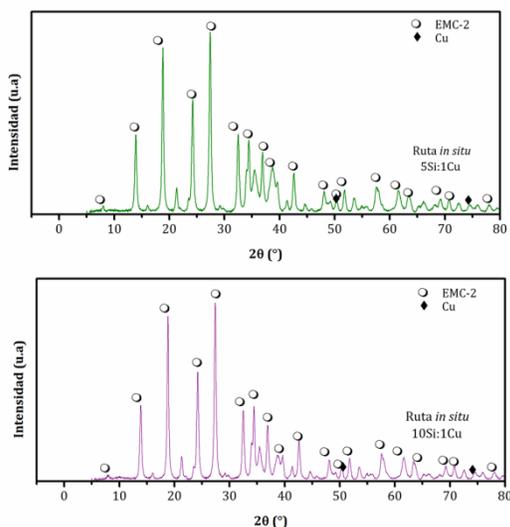
En la Figura 1 se muestran los patrones de DRX de la zeolita EMC-2 y de los materiales obtenidos mediante la ruta post-síntesis. Se puede observar que la zeolita control presentó los picos característicos de la fase zeolítica EMC-2 (ICDD 055-0747), así mismo se observan picos ensanchados lo que puede asociarse a un tamaño de cristal pequeño. En relación a los productos obtenidos por el método post-síntesis se observa que la fase EMC-2 ya no es detectada y aparecen picos que corresponden a la fase faujasita para ambas relaciones Si:Cu. Este comportamiento indicaría que la fase EMC-2 sufre un proceso de disolución y re-ensamblando durante la etapa post-síntesis, lo que conlleva a formar la estructura tipo FAU. Lo anterior es debido a que tanto la fase EMC-2 como la faujasita comparten las unidades de construcción: caja SOD y anillos dobles de 6 miembros (D6MR) (Bullot y col., 2016) y prevalece en condiciones

hidrotérmicas aquella fase que sea termodinámicamente más estable.



**Figura 1.** Patrones de DRX de la zeolita EMC-2 (control) y de las zeolitas obtenidas por el método post-síntesis a distintas relaciones Si:Cu.

Por otro lado, la incorporación de cobre por la ruta *in situ* conllevó a la formación de una fase altamente cristalina (Figura 2) correspondiente a la zeolita EMC-2 (ICDD 055-0747), para ambas relaciones Si:Cu. Así mismo, se detectaron picos correspondientes a la fase cúbica del Cu (ICDD 003-1018) evidenciando la presencia de cobre en el material zeolítico.



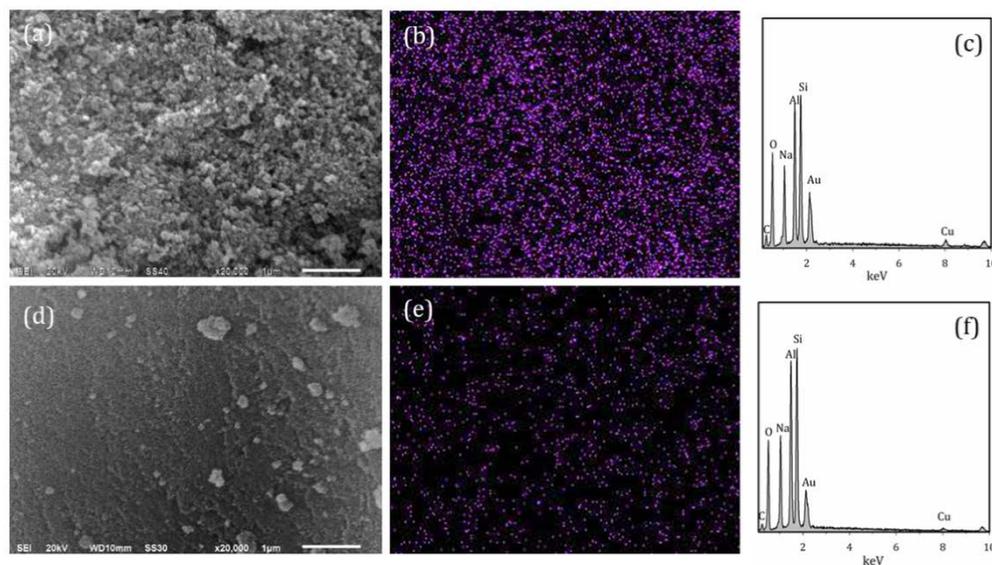
**Figura 2.** Difractogramas de las zeolitas Cu/EMC-2 sintetizadas por la ruta *in situ* a distintas relaciones Si:Cu.

Los resultados obtenidos mediante MEB-EDS de las zeolitas Cu/EMC-2 sintetizadas mediante la ruta *in situ* se muestran en la Figura 3. Se pueden observar partículas agregadas de la fase EMC-2 (Fig. 3a y 3d). Respecto a la dispersión de Cu en la zeolita EMC-2 se observa que es influenciada por la relación Si:Cu utilizada en la mezcla de reacción. A mayor relación Si:Cu el mapeo muestra señales intensas y brillantes indicando una distribución homogénea del Cu en el material zeolítico (Fig 3b), mientras que en la menor relación Si:Cu evaluada, la señal del Cu

es menos intensa (Fig. 3e). Ambos materiales Cu/EMC-2 muestran los elementos característicos del material zeolítico (Al, Si, Na y O), además de la presencia de Cu (Fig, 3c y 3f). La relación Si/Al obtenida para ambos materiales fue de 1.23 a 1.26, valores que se encuentran dentro del rango reportado para la zeolita EMC-2 (Zhou y col., 2018).

#### 4. Conclusiones

La adición del precursor de cobre en la mezcla de reacción promueve su incorporación desde el periodo de inducción y ensamblado de las unidades de construcción de la topología zeolítica EMT, evitando procesos de redisolución y transformaciones de fase observadas en la ruta post-síntesis. Estudios adicionales de caracterización se realizarán a fin de determinar la cantidad de Cu incorporada, las propiedades texturales, la morfología y la interacción del Cu con la estructura zeolítica.



**Figura 3.** Micrográficas, mapeos de Cu y espectros de EDS de las zeolitas Cu/EMC-2 obtenidas por el método *in situ* a una relación (a-c) 5Si:1Cu y (d-f) 10Si:1Cu.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato por el financiamiento otorgado a través del proyecto CIIC 094/2022. Morado Alcantar F.J. y Robledo López L.A. agradecen por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

### Referencias Bibliográficas

Bulot L., Daou T.J., Masseron A.S., Chaplais G., Patarin J. (2016). Synthesis of EMT/FAU-type zeolite nanocrystal aggregates in high yield and crystalline

form. *Comptes Rendus Chimie*, 19(4), 475-485.

Cundy C.S., Cox P.A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103, 663-701.

Gao F., Washton N.M., Wang Y., Kollar M., Szanyi J., Peden C.H.F. (2015). Effects of Si/Al ratio on Cu/SSZ-13 NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: Implications for the active Cu species and the roles of Brønsted acidity. *Journal of Catalyst*, 331, 25-38.



- Li Y., Yu J. (2021). Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Natural Reviews Materials*, 6, 1156–1174.
- Mojite R., Garg A. (2020). Performance of supported copper catalysts for oxidative degradation of phenolics in aqueous medium: optimization of reaction conditions, kinetics, catalyst stability, characterization, and reusability. *Industrial & Engineering of Chemistry Research*, 59(29), 12986-12998.
- Nearchu A., Raithby P.R., Sartbaeva A. (2018) Systematic approaches towards template-free synthesis of EMT-type zeolites. *Microporous Mesoporous Materials*, 255, 261-270.
- Ng E.P., Goupil J.M., Vicente A., Fernandez C., Retoux R., Valtchev V., Mintova S. (2012). Nucleation and Crystal Growth Features of EMT-type zeolite synthesized from an organic-template-free system. *Chemistry of materials*, 24(24), 4758–4765.
- Wang H., Wang L., Shiao F.S. (2020) Metal@zeolite hybrid materials for catalysis. *ACS Central Science*, 6, 1685-1697.
- Yu Y., Kin R., Easa J., Lu W., Yang M., Liu X., Xing Y., Shi Z. (2019). Highly active and stable copper silicate double-shell nanofibers with strong metal-support interactions for the RWGS reaction. *Chemical Communications*, 55(29), 4178-4181.
- Zhou Y., Chen W., Wang P., Zhang Y. (2018). EMT-type zeolite for deep purification of trace polar-oxygenated compounds from light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 273-283.