



EFFECTO DEL PRECURSOR DE Zn EN LA OBTENCIÓN DE ZINCOSILICATOS DE TOPOLOGÍA VSV

Miguel Angel Pérez Landeros^a, Adriana Medina Ramírez^b, Beatriz Ruiz Camacho^b

^a Maestría en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales, División de Ciencias Naturales y Exactas,
Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato, Guanajuato 36050, Mexico.

ma.perezlanderos@ugto.mx

^b Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de
Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato, Guanajuato 36050, Mexico. adriana.medina@ugto.mx

^b Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de
Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato, Guanajuato 36050, Mexico. beatriz.ruiz@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto del precursor de zinc y las condiciones de añejamiento, sobre la obtención de un zincosilicato de topología VSV de fase cristalina VPI-7. La síntesis se llevó a cabo por el método hidrotérmico. Los productos obtenidos se analizaron por DRX, FT-IR y SEM. Los análisis mostraron que, indistintamente del precursor, la distribución de Si y Zn en el material es homogénea. No obstante, el precursor ZnO conlleva a la formación de la fase cristalina VPI-7 con algunas partículas con morfología bipiramidal.

Palabras clave: zeolitas; zincosilicato; método hidrotérmico, añejamiento

EFFECT OF Zn PRECURSOR ON OBTAINING ZINCOSILICATES OF VSV TOPOLOGY

Abstract

In this work, the effect of the zinc precursor and the aging conditions on the obtaining of VSV topology zincosilicate of crystalline phase VPI-7 was studied. The synthesis was carried out by hydrothermal method. The products obtained were analyzed by XRD, FT-IR and SEM. The analyses shown that, regardless of the precursor, the distribution of Si and Zn into material was homogeneous.



Nevertheless, the use of ZnO as precursor lead to formation a crystalline phase VPI-7 with some particles of bipyramidal morphology.

Keywords: zeolites; zincosilicates; hydrothermal method; aging

1. Introducción

Zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos nanoporosos de aluminosilicatos de sodio hidratados, compuesto por tetraedros TO_4 (T=Si o Al) unidos entre sí por iones oxígeno con combinaciones minerales que incluyen Na, K y Ca con estructura porosa e hidrofílica que le confieren propiedades químicas y estructurales únicas. Los componentes básicos de la zeolita consisten en un átomo tetraédrico (por ejemplo, Si, P, Al, Ti, B, Ga, Ge, Fe, etc.) unido a cuatro o dos átomos de oxígeno, donde cada oxígeno se conecta a dos átomos tetraédricos.

Los tetraedros SiO_4 y AlO_4^- se unen entre sí para formar unidades de construcción secundarias (SBU, secondary building units) (Gómez, 2001). Estas consisten en estructuras de anillos simples y dobles, que se unen dando lugar a unidades terciarias. Así, se obtienen cavidades y canales, cuyo

tamaño depende de la forma en que se organicen estas SBU (Figura 1).

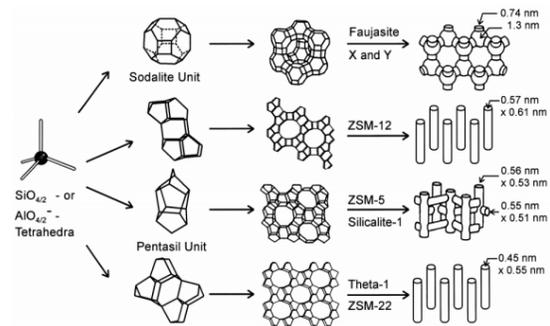


Fig. 1 Construcción de diferentes estructuras zeolíticas a partir de la unidad primaria de construcción (tomada de Weitkamp, 2020)

En las últimas décadas gracias a su baja o nula toxicidad, las zeolitas se han perfilado para aplicaciones biomédicas como ingeniería de tejidos óseos y dentales, así como agentes antibacterianos. Si bien la zeolita por sí misma tiene poco o ningún efecto sobre las propiedades antimicrobianas, esto es posible mediante una incorporación de iones como plata o zinc (Hao, 2021).



Adicionalmente, se ha observado la sustitución heteroatómica de cationes metálicos divalentes como Be^{2+} y Zn^{2+} , que conlleva a la formación de estructuras únicas, como el zincosilicato VPI-9 (McCusker, 1996) y el berilosilicato OSB-2 (Treacy, 2004).

Métodos de síntesis de zeolitas

En general las zeolitas se sintetizan por métodos solvotérmicos y más generalmente hidrotérmicos (Figura 2). Existen estructuras zeolíticas en la naturaleza que tienen su contraparte sintética. Así mismo, se tienen estructuras sintéticas que en la naturaleza no se encuentran y zeolitas naturales sin contraparte sintética (Rojas, 2012).

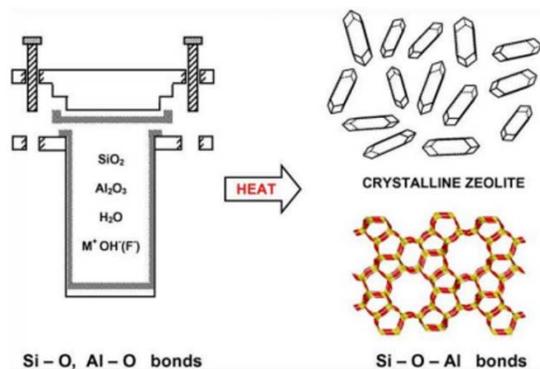


Fig. 2 Síntesis hidrotérmica de zeolitas (Tomada de Cundy y Cox, 2005)

Las zeolitas son consideradas termodinámicamente fases metaestables,

por lo que se entienden como productos que sólo cristalizan si están favorecidos cinéticamente. Se sigue la regla de Ostwald: las fases metaestables tienden a transformarse en fases termodinámicamente más estables. Gran parte del “arte” de la síntesis de zeolitas se ha centrado en torno al descubrimiento de las condiciones óptimas para tratar de controlar la cinética de los productos. La cristalización está controlada por la etapa de nucleación y es posible favorecer una fase metaestable mediante una estabilización energética que, incluso si no la convierte en la fase termodinámicamente más estable, puede favorecer la formación de núcleos viables (Medina, 2011).

La teoría clásica de nucleación define el proceso de cristalización como pre-nucleación, nucleación y crecimiento de cristales en presencia de grupos moleculares en solución, que pueden aumentar o disminuir de tamaño mediante la adición o eliminación de monómeros (Grand, 2016) (Figura 3).

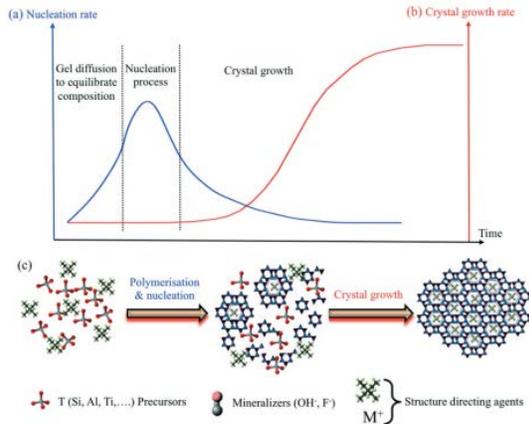


Fig. 3 Representación esquemática de (a) tasa de nucleación y (b) tasa de crecimiento de cristales de zeolitas descritas con una curva típica en forma de S y (c) reordenamientos de partículas amorfas en zeolita cristalina durante la síntesis (Tomada de Grand, 2016)

Incluso cuando la mezcla de reacción es estable, una gran cantidad de variables pueden afectar la cristalización de la zeolita. Entre estas variables, la temperatura y el tiempo de cristalización utilizados son las más influyentes debido a la naturaleza metaestable de las zeolitas (Breck, 1974; Zhdanov, 1971). Sin embargo, el tipo de precursores (pureza, reactividad), orden de adición, agitación y envejecimiento también tienen un efecto significativo.

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo en sistemas discontinuos, en los que se mezclan soluciones de aluminato y silicato,

y luego se someten a un tratamiento hidrotérmico (HT) a temperatura elevada (30–180 °C) durante diferentes tiempos (minutos a días). La descripción general de la síntesis de zeolita implica la mezcla de los reactantes para obtener una mezcla precursora (gel o suspensión) que se puede envejecer antes del tratamiento HT para producir la zeolita cristalina.

Es habitual que la síntesis de zeolitas se lleve a cabo en medio alcalino, ya que el incremento en la concentración de OH⁻ aumenta fuertemente la solubilidad de las especies de sílice y alúmina, no obstante, también actúa como mineralizante, y como catalizador, ya que cataliza la ruptura y formación de los enlaces Si-O-T (T = Si, Al, Ge, Ga, P, Zn...etc.). A esta estrategia de síntesis se le conoce como “vía alcalina” y lógicamente se trabaja a pH elevado (Ravishankar, 1998; Rojas, 2012).

Topología VSV características

El primer zincosilicato de zeolita con la topología VSV fue reportado por Suzuki (2011). Este zincosilicato posee una estructura VPI-7, el cual se caracteriza por tener anillos de 3, 4 y 5 miembros (3MR, 4MR y 5MR, respectivamente) (Figura 4)



ensamblados en tres dimensiones para producir unidades más grandes, como anillos de 8 y 9 miembros (8MR y 9MR) (Figura 5).

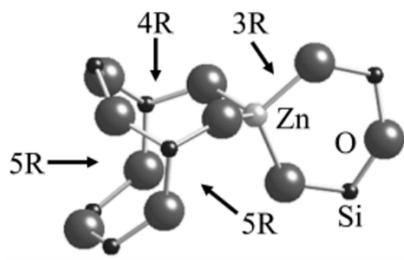


Fig. 4 Estructuras anulares más pequeñas presentes en VPI-7 (Suzuki, 2011)

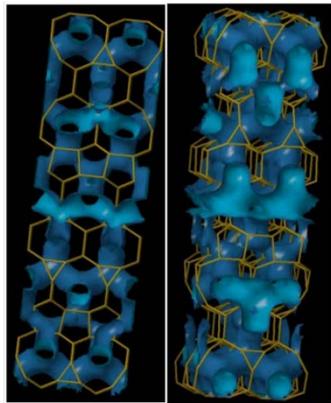


Fig. 5 Topología VSV y su sistema de canales (tomada de iza.structure.org)

Actualmente, en la ingeniería de tejidos, los aluminosilicatos son el material más utilizado como andamios, sin embargo, inevitablemente liberan aluminio nocivo durante su uso y alteran el metabolismo mineral del organismo (Tuner, 2008). De esta manera, la zeolita VPI-7 con topología

VSV al estar compuesta de zinc, silicio y sodio puede sustituir a los aluminosilicatos como andamios y poder resolver el problema de la liberación de aluminio.

2. Síntesis zincosilicatos

La síntesis de los nanozincosilicatos de topología VSV se realizó mediante el método hidrotérmico. Se evaluó el efecto del precursor de zinc, y las condiciones de añejamiento sobre la formación del nanozincosilicato. Para ello se utilizaron como precursor de sílice Ludox® y como precursor de zinc se evaluaron el óxido de zinc y el nitrato de zinc. Por su parte el hidróxido de sodio fue empleado como agente mineralizante y el agua desionizada como solvente y medio de transporte.

El procedimiento de forma general consistió en disolver el NaOH en agua para preparar una solución alcalina, enseguida se añadió el precursor de zinc. Posteriormente, se adicionó el precursor de silicio obteniéndose un gel de composición molar $100\text{SiO}_2: 13 \text{ precursor Zn}: 42 \text{ Na}_2\text{O}: 4400 \text{ H}_2\text{O}$. El gel obtenido se sometió una etapa de añejamiento. Al término del añejamiento la mezcla de reacción se transfirió a un reactor para su



crystalización a 175 °C por 3 días. El producto se recuperó de la suspensión mediante filtración y se lavó con agua desionizada. El producto recuperado se sometió a una etapa de secado a 100 °C. En la Tabla 1 se indican las condiciones de síntesis evaluadas.

Tabla 1. Condiciones de síntesis

Muestra	Precursor	Añejamiento	
		T (°C)	t (h)
1	Zn(NO ₃) ₂	T amb	24
2	Zn(NO ₃) ₂	40	24
3	ZnO	T amb	24
4	ZnO	40	24

Para la caracterización de los zincosilicatos se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro PANalytical Modelo Empyrean con una fuente de radiación CuK α ($\lambda=1.5604$ Å) en el rango de 5°–60° de 2 θ . Así mismo se utilizó Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), usando un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100 en el rango de 4 000-400 cm⁻¹ y para conocer la morfología se usó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio JEOL

modelo JSV-661LV. La distribución de Si y Zn en el material se determinó mediante de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

2.2. Resultados y discusión

En las figuras 6 y 7 se muestran los difractogramas de los nanozincosilicatos sintetizados evaluando el efecto del precursor de zinc sobre la formación de la fase VPI-7.

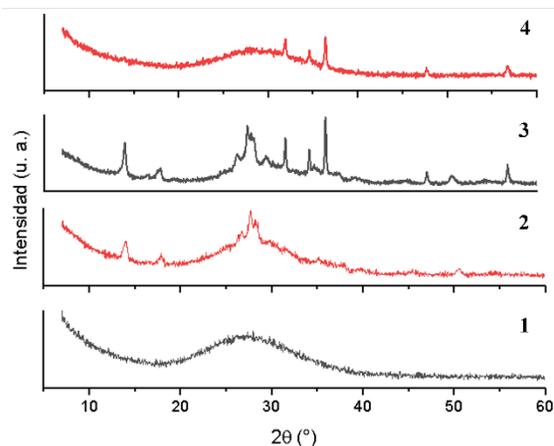


Fig. 6 Patrones de DRX de los nanozincosilicatos sintetizados variando el precursor de Zn a distintas condiciones de añejamiento y cristalizados a 175°C por 3 días

Se puede observar que al usar como precursor de Zn al Zn(NO₃)₂ se obtuvo un producto amorfo independientemente de la temperatura de añejamiento. Este



comportamiento puede atribuirse a que el número de núcleos obtenidos es muy pequeño. Por su parte, en los materiales sintetizados con ZnO mostró la obtención de material cristalino.

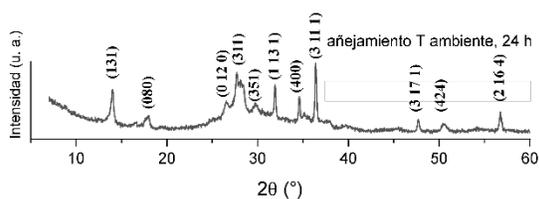


Fig. 7 Patrones de DRX síntesis de los nanozincosilicatos sintetizados utilizando ZnO, a distintas condiciones de añejamiento y cristalizados a 175°C por 3 días

El patrón de difracción del material a 24 h de añejamiento corresponde a los picos de la fase VPI-7 (ICDD 00-046-0563) (Fig. 7). Las diferencias observadas entre la cristalinidad del producto obtenido con el ZnO y el obtenido con $Zn(NO_3)_2$, basándose en los patrones de DRX, se puede asociar a que con el ZnO se forman en etapas más cortas las unidades compuestas de construcción (LOV) unidad característica de la estructura zeolítica VSV en comparación con otros precursores de zinc, lo que favorece la obtención de una fase cristalina en el tiempo de cristalización evaluado.

En los espectros FTIR (Fig. 8) se puede observar que existe una señal entre (978-990) cm^{-1} de acuerdo con lo reportado por Hu 2019, los picos de absorción en el rango de 1 250-900 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento asimétrica del enlace Si-O-Si.

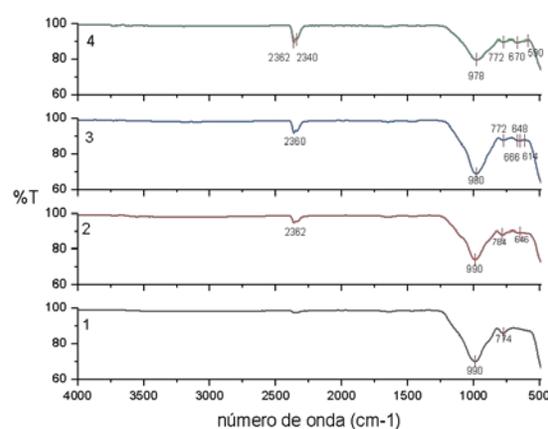


Fig. 8 Espectros FT-IR (1 y 2) usando $Zn(NO_3)_2$ y (3 y 4) usando ZnO

Mientras que para la banda que se encuentra a 2 362 cm^{-1} , con base en lo reportado por Penzien (2004), para las zeolitas intercambiadas con Zn^{2+} , se observó una banda a 2 314 cm^{-1} , que aumentó en intensidad con la carga de Zn^{2+} . Mientras que Orazov (2013) reporta una banda a 2 305 cm^{-1} que se asigna a los sitios de Zn^{2+} dispersos en sílice amorfa.

No obstante, se puede obtener información estructural adicional (vibraciones de

enlace tetraédrico externo) de las bandas en la región por debajo de 750 cm^{-1} en los espectros FTIR (Palčić, 2019). Puesto que a medida que avanza la cristalización las vibraciones del espectro en número de onda por debajo de 750 cm^{-1} aumentan en intensidad (Serrano, 2002).

La ausencia de señales fuertes en este número de onda evidencia la falta de anillos en la estructura del producto en las síntesis 1 y 2 donde se utilizó $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, mientras que en las síntesis 3 y 4 que se usó el ZnO se observan unas señales apenas detectables que podrían ser un indicativo del inicio de la formación de estos anillos.

Mediante EDS se analizó la distribución de Si y Zn (Fig. 9 y 10) observándose una distribución homogénea de estos dos elementos en el material indistintamente del precursor de Zn utilizado.

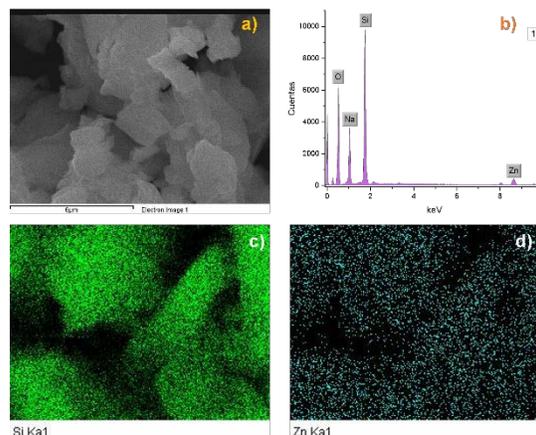


Fig. 9 a) Imagen SEM zincosilicato sintetizado con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ con morfología escamosa. b) Composición elemental zincosilicato (O, Na, Si, Zn). c) y d) Distribución de Si y Zn en el material respectivamente

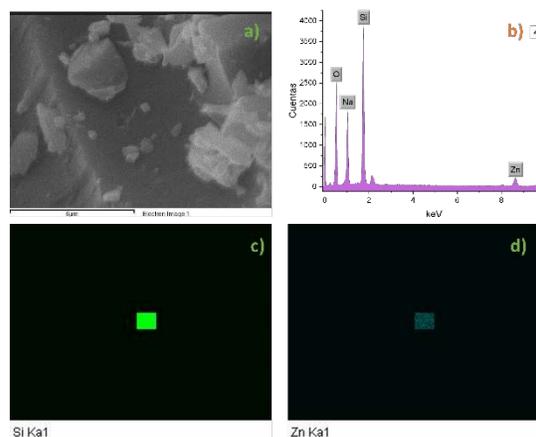


Fig. 10 a) Imagen SEM zincosilicato sintetizado con ZnO con morfología bipiramidal. b) Composición elemental zincosilicato (O, Na, Si, Zn). c) y d) Distribución de Si y Zn en el material respectivamente



Conclusiones

La naturaleza del precursor de zinc tuvo un efecto significativo en la formación de la fase cristalina VPI-7, siendo favorecida al utilizar el óxido de zinc, el cual promueve la formación de la unidad de construcción tipo LOV en tiempos más cortos a los reportados por Suzuki (2011). Así mismo, la incorporación de la etapa de añejamiento condujo a reducir el tamaño de los cristales lo que diversifica las aplicaciones de estos materiales.

Las bandas encontradas en los espectros FT-IR a $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$ confirman la obtención de zincosilicato con fase cristalina VPI-7.

Las condiciones de añejamiento y cristalización influyeron sobre la morfología obtenida en el zincosilicato, obteniéndose partículas de morfología bipiramidal.

Agradecimientos

Miguel Angel Pérez Landeros agradece a Conacyt por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Referencias bibliográficas

Barrer, R. M. (1982). In Hydrothermal chemistry of zeolites, *Academic Press, London*, 251-305.

Bendi, R.S. Beving, D.E., Zanello, L.P., Yan, Y. (2009). Biocompatibility of corrosión-resistant zeolite coating for titanium alloy biomedical implants, *Acta Biomater.* 5, 3265-3271.

Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves, *Wiley-Interscience*, New York.

Cundy. Colin S., Cox, Paul A. (2003) The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* 103, 663–701.

Cundy. Colin S., Cox, Paul A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates, and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 1–78.

Gómez Martín, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Grand, Julien., Awala, Hussein., Mintova, Svetlana. (2016). Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. The Royal Society of Chemistry.



- Hao, J., Lang, S., Mante, F., Pavelić, K., Ozer, F. (2021). Antimicrobial and Mechanical Effects of Zeolite Use in Dental Materials: A Systematic Review. *Acta stomatol Croat*;55(1):76-89.
- Hu, P., Iyokia, K., Yamadaa, H., Yanabab, Y., Oharac, K., Katadad, N., Wakiharaa, (2019). T. Synthesis and characterization of MFI-type zirconosilicate zeolites with high zinc content using mechanochemically treated Si-Zn oxide composite. *Microporous and Mesoporous Materials* 288, 109594.
- Li, D. Li, K., Shan, H. (2019). Improving biocompatibility of titanium alloy scaffolds by calcium incorporated silicate-1 coatings. *Inorg. Chem. Commun.* 102, 61-65.
- Medina, M. E., Platero-Prats, A. E., N. Snejko, A. Rojas, A. Monge, F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Cambor, (2011). *Adv. Mater.*, 23, 5283-5291.
- Ravishankar, R., Kirschhock, C., Schoeman, B. J., Vanoppen, P., Grobet, P., Storck, S., Maier, W. F., Martens, J. A., Schryver, F. C., Jacobs, P. A. (1998). Physicochemical characterization of silicalite-1 nanophase material. *Journal of Physical Chemistry B* 102 (15), pp. 2633-2639.
- Rojas Nuñez, A. E. (2012). Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Suzuki, Y., Wakihara, T., Kohara, S., Itabashi, K., Ogura, M., Okubo, T. (2011). Mechanistic Study on the Synthesis of a Porous Zirconosilicate VPI-7 Containing Three-Membered Rings. *J. Phys. Chem. C*, 115, 443-446.
- Turner, K. K., Nielsen, B.D., O'Connor-Robinson, C.I., Nielsen, F.H., Orth, M.W. (2008). Tissue response to a supplement high in aluminum and silicon, *Biol. Trace Element Res.* 121, 134-148.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131 (1) pp. 175-188.
- Zarrintaj, P., Mahmodi. G., Manouchehri, S., Mashhadzadeh, A., Khodadadi, M., Servatan, M., Reza, M., Azambre, B., Kim, S., Ramsey, J., Habibzadeh, J., Reza, M., Mozafari, M. (2020). Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges. *MedComm.* 1:5-34.



Naturaleza y Tecnología
Número especial
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

9º Encuentro Anual de
Estudiantes
26 al 28 de octubre de 2022



Zhdanov, S. P. (1971). in Molecular Sieve
Zeolites eds E.M. Flanigen, & L.B. Sand.
ACS Adv. Chem. Ser., 101, 20.