



## EFECTO DEL TRATAMIENTO DE SONICACIÓN EN LA SÍNTESIS DEL ZINCOSILICATO VPI-7

Alicia García Delgado <sup>a</sup>, Adriana Medina Ramírez <sup>b</sup>, Georgina García Ruíz <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Maestría en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales. División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, México, [agarciadelgado@ugto.mx](mailto:agarciadelgado@ugto.mx)

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, México, [adriana.medina@ugto.mx](mailto:adriana.medina@ugto.mx)

<sup>c</sup> Ingeniería en Nanotecnología, Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Sahuayo de Morelos, Michoacán, México, [ggarcia@ucemich.edu.mx](mailto:ggarcia@ucemich.edu.mx)

### Resumen

La zeolita VPI-7 es un zincosilicato cristalino con propiedades químicas y estructurales únicas. En particular, exhibe una estructura nanoporosa que es crucial para aplicaciones potenciales como separación de gases, biomedicina, intercambio iónico, catálisis y remediación ambiental. El desempeño de los zincosilicatos depende de sus propiedades fisicoquímicas que pueden modularse durante el proceso de síntesis. En este sentido, el objetivo de este estudio fue evaluar el efecto del tratamiento de sonicación sobre la cristalización del zincosilicato VPI-7. La síntesis se llevó a cabo por el método hidrotérmal evaluando las condiciones del tratamiento de añejamiento (tiempo de sonicación) previo al paso de cristalización. Los productos sintetizados se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). De acuerdo con los resultados obtenidos, la incorporación de la etapa de sonicación tuvo un efecto significativo sobre la cristalinidad y la morfología del zincosilicato, obteniéndose cristales en forma de agujas, nanohojas y nanoestructuras tipo setas.

*Palabras clave: zincosilicato; VPI-7; añejamiento; sonicación.*



## EFFECT OF SONICATION TREATMENT ON THE SYNTHESIS OF ZINCOSILICATE VPI-7

### Abstract

VPI-7 zeolite is a crystalline zincosilicate with unique chemical and structural properties. In particular, it exhibits a nanoporous structure that is crucial for potential applications such as gas separation, biomedicine, ion exchange, catalysis, and environmental remediation. The performance of zincosilicates depends on their physicochemical properties that can be modulated during the synthesis process. In this sense, the objective of this study was to evaluate the effect of the sonication treatment on the crystallization of the zincosilicate VPI 7. The synthesis was carried out by the hydrothermal method, evaluating the conditions of the aging treatment (sonication time) prior to the step of crystallization. The synthesized products were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). According to the results obtained, the incorporation of the sonication stage had a significant effect on the crystallinity and morphology of the zincosilicate, obtaining crystals in the form of needles, nanosheets and mushroom-like nanostructures.

*Keywords:* zincosilicate; VPI-7; aging; sonication.

### 1. Introducción

#### Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con propiedades químicas y estructurales únicas, en particular, exhiben una estructura microporosa que es crucial para muchas aplicaciones industriales como separación de gases, membranas, medicina, intercambio iónico, catálisis y remediación medio ambiental

(Sankarapandian K., 1997). Está compuesta de tetraedros  $TO_4$  unidos entre sí por iones de oxígeno. Para una estructura completamente silíceica, la combinación de unidades  $TO_4$  ( $T = Si$ ) de esta manera conduce a la sílice ( $SiO_2$ ), que es un sólido sin carga (Payra P., 2003). La red de sílice cargada negativamente requiere la presencia de cationes externos



a la red dentro de la estructura para mantener la red principal neutra.

Los cationes extraestructurales son intercambiables y dan lugar a un intercambio iónico que modifica la química de estos materiales.

En los últimos años, las zeolitas han encontrado su lugar en el campo de las aplicaciones biomédicas, particularmente en la ingeniería de tejidos óseos y dentales, así como en su uso como agentes antibacterianos. Aunque la zeolita por sí sola tiene un impacto limitado en las propiedades antimicrobianas, se ha demostrado que su efectividad aumenta cuando se incorporan iones como plata o zinc (Hao, 2021).

La síntesis de zeolitas se realiza en sistemas discontinuos, en el que se mezclan soluciones de aluminato y silicato, y luego se somete a un tratamiento hidrotermal (HT) a temperaturas de 30–180 °C por diferentes tiempos (minutos a días) (Payra P., 2003) esto último depende de la fase zeolítica que se desea obtener.

La suposición general es que la cristalización de las zeolitas procede a través de dos pasos (Figura 1):



**Figura 1:** Gráfico que muestra las etapas de nucleación y crecimiento de las zeolitas. Tomada y adaptada de Odriozola (2010).

a) Nucleación de partículas discretas de la nueva fase; y b) crecimiento de cristales de zeolita.

La etapa de crecimiento y el producto final dependerán en gran medida del tratamiento de añejamiento dado a la solución precursora.

Los procedimientos de añejamiento se han utilizado cada vez más para controlar el tamaño del cristal de las zeolitas. De esta manera, son una herramienta valiosa en los estudios sobre el mecanismo de nucleación (Cundy, 2005).

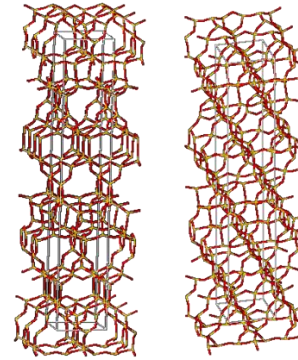
El añejamiento de las mezclas de reacción se lleva a cabo con mayor frecuencia a temperatura ambiente. Sin embargo, puede realizarse a temperaturas más elevadas, e incluso superior a la temperatura de síntesis. Así mismo, se incorporan pretratamientos de añejamiento como la sonicación.



El efecto neto del tratamiento de añejamiento, es introducir en la mezcla de reacción entidades que no estarían presentes si la composición simplemente se prepara y calienta a la temperatura de funcionamiento normal. La mezcla de reacción añejada tendrá un perfil de nucleación diferente al de la composición no modificada, lo que da como resultado un comportamiento cinético diferente y cambios en el tamaño del cristal del producto, así como en la distribución nucleica.

La incorporación de heteroátomos distintos a Si y Al en la estructura zeolítica, da lugar a zeotipos, como titanosilicatos, aluminifosfatos, zincosilicatos, etc.

Entre los zincosilicatos se encuentra la zeolita VPI-7 que es un zincosilicato de topología VSV (Figura 2).



**Figura 2:** Estructura VSV de la zeolita VPI-7. Tomada de International Zeolite Association (IZA).

En los zincosilicatos los tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{ZnO}_4^{2-}$  forman estructuras de anillos simples de 3, 4 y 5 miembros (3MR, 4MR y 5MR, respectivamente) y dobles como anillos de 8 y 9 miembros (8MR y 9MR) (unidades secundarias), que a su vez forman unidades terciarias de las cuales surgen cavidades y canales, las cuales conforman la estructura zeolítica.

Los zincosilicatos de topología VSV resultan de interés para aplicaciones en el área biomédica. Wang S. (2019) sintetizó andamiajes de zincosilicato VPI-7, que evaluó para la reconstrucción como tejido óseo, reportando resultados favorecedores donde se observó que el andamiaje que contenía a la zeolita VPI-7 presentaba actividad remineralizante por lo que se puede utilizar en la reconstrucción ósea.

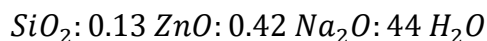


Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del tratamiento de sonicación sobre el grado de cristalinidad y morfología de la zeolita VPI-7.

## 2. Metodología

### 2.1. Síntesis de la zeolita VPI-7

La síntesis de la zeolita VPI-7 se llevó a cabo a través del método hidrotermal a un tiempo de cristalización de 3 días y temperatura de 175°C con una composición química molar de (Pérez L. 2022):



En este proceso de síntesis se evaluó el efecto del tiempo de sonicación entre 1 h y 2 h (Tabla 1) sobre la cristalinidad, tamaño y morfología del material zeolítico.

**Tabla 1:** Condiciones de síntesis de la zeolita VPI-7.

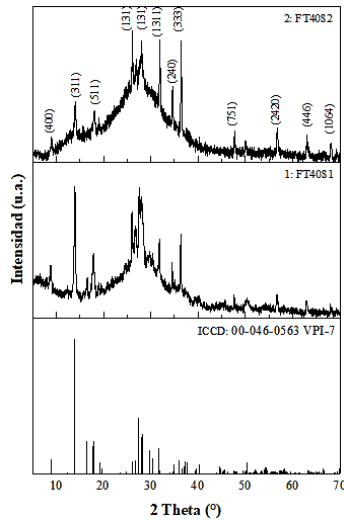
Experimento	Precursor	Añejamiento
1: FT40S1	Sílice	T 40°C Sonic
	FUMED	1h
2: FT40S2	Sílice	T 40°C Sonic
	FUMED	2h

### 2.2. Caracterización de la zeolita VPI-7

La caracterización de los materiales se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX), usando un difractor PANalytical Modelo Empyrean a una radiación CuK  $\alpha$  ( $\lambda=1.5604 \text{ \AA}$ ) en el rango de 5°–80° de 2 $\theta$ . Para conocer los cambios en la estructura zeolítica 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<sup>-1</sup>. Finalmente, para conocer la morfología se usó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la distribución elemental en el material se determinó mediante de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para lo cual se utilizó un microscopio JEOL modelo JSV-661LV.

### 2.3. Resultados y Discusión

En la Figura 3a y 3b se muestran los patrones de DRX de los zincosilicatos VPI-7 sintetizados, evaluando el efecto del tiempo de sonicación de 1h y 2h respectivamente.

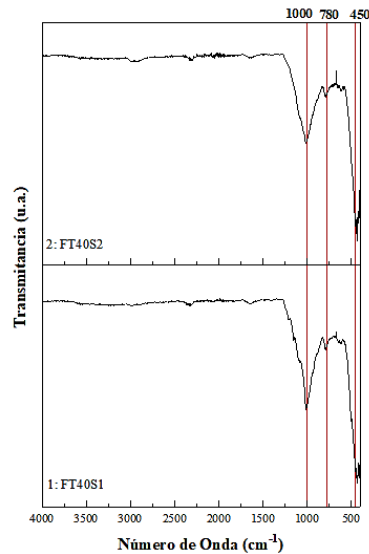


**Figura 3:** Patrones de DRX de 7: Síntesis de la zeolita VPI-7 a tiempo de sonicación de 1 h y 8: Síntesis de la zeolita VPI-7 a tiempo de sonicación de 2 h.

El efecto del tiempo de sonicación resulta importante en el proceso de nucleación y cristalización de la zeolita, resultando más favorecedor un tiempo de sonicado de 1h, esto se debe a que la aplicación de sonicación antes del calentamiento podría dar como resultado la producción de más núcleos de cristal a niveles de sobresaturación mucho más bajos (Askaris S., 2013). En la muestra 2 claramente se identifican menos señales de los planos cristalográficos que en la muestra 1 correspondientes a la carta cristalográfica de la zeolita VPI-7 (ICDD 00-046-0563) ya que en el experimento 2 debido a los períodos de sonicación más largos (2h) interfirieron con el proceso de nucleación

y como consecuencia en la cristalinidad final del material sintetizado. El efecto del tratamiento de sonicado se debe a que las vibraciones propias de la sonicación, producen burbujas o cavidades en el líquido precursor las cuales acumulan energía mientras crecen hasta cierto tamaño hasta alcanzar la máxima presión de rarefacción. Posteriormente, las burbujas colapsan y liberan una gran cantidad de energía de ondas de choque que provoca un efecto de agitación que da como resultado una mezcla más uniforme y rápida de las especies de Si y Zn, lo que mejora la transferencia de masa en la solución reactiva de manera más eficiente. Con esta transferencia de masa mejorada, la energía liberada es suficiente para iniciar la nucleación y promover el crecimiento de cristales en la solución, mejorando finalmente el grado de cristalinidad y obtención de la fase deseada (Ng T., 2019).

En la Figura 4 se muestran los espectros obtenidos para los zincosilicatos sintetizados.

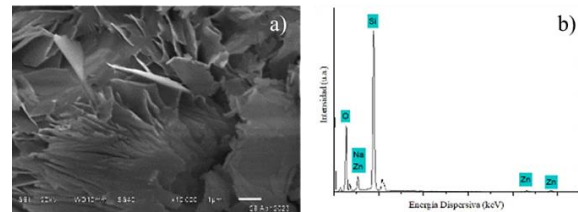


**Figura 4:** Espectros de IR de las síntesis de la zeolita VPI-7 a diferentes condiciones.

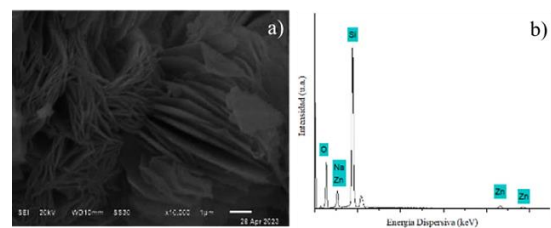
En los espectros de infrarrojo se pueden observar distintas señales dentro de las cuales destacan  $405-450\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de los enlaces Si-O-Si (Han J., 2019). Por otra parte, se observa una señal  $780-784\text{ cm}^{-1}$  vibración que indica flexión simétrica del tetraedro externo a la red cristalina de la zeolita (Dong A., 2002). Esta vibración se atribuye para los anillos de 4 miembros, los cuales son algunas de las unidades de construcción secundarias de la fase zeolítica VPI-7, debido a que estos anillos contienen un número bajo de miembros, las bandas que se obtienen a partir de estos anillos se producen en números de onda relativamente altos en los que se encuentran unidades de construcción en los

materiales zeolíticos (Mozgawa W., 2011). Finalmente, se observa una señal alrededor de  $930-1000\text{ cm}^{-1}$  que indican las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si según Ng T. (2019). Estas características vibratorias dependen del tipo de estructura zeolítica considerada y de la relación Si/Al (Zecchina A., 1997). El ensanchamiento de la señal cercana a los  $405-450\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la sustitución de un átomo de Si por un átomo de Zn en el enlace Si-O-Si quedando un enlace Si-O-Zn (Palcic, 2019).

Las micrografías obtenidas por SEM y los resultados de la composición elemental de los materiales zeolíticos sintetizados se muestran en la Figura 5 y 6.



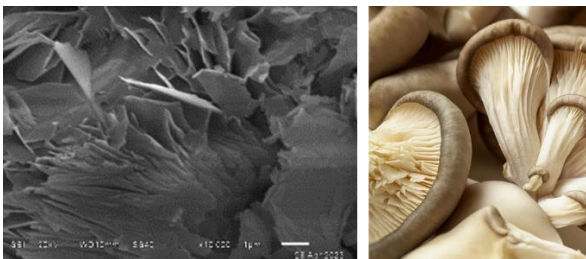
**Figura 5:** Micrografía y EDS del experimento 1: FT40S1



**Figura 6:** Micrografía y EDS del experimento 2: FT40S2



En ambos resultados por EDS se observa que los materiales tienen una composición elemental correspondiente a la zeolita VPI-7 con presencia de Si, O, Na y Zn. Con respecto a las micrografías se observa que los materiales obtenidos se obtuvieron en morfologías alargadas de tipo nanoláminas apiladas de manera que asemejan a un acordeón o la parte trasera de una seta (Figura 7). Cabe mencionar que la morfología característica del zincosilicato es de tipo rod Wang S. (2019), por lo que, con base en los resultados obtenidos, la etapa de sonicación permite diversificar la morfología del zincosilicato lo cual incide de forma directa en su campo de aplicación.



**Figura 7:** Semejanza de la morfología de las zeolitas sintetizadas y las setas.

### 3. Conclusiones

La incorporación de una etapa de sonicación en conjunto con el añejamiento influyó de forma significativa en la cristalinidad y morfología del zincosilicato

VPI-7. Estos resultados indican que la sonicación modifica la cinética de nucleación en la mezcla de reacción, promoviendo la formación de nanoestructuras conformadas por nanoláminas, morfología que diversifica las aplicaciones de los zincosilicatos.

### Referencias bibliográficas

Askari, S., Miar Alipour, S., Halladj, R., & Davood Abadi Farahani, M. H. (2013). *Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review*. Journal of Porous Materials, 20, 285-302.

Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. Microporous and mesoporous materials, 82(1-2), 1-78.

Dong, A., Wang, Y., Tang, Y., Ren, N., Zhang, Y. A. H. O. N. G., Yue, Y. I. N. G. H. O. N. G., & Gao, Z. (2002). *Zeolitic tissue through wood cell templating*. Advanced Materials, 14(12), 926-929.

Han, J., Ha, Y., Guo, M., Zhao, P., Liu, Q., Liu, C., ... & Li, Z. (2019). *Synthesis of zeolite SSZ-13 from coal gangue via ultrasonic pretreatment combined with hydrothermal growth method*. Ultrasonics Sonochemistry, 59, 104703.

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.

Landeros, M. Á. P., Ramírez, A. M., & Camacho, B. R. (2022). *Efecto del Precursor de Zn en la Obtención de Zincosilicatos de Topología VSV.* Naturaleza y Tecnología, 9(4).

Mozgawa, W., Krol, M., & Barczyk, K. (2011). FT-IR studies of zeolites from different structural groups. Chemik, 65(7), 667-674.

Ng, T. Y. S., Chew, T. L., Yeong, Y. F., Jawad, Z. A., & Ho, C. D. (2019). *Zeolite RHO synthesis accelerated by ultrasonic irradiation treatment.* Scientific reports, 9(1), 15062.

Odrizola, J. A. (2010). 2. *Synthesis and identification methods for zeolites and MOFs.* Zeolites and Metal-Organic Frameworks, 25.

Palčić, A., Szyja, B. M., Mičetić, M., Čendak, T., Akouche, M., Juraić, K., ... & Valtchev, V. (2019). *Impact of the Zn source on the RSN-type zeolite formation.* Inorganic Chemistry Frontiers, 6(9), 2279-2290.

Payra, P., & Dutta, P. K. (2003). *Zeolites: a primer.* In Handbook of zeolite science and technology (pp. 1-24). CRC press.

Sankarapandian, K., Kalachandra H. *Influence of resin molecular structure on the processibility and physical behavior of a dental composite matrix.* Journal of Advanced Materials (1997); 28:59-63

Suzuki, Y., Wakihara, T., Kohara, S., Itabashi, K., Ogura, M., Okubo, T. (2011). *Mechanistic Study on the Synthesis of a Porous Zincosilicate VPI-7 Containing Three-Membered Rings.* J. Phys. Chem. C, 115, 443–446.

Wang, S., Li, R., Wei, Y., Wang, Q., Zhang, T., Sun, C., ... & Yu, J. (2019). *Antibacterial activity of Ag-incorporated zincosilicate zeolite scaffolds fabricated by additive manufacturing.* Inorganic Chemistry Communications, 105, 31-35.

Zecchina, A., Marchese, L., Bordiga, S., Paze, C., & Gianotti, E. (1997). *Vibrational spectroscopy of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions in zeolitic materials: An IR study.* The Journal of Physical Chemistry B, 101(48), 10128-10135.