



## EFFECTO DEL MÉTODO DE SEMBRADO ASISTIDO POR SONICACIÓN SOBRE LA INCORPORACIÓN DE Ti EN ZEOLITA EMC-2

Diego Iván Suárez Valencia<sup>a</sup>, José Alfredo Salinas Cano<sup>a</sup>, Beatriz Ruiz Camacho<sup>a</sup>, Claudia M. López Badillo<sup>b</sup>, Georgina García Ruiz<sup>c</sup>, Jesús Isaac Minchaca Mojica<sup>a</sup>, Adriana Medina Ramirez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exacta, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta s/n Col. Noria Alta, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato, México. [adriana.medina@ugto.mx](mailto:adriana.medina@ugto.mx)

<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

### Resumen

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la incorporación de Ti sobre la cristalización de la zeolita EMC-2, utilizando un método de sembrado asistido por sonicación. Para la metodología de sembrado se utilizó cristal semilla de fase zeolítica EMC-2, esta se dispersó mediante agitación mecánica o sonicación. Se estudió el efecto de la relación Si/(Ti+Al) sobre la formación de la fase zeolítica. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) equipada con Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). Los resultados indicaron la obtención de un inter-crecimiento de fases zeolíticas FAU-EMT. La cantidad de Ti presente en la mezcla de reacción influyó sobre la cristalinidad y morfología del titanosilicato obtenido. La sonicación favoreció un mayor contenido de titanio en el material zeolítico.

*Palabras clave:* Zeolita EMC-2; titanio; heteroátomo; sonicación; cristal-semilla.



## EFFECT OF SEEDING METHOD ASSISTED BY SONICATION ON THE Ti INCORPORATION ON ZEOLITE EMC-2

### Abstract

In the present work the effect of Ti incorporation on crystallization of zeolite EMC-2 by using a seeding method assisted by sonication was evaluated. For seeding methodology, seeds of zeolite EMC-2 were dispersed either by mechanical stirring or sonication. The effect of Si/(Ti+Al) ratio on the formation of zeolite phase was studied. Materials were characterized by X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) equipped with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). The findings indicated the formation of intergrowth FAU-EMT. The amount of titanium presents in the reaction mixture influenced on the crystallinity and the morphology of the obtained titanosilicate. The sonication favored higher titanium content on the zeolitic material.

*Keywords:* Zeolite EMC-2; titanium; heteroatom; sonication; seed-crystal

### 1. Introducción

#### *Zeolitas*

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de estructura microporosa. A diferencia de otros materiales porosos, las zeolitas se caracterizan por poseer poros ordenados que pueden estar interconectados entre sí. Esto les permite que se utilicen como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores, entre otras aplicaciones. Particularmente, la estructura porosa ordenada les confiere a las zeolitas actuar como un tamiz molecular; siendo selectivos por forma y tamaño. Esta característica es de gran importancia en procesos catalíticos. Las

dimensiones de estos poros varían entre un tipo de zeolita y otra, lo cual depende de su topología. Esta está constituida por tetraedros  $TO_4$  (donde T puede ser Si, o Al) que se van interconectando para formar unidades más complejas que se denominan anillos, cadenas y cajas.

Las propiedades de las zeolitas pueden ajustarse modulando las condiciones de síntesis y los tratamientos post-síntesis. Por ejemplo, la sustitución isomórfica que consiste en sustituir al Si o Al por elementos trivalentes o tetravalentes (heteroátomos). Este cambio da lugar a características innovadoras de los materiales zeolíticos.



Entre los heteroátomos se encuentran el B, Fe, Ga, Ge y Ti.

### *El Titanio*

El titanio es uno de los elementos de transición que es abundante en nuestro planeta. Por sus propiedades es usado en procesos de tratamiento de agua, para remover y/o degradar diversos contaminantes; además posee propiedades antimicrobianas y catalíticas para distintos procesos químicos (Foster y col., 2011; ManBen & Schafer, 2020; Gopinath y col., 2020).

Específicamente, los catalizadores basados en titanio pueden obtenerse mediante dispersión del titanio o por sustitución heteroatómica en estructuras de base sílice lo que les confiere una alta actividad y selectividad (Bokhoven & Lamberti, 2014). Los titanosilicatos juegan un papel crítico para la transformación de biomasa (Millini y col., 2023). Sin mencionar, que la sustitución isomórfica abre nuevas posibilidades en aplicaciones de catálisis heterogénea y fotocatalisis.

En general los titanosilicatos de zeolita combinan las ventajas de los catalizadores libres de aluminio con las propiedades de los

catalizadores de TiO<sub>2</sub> debido a la dispersión atómica del Ti (IV) dentro de la red zeolítica o en su superficie externa. Lo anterior, promueve que las especies de titanio aisladas activen peróxidos, en la oxidación selectiva de diversos compuestos orgánicos. Por lo que, modulando las propiedades del titanosilicato es posible diseñar un amplio rango de materiales con estructura, morfología, tamaño de poro y cristalinidad distintas (Barrocas y col., 2022).

Por otra parte, las especies de titanio incorporadas a la estructura zeolítica han mostrado una alta actividad fotocatalítica en la descomposición de NO a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Estas reacciones fotocatalíticas son controladas por la transferencia de carga de los estados excitados de las especies aisladas de Ti (IV), cuya reactividad depende de su ambiente local, el cual es determinado por la estructura cristalina de la zeolita (Barrocas y col., 2022).

### *Síntesis de zeolitas*

La obtención de zeolitas generalmente, se lleva a cabo mediante el método hidrotermal. Dependiendo de la topología zeolítica a sintetizar, se definen la temperatura y tiempo de cristalización. Ciertas estructuras zeolíticas requieren del uso de un agente



director de estructura (SDA) para darle la forma y tamaño específico a sus cavidades y poros. Sin embargo, el SDA suele ser de alto costo y requiere de etapas adicionales para su eliminación. Una alternativa al uso de SDA, es el método de sembrado. El proceso consiste en añadir a la mezcla de reacción, cristales de la fase zeolítica de interés, que actuarán como centros de nucleación para la cristalización de la zeolita.

En la búsqueda de métodos de síntesis más verdes la sonicación es de gran interés, debido a que mejora la transferencia de masa e impacta en las reacciones de depolimeración/polimerización aumentando la concentración de especies solubles requeridas para la formación de nanocristales zeolíticos (Mintova y Col., 2013).

Es por ello, que en el presente trabajo, se planteó evaluar el efecto de la incorporación de Ti en zeolita EMC-2 utilizando el método de sembrado asistido por sonicación, previo al tratamiento hidrotermal. Para ello, se evaluó el efecto de la relación  $Si/(Al+Ti)$  y el método de dispersión del cristal semilla (agitación mecánica y sonicación) sobre la cristalinidad y morfología de titanosilicatos de zeolita EMC-2.

## 2. Metodología

La obtención de los materiales zeolíticos se realizó mediante el método hidrotermal con adición de cristal semilla. Los precursores utilizados fueron sílice coloidal, aluminato de sodio, hidróxido de potasio, isopropóxido de titanio, y agua desionizada como disolvente. Se prepararon soluciones precursoras de sílice y de alúmina en medio alcalino. Una vez obtenidas las soluciones, la solución de alúmina se adicionó gota a gota a la solución de sílice, la mezcla se mantuvo en agitación por 10 min. Esta fue dividida en 2 volúmenes iguales (E0M y E5M). A cada volumen se le añadió cristal semilla de zeolita EMC-2 previamente sintetizada. Para la dispersión del cristal semilla se utilizó agitación mecánica o sonicación. La mezcla E0M con el cristal semilla se sometió a agitación mecánica por 15 min, mientras la mezcla E5M se llevó a sonicación, mediante sonicador de punta (150W) por 5 min. Posteriormente, cada mezcla se sometió a tratamiento hidrotermal a 40°C por 24 h. El producto obtenido se recuperó, se lavó con agua desionizada y se secó a 60°C por 12 h.

Para la incorporación de titanio al material zeolítico, el procedimiento fue el mismo, con la diferencia de que el isopropóxido de



titanio se añadió a la solución precursora de sílice. En este caso se evaluaron dos relaciones molares Si/(Al+Ti): 1.87 y 4.12. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de síntesis evaluadas. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y EDS.

### 3. Resultados y Discusión.

Como resultado de la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos se encontró que la cristalinidad, la morfología y composición química de las zeolitas sintetizadas se vieron influenciadas por la aplicación de la sonicación y por el contenido de Ti en la mezcla de reacción, tal como se describe a continuación.

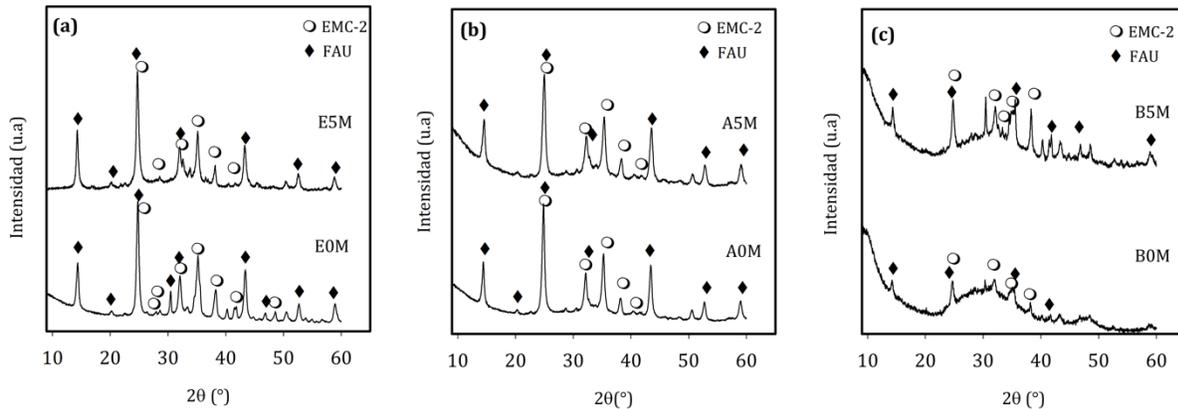
En la Fig. 1 se muestran los patrones de DRX de los materiales sintetizados. Como puede observarse se detectó la coexistencia de las fases zeolíticas EMC-2 (ICDD 55-

0747) y FAU (ICDD 76-0110) en todas las muestras. La obtención de la zeolita FAU en conjunto con la EMC-2 se debe que ambas topologías zeolíticas poseen como unidad de construcción de la red zeolítica a la caja SOD. Adicionalmente, la composición química del cristal semilla y del gel, así como los parámetros de cristalización influyen significativamente en el tipo de fase obtenida. Particularmente, Chaterlard y col., (2024) reportan que el uso de cristal semilla de EMC-2 es poco selectivo para dirigir la síntesis hacia esta topología, debido a que el cristal semilla contiene dominios de tipo FAU que conducen a obtener intercrecimientos de FAU-EMT, esto explicaría lo observado por DRX.

Así mismo, se observó que la adición del precursor de titanio a la mezcla de reacción influye en la cristalinidad del material obtenido.

**Tabla 1.** Condiciones de síntesis evaluadas

Muestra	Composición química	Dispersión de cristal semilla
E0M	5.15SiO <sub>2</sub> : 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Agitación mecánica
E5M	5.15SiO <sub>2</sub> : 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Sonicación
A0M	5.15SiO <sub>2</sub> : 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.75Ti: 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Agitación mecánica
A5M	5.15SiO <sub>2</sub> : 1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.75Ti: 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Sonicación
B0M	5.15SiO <sub>2</sub> : 0.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.75Ti: 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Agitación mecánica
B5M	5.15SiO <sub>2</sub> : 0.25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.75Ti: 18.5Na <sub>2</sub> O: 240H <sub>2</sub> O	Sonicación



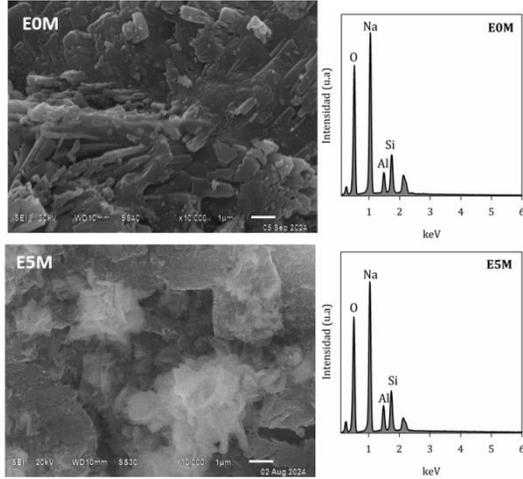
**Figura 1.** Patrones de DRX de las zeolitas sintetizadas

Conforme se incrementó la cantidad de Ti en la mezcla de reacción y se redujó el contenido de Al, el material presentó un alto contenido de fase amorfa (Fig 1c). Esto puede relacionarse a que el heteroátomo puede actuar como un disruptor de la formación de la red zeolítica (Mallette y col., 2024). Además de que una alta concentración del heteroátomo puede generar el colapso de la estructura zeolítica (Moosavifar y col., 2023). Respecto a la aplicación de la sonicación para la dispersión del cristal semilla en la mezcla de reacción, se observó que el material obtenido presenta una disminución en la cristalinidad con respecto a la dispersión mediante agitación mecánica. Esto se asocia a que la sonicación acelera la cinética de nucleación pero modifica la cinética de cristalización, la cual se ve influenciada por el tiempo de

sonicación que puede promover una transición orden-desorden (Jusoh y col., 2017).

Los análisis mediante MEB (Fig. 2) muestran que el material zeolítico E0M de tipo aluminosilicato está constituido por agregados de partículas alargadas, mientras que cuando se aplica la sonicación (E5M) la morfología consistió de partículas laminares y agregados de partículas tipo aguja. Lo anterior puede relacionarse a la alta energía generada por la cavitación, que impacta en la morfología y tamaño del cristal obtenido (Zhou y col. 2022).

Por su parte, la adición del titanio en el material zeolítico, condujo a cambios importantes en la morfología (Fig. 3).



**Figura 2.** Micrografías y espectros EDS de las zeolitas aluminosilicato sintetizadas.

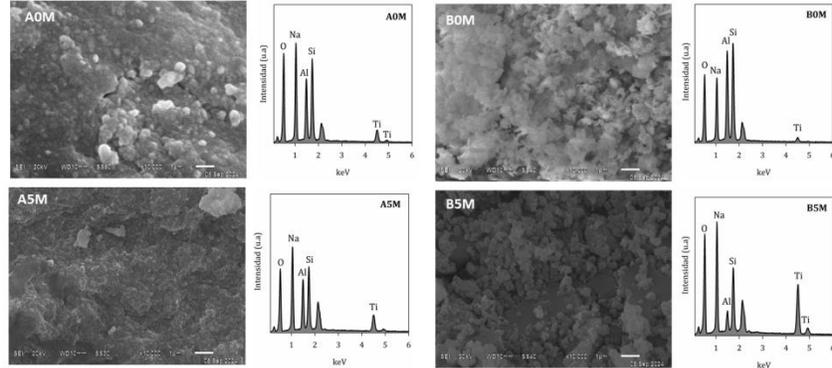
En el caso de los titanosilicatos con bajo contenido de precursor de titanio (A0M y A5M) se observaron agregados de pequeñas partículas pseudo-esféricas (A0M) y partículas alargadas (A5M). Mientras que al incrementar la cantidad de Ti (B0M y B5M) se observaron partículas de morfología irregular y de aspecto esponjoso, asociadas a la fase amorfa detectada por DRX. Así mismo, se observaron partículas tipo aguja. Los cambios observados en la morfología, debido a la incorporación del Ti se pueden relacionar a que el heteroátomo influye a nivel molecular en el proceso de cristalización alterando su cinética; modificando el tamaño y forma de los cristales zeolíticos (Mallette y col. 2024).

De acuerdo al análisis EDS de los materiales zeolíticos sintetizados, la sonicación aplicada previo al tratamiento hidrotérmal promueve una mayor incorporación de titanio en la zeolita. Para el titanosilicato A0M se obtuvo una relación Si/Ti de 5.4 mientras que para el titanosilicato A5M la relación Si/Ti fue de 3.23. Por su parte, la relación Al/Ti fue de 4.03 y de 2.58 para A0M y A5M, respectivamente. Este comportamiento se debe a que la sonicación promueve el proceso de disolución de los precursores en la mezcla de reacción (Jusoh y col., 2017).

#### 4. Conclusiones

La incorporación del cristal semilla asistido por sonicación promovió la obtención de titanosilicatos cristalinos con intercrecimiento FAU-EMT. La cantidad del precursor de titanio es determinante para la formación de un titanosilicato ordenado, a alto contenido de Ti la cristalinidad se ve reducida drásticamente. Respecto a la sonicación esta favorece la cantidad de Ti incorporado en el material zeolítico.

Estudios adicionales se llevarán a cabo para determinar las propiedades texturales así como el tipo de especies de Ti incorporados al material zeolítico.



1

**Figura 3.** Micrografías y espectros EDS de las zeolitas titanosilicatos sintetizadas.

Además de realizar un análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión para observar a mayor detalle las morfologías obtenidas en los titanosilicatos sintetizados.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato, por el apoyo otorgado a través del Proyecto CIIC 187/2024. Diego Iván Suárez Valencia y José Alfredo Salinas Cano agradecen por la beca otorgada para realizar la presente investigación.

### Referencias bibliográficas

Barrocas B.T, Prech J, Edelmannova M.F, Szaniawska E, Koci K, Cejka J. (2022). Titanosilicates enhance carbon dioxide photocatalytic reduction. *Applied Materials*

*Today*, 26, 101392,  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101392>

Bokhoven J.A, Lamberti A. (2014). Structure of aluminum, iron, and other heteroatoms in zeolites by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 277–278, 275–290,  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.013>

Chaterlard C., Martinez-Franco R., Dodin M., Tuel A. (2024). Seed-assisted crystallization of high-silica cubic and hexagonal faujasite polymorphs in the presence of the tetraethylammonium (TEA<sup>+</sup>) cation. *Crystal Engineering Communications*, 26, 4073-4081.  
<https://doi.org/10.1039/D4CE00257A>

Foster H.A, Ditta I.B, Varghese S, Steele A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism



of antimicrobial activity. *Applied Microbiology Biotechnology*, 90, 1847-1868.  
<https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>

Gopinath K.P, Madhav N.V., Krishnan A., Malolan R., Rangarajan G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270, 110906,  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>

Jusoh N., Yeong Y.F., Mohamad M., Lau K.K., Shariff A. (2017). Rapid-synthesis of zeolite T via sonochemical-assisted hydrothermal growth method. *Ultrasonics Sonochemistry*. 34, 273-280,  
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.033>

Mallete A.J., Shilpa K, Rimer J.D. (2024). The current understanding of mechanistic pathways in zeolite crystallization. *Chemical Reviews*, 124, 3416-3493.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00801>

ManBen M., Schafer L.L. (2020). Titanium catalysis for the synthesis of fine chemicals – development and trends. *Chemical Society Reviews*, 49, 6947-6994.  
<https://doi.org/10.1039/D0CS00229A>

Millini R, Bellussi G, Pollesel P, Rizzo C, Perego C. (2023). Beyond TS-1: Background and recent advances in the synthesis of Ti-containing zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 358, 112660,  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112286>

Mintova S., Gilson J-P., Valtchev V. (2013). Advances in nanosized zeolites. *Nanoscale*, 5, 6693-6703,  
<https://doi.org/10.1039/C3NR01629C>

Moosavifar M., Pezeshki B., Khani A., Khanmohammadi A., Ahmad J. (2023) Isomorphous Zn-substitution on Y zeolite structure by the hydrothermal method as a novel strategy: evaluation by methyl orange photodegradation. *Journal of Cluster Science*, 34, 2951-2962,  
<https://doi.org/10.1007/s10876-023-02431-w>

Zhou L., Wang M., Yang S., Guo W., Pu X., He Y., Zhu J., Wang B., Zheng M., Liu S., Zhang Y. (2022). Facile synthesis of mesoporous ZSM-5 aided by sonication and its application for VOCs capture. *Ultrasonics Sonochemistry*, 88, 106898,  
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106098>