






## Caracterización fisicoquímica mediante DRX y MEB-EDS de la zeolita sintética comercial 13X-HP

### Physical chemistry characterization by XRD and SEM-EDS of synthetic zeolite commercial 13X-HP

P. Morales-García <sup>a,\*</sup>, F. Legorreta-García <sup>a</sup>, E. Cardoso-Legorreta <sup>a</sup>, M. Pérez-Labra <sup>a</sup>, J. Samaniego-Benítez <sup>b</sup>  
<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.  
<sup>b</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, 11500, CDMX, México.

#### Resumen

Se adquirió la zeolita sintética comercial 13X-HP, la cual es comercializada como tamiz molecular para su aplicación en concentradores de oxígeno. El número 13 en el nombre del producto indica que el catión intercambiable presente es sodio, así mismo la letra "X" es correspondiente con la estructura Faujasita, por lo que las técnicas DRX y MEB-EDS se implementaron para corroborar estos valores. Los resultados arrojaron una alta pureza cristalina, correspondiendo casi todos los picos reportados para la estructura Faujasita, así como la morfología característica; el barrido elemental EDS mostró la ausencia de impurezas en el material y una relación Si/Al inferior a 1.5.

#### Palabras Clave:

Zeolita, Faujasita, Catión, 13X.

#### Abstract

The commercial synthetic zeolite 13X-HP was purchased, which is marketed as a molecular sieve for application in oxygen concentrators. The number 13 in the name of the product indicates that the exchangeable cation present is sodium, likewise the letter "X" corresponds to the Faujasite structure, so the XRD and SEM-EDS techniques were implemented to corroborate these values. The results showed a high crystalline purity, corresponding almost all the peaks reported for the faujasite structure, as well as the characteristic morphology; the EDS elemental scan showed the absence of impurities in the material and Si/Al ratio less than 1.5.

#### Keywords:

Zeolite, Faujasite, Cation, 13X.

## 1. Introducción

Las zeolitas son materiales pertenecientes a la familia de los aluminosilicatos, específicamente en el apartado de los tectosilicatos, esto se debe a la particularidad en su formación que inicia a partir de tetraedros de Silicio o Aluminio; para este último, el tetraedro se encuentra desbalanceado electrónicamente formando un anión que la estructura final neutraliza mediante la aceptación de un átomo (catión). Entre las cualidades principales de una zeolita encontramos una alta porosidad debida a "canales" presentes en la estructura cristalina, por lo que son usadas ampliamente como absorbentes, sumando a esto el catión intercambiable de la estructura, sus posibilidades aumentan

llegando a tener usos tan importantes como el de catalizadores en la industria petrolera. Si bien, son materiales que se encuentran en la naturaleza, la producción de ellos de manera sintética permite explorar nuevas aplicaciones y tener un mejor control en la pureza de las fases y propiedades específicas para cada campo.

Las zeolitas sintéticas tipo X se inventaron a finales de los 40's por R. M. Milton y D. W. Breck (Yang, 2003), fueron pioneras en las aplicaciones industriales, debido a que su contraparte natural no podía ser usada a ese nivel por el alto contenido de materia ajena a la deseada. Los primeros pasos en este campo sucedieron como absorbentes, sin embargo, a principios de 1959 comenzarían su camino como catalizador y tamiz molecular en la industria petrolera (Margeta & Farkaš, 2019). Actualmente, sus

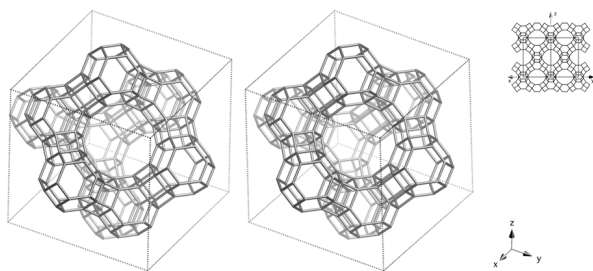
\*Autor para la correspondencia: mo262940@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: mo262940@uaeh.edu.mx (Pablo Morales García), profe\_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta García), edgarc@uaeh.edu.mx (Edgar Cardoso Legorreta), miguelabra@hotmail.com (Miguel Pérez Labra), jose.samaniego@conacyt.mx (José Enrique Samaniego Benítez)

aplicaciones son especialmente en concentradores de oxígeno, sin embargo, el tipo de estructura, área superficial y tamaño de poro continúan manteniéndola como un candidato a catalizador y tamiz molecular en diferentes reacciones, entre ellas las naftas.

Hoy en día, existen más de 200 tipos de zeolitas, acorde a la *International Zeolite Association (IZA)*, por lo cual su clasificación se ha vuelto más exhaustiva, agrupándolas en primera instancia conforme a su estructura. En este apartado la zeolita tipo X comparte estructura con la zeolita tipo Y, Faujasita, por lo que su distinción es en la relación Si/Al, siendo menor a 1.5 y mayor a 2, respectivamente. En lo referente al catión intercambiable hay un amplio número de ellos siendo los alcalinos y alcalinotérreos los principales debido a sus valencias 1+ y 2+, por lo que este parámetro no es distintivo de cada tipo, solo se tiene asignado un número a cada elemento, ejemplo, 13 para el ion sodio (Na).

Finalmente, este trabajo pretende determinar las cualidades principales en la clasificación de las zeolitas acorde a IZA database, que son estructura y relación Si/Al, así como una evaluación de pureza, elemental y cristalina, para iniciar un precedente en estándar de calidad para futuros trabajos donde se analice el desempeño de esta zeolita en aplicaciones diferentes a las preestablecidas o se pretenda modificar su composición/catión intercambiable. Todo ello se sustentará con los resultados obtenidos por DRX y MEB-EDS.



**Figura 1.** Celda unitaria tipo Faujasita vista desde [111]. En la esquina superior derecha la vista es [110]. Figura obtenida de (McCusker et al., 2007)

## 2. Metodología

Se adquirió la zeolita EniSorb 13X-HP Tamiz molecular, de la marca Pingxiang Gophin Chemical Co., Ltd, en China. La presentación del producto fue un saco de 25 kg sellado al vacío que contenía esferas de medio milímetro de diámetro, aproximadamente. Debido a la presentación primeramente se disminuyó el tamaño de partícula manualmente con un mortero de ágata, este proceso se realizó hasta obtener 2 gramos de muestra que pasaran por la malla +200 (menor/igual a 74 micrómetros). El polvo obtenido se colectó y deshidrató a 200°C en una termobalanza Ohaus modelo mb90.

Para la caracterización por difracción de rayos X (DRX), la muestra se llevó sellada en un vial de cristal, para evitar su rehidratación hasta el momento de la prueba. Se llevó a cabo en un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, donde las condiciones de operación fueron: 20 mA de corriente, un voltaje de 30 kV y una distancia entre canales de  $0,03\ 2\theta$ , con una fuente

de irradiación de Co y una longitud de onda  $\lambda=1.789010\ \text{Å}$ . El tiempo de irradiación fue de 15 minutos. El análisis cualitativo de las fases se realizó utilizando el PDF-02 y los recursos en el database de IZA-SC (IZA, 2020) donde, debido a la longitud de onda utilizada, se calculó un patrón de difracción.

Por último, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL modelo IT 300, con el cual se obtuvieron imágenes de electrones secundarios que permitieron identificar la morfología correspondiente a los cristales reportados en literatura y en concordancia a los resultados arrojados en DRX. Para esta caracterización en la muestra montada, además del polvo previamente preparado, se incluyeron esferas parcialmente quebradas con el mortero ágata, esto para descartar la posibilidad de haber roto cristales de mayor tamaño en el pulverizado. Como análisis adicional durante esta técnica se hizo un barrido elemental de espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS) sobre un cristal de mayor tamaño encontrado y otros más homogéneos, así mismo, un análisis general de la muestra mediante un detector X-MAX de la casa Oxford Instruments a un voltaje de 20 keV.

## 3. Análisis y Resultados

### 3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción experimentales para la zeolita EniSorb 13X-HP y la estructura Faujasita Na-X, donde se aprecia la similitud de los picos característicos de la estructura. El primer pico se ve corrido, y esto se debe a que el equipo no es muy preciso en la medición de señales debajo de  $10\theta$ . Exceptuando esto, los planos localizados de las señales concuerdan perfectamente con el patrón calculado en IZA data base.

En la Figura 3 se muestran los planos cristalográficos correspondientes a cada pico. Cabe resaltar que la fórmula química encontrado al momento de indexar muestra una relación Si/Al de 1.7, la cual es mayor a la condición de la clasificación tipo X, sin embargo, el sesgo no es muy considerable.

### 3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las micrografías presentadas se formaron a partir de electrones de secundarios con una distancia de trabajo de 14.9 mm en alto vacío. En la Figura 4A) se observa un tamaño de grano mayormente homogéneo con una morfología semejante a esferas, pero con bordes más planos, lo cual corresponde la celda unitaria de la Faujasita. En la Figura 4B) un acercamiento en la zona del cristal con mayor tamaño arroja un valor de  $12.007\ \mu\text{m}$ , para su diámetro más largo, así como un valor de  $2.335\ \mu\text{m}$  para los cristales más pequeños y homogéneos. En esta micrografía también es apreciable que los cristales no están unidos, son en realidad partículas heterogéneas una de otra.

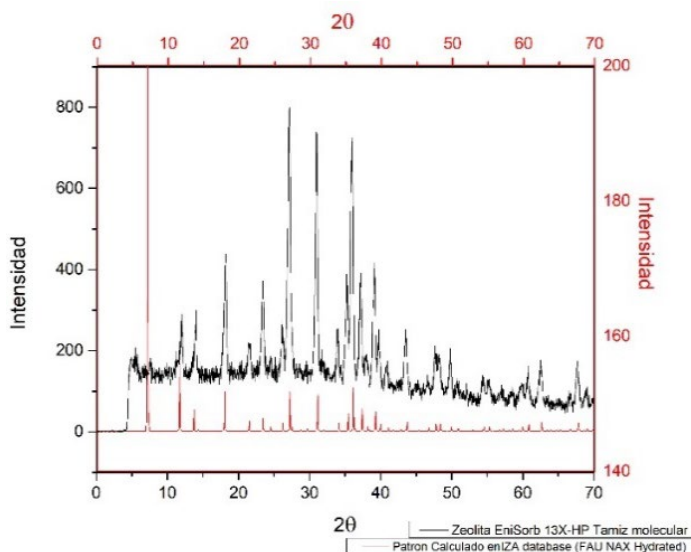


Figura 2. Patrón de difracción de la zeolita EniSorb 13X-HP tamiz molecular (negro). Patrón de difracción calculado para la estructura Faujasita NA-X Hidratada.

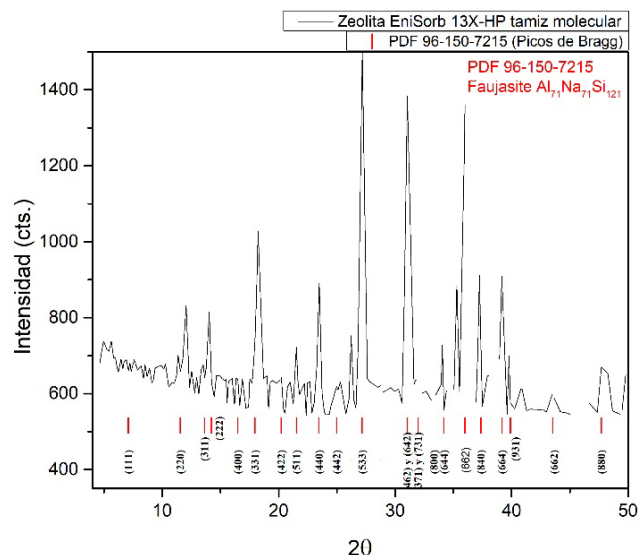


Figura 3. Patrón de difracción de la zeolita EniSorb 13X-HP tamiz molecular con los planos cristalinos identificados mediante Match.

En suma, la ausencia de fondo negro en la imagen indica que las partículas de Zeolita cubrieron en su totalidad la cinta de grafito, con ello tenemos una idea de cómo se distribuyen los cristales sobre una superficie y un indicativo de que puede ser un tamaño de partícula óptimo para aplicaciones donde se pretenda cubrir la mayor área posible.

3.3. Espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDS)

En la Figura 4 se muestran los cristales seleccionados para el análisis EDS, esto se hizo para tener una referencia de la desviación estándar en la medición de los espectros; la cual fue de .803 para el Al y 2.07 para el Si; y en la tabla 1 se muestran los porcentajes en peso para el Si y Al obtenidos en cada espectro.

Tabla 1

Elemento	Espectro (%wt)					
	1	2	3	4	5	6
Al	12.67	13.94	13.84	12.99	14.82	13.01
Si	13.2	14.44	17.17	16.28	17.52	12.64

Aunque un análisis completamente cuantitativo no es posible por la ausencia de un estándar para comparar el porcentaje de error, los valores semicuantitativos obtenidos permiten establecer una relación Si/Al menor a 1.5 en promedio, tal como se muestra en la Figura 6.

En la Figura 7 se muestra el espectro obtenido en el cristal de mayor tamaño y se descarta la posibilidad de un crecimiento anormal por elementos contaminantes.

Por último, la Figura 8 es un mapeo de toda la zeolita examinada en el cual se muestra la saturación de cada átomo y también la ausencia de elementos ajenos al Si, Al, O y Na. Las señales de oro mostradas se deben al recubrimiento conductor realizado previo a la prueba.

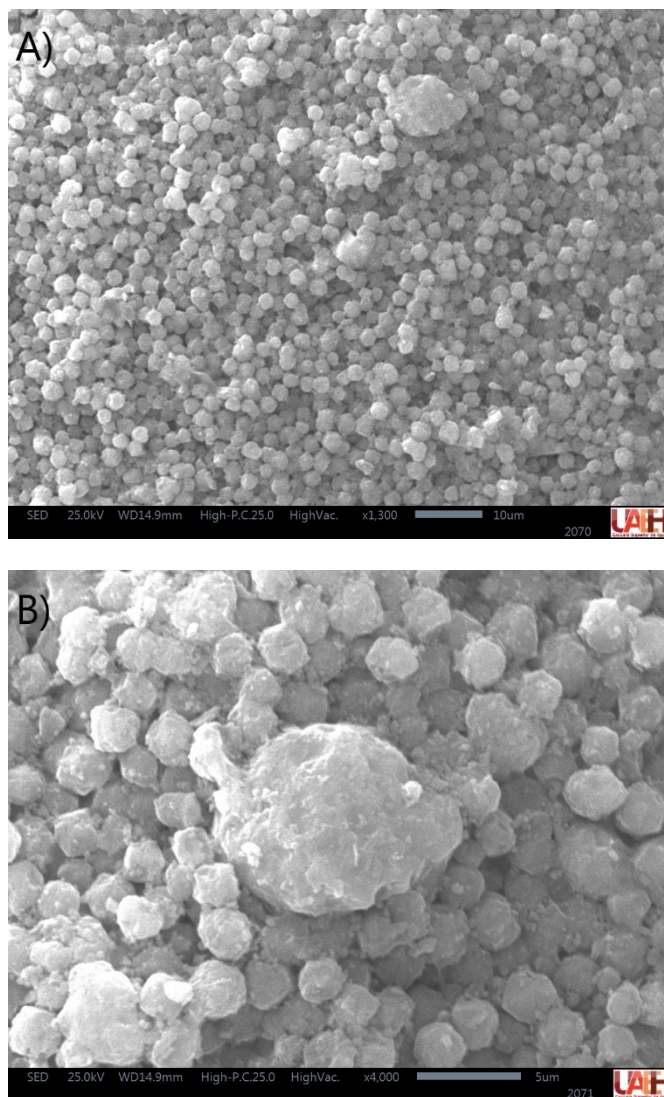


Figura 4. Micrografía de la Zeolita 13X pulverizada a +325, creada a partir de electrones secundarios. A) Micrografía a 1300X donde se aprecia un cristal de mayor tamaño al resto. B) Micrografía a 4000X donde se enfoca el cristal de mayor tamaño en la zona.

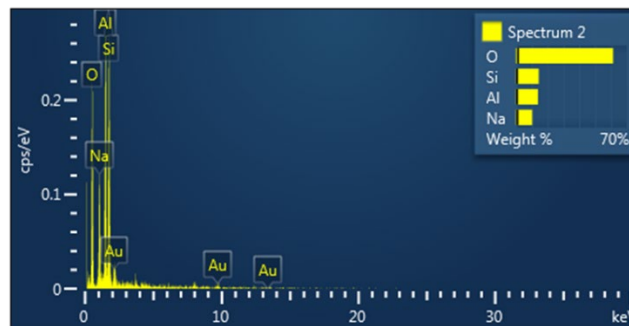
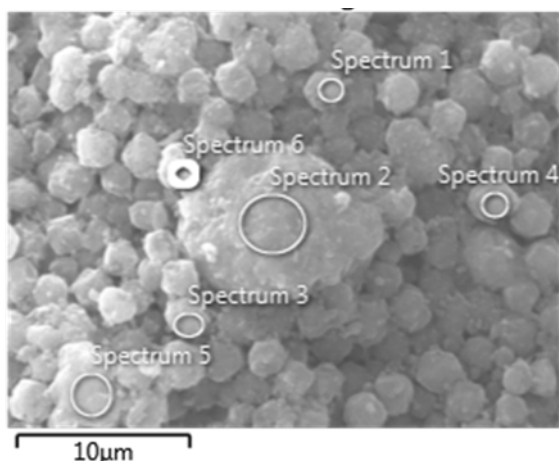


Figura 7. Análisis composicional del cristal con mayor tamaño en la muestra.

Figura 5. Micrografía por electrones secundarios, de los cristales de Zeolita 13X seleccionados para espectro EDS

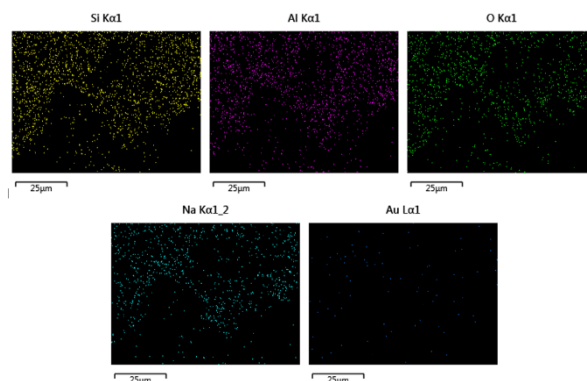


Figura 8. Mapeo elemental de la muestra de zeolita 13X

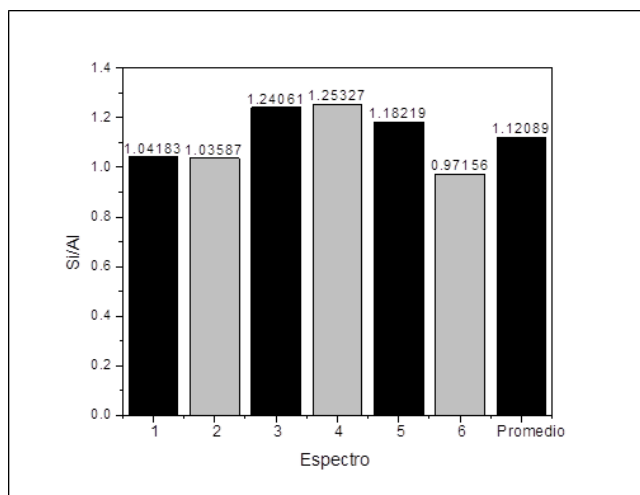


Figura 6. Gráfica de barras de las relaciones Si/Al obtenidas a partir de los porcentajes en peso.

#### 4. Conclusiones

La zeolita EniSorb 13X-HP Tamiz molecular, cumple con los parámetros establecidos para su correcta clasificación, a pesar de que la fórmula química indicada en el PDF de Match coloca a la relación Si/Al fuera del estándar, mediante EDS se identificó un valor inferior, si bien la desviación con respecto al valor límite no es mucha, sería necesario un análisis por Espectroscopia de Resonancia Magnética, para definir el correcto valor de Si/Al en la zeolita. Así mismo, no se hallaron elementos contaminantes en la muestra, lo cual sustentado con DRX indica una alta pureza del material. Finalmente, la morfología vislumbrada con MEB y los planos cristalográficos acorde al patrón de difracción coinciden con los de la Faujasita.

#### Referencias

Asghari, M., Mosadegh, M., & Riasat Harami, H. (2018). Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering Science*, 187, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.067>

Chen, C., Park, D. W., & Ahn, W. S. (2014). CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science*, 292, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.064>

Cortés, F. (2009). Adsorción de agua en materiales compuestos y en Zeolita. 116.

Garshashi, V., Jahangiri, M., & Anbia, M. (2017). Equilibrium CO<sub>2</sub> adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*, 393, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.161>

IZA. (2020). Database of Zeolite Structures (IZA-SC). <http://www.iza-structure.org/databases/>

Jovi, N. (2011). Electrocatalytic behavior of nickel impregnated zeolite electrode. 6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.097>

Lakhera, S. K., Sree, H. A., & Suman, S. (2015). Synthesis and characterization of 13x zeolite/ activated carbon composite. *International Journal of ChemTech Research*, 7(3), 1364–1368.

Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., & Li, D. (2014). Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 495–499. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.08.002>

Majid, Z., AbdulRazak, A. A., & Noori, W. A. H. (2019). Modification of Zeolite by Magnetic Nanoparticles for Organic Dye Removal. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(6), 5457–5474. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03788-9>

Margeta, K., & Farkaš, A. (2019). Zeolites - New Challenges. In *Zeolites - New Challenges*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77482>

McCusker, L. B., Olson, D. H., & Baerlocher, C. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. In *Atlas of Zeolite Framework Types*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>

Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, J., Ramirez, J., & Fernandez, J. (1990). New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic

- materials. *Fuel*, 69(2), 263–266. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90187-U](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90187-U)
- Storch, G., Reichenauer, G., Scheffler, F., & Hauer, A. (2008). Hydrothermal stability of pelletized zeolite 13X for energy storage applications. *Adsorption*, 14(2–3), 275–281. <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9092-7>
- Undy, C. S. C. (1998). Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts. 63, 1699–1723.
- Wajima, T., & Ikegami, Y. (2009). Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. *Ceramics International*, 35(7), 2983–2986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.014>
- Wei, L., Haije, W., Kumar, N., Peltonen, J., Peurla, M., Grenman, H., & Jong, W. De. (2020). Influence of nickel precursors on the properties and performance of Ni impregnated zeolite 5A and 13X catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Today*, May, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.025>
- Wei, L., Kumar, N., Haije, W., Peltonen, J., Peurla, M., Grenman, H., & Jong, W. De. (2020). Can bi-functional nickel modified 13X and 5A zeolite catalysts for CO<sub>2</sub> methanation be improved by introducing ruthenium? *Molecular Catalysis*, 494(July). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111115>
- Yang, R. T. (2003). Zeolites and Molecular Sieves. In *Adsorbents: Fundamentals and Applications* (Vol. 1862, pp. 157–190). <https://doi.org/10.1002/047144409x.ch7>
- Zhu, L., Lv, X., Tong, S., Zhang, T., Song, Y., & Wang, Y. (2019). Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 69(February), 102941. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102941>