

# Caracterización de zeolitas ZSM5 con In mediante el empleo de la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas

J. M. Ramallo López<sup>†</sup>, F. G. Requejo<sup>‡</sup>, E. E. Miró<sup>\*†</sup> y E. J. Ledesma<sup>†</sup>, M. Rentería<sup>†</sup> y A. G. Bibiloni<sup>†</sup>

TENAES (CONICET) y Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata  
CC/67 - 1900 La Plata, Argentina.

(\* INCAPE (CONICET) y Fac. de Ing, Química, UNL, Sta. Fe, Argentina.

E-mail: requejo@venus.fisica.unlp.edu.ar

Mediante el empleo de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas es posible determinar in-situ la presencia de especies de gran dispersión. De esta manera resulta de interés la aplicación de esta técnica hiperfina al campo de la catálisis. En el presente trabajo se utiliza la sonda CAP <sup>111</sup>In para el estudio de especies de In en el catalizador zeolítico In-ZSM5. Se analizan la naturaleza y concentración de las especies In-O formadas.

By using the Perturbated Angular Correlation technique, it is possible to determine "in-situ" the presence of very dispersed species.

In this way, it becomes of special interest the application of this hiperfine technique to the catalysis field. In the present work <sup>111</sup>In CAP probe is used to study the indium species in the zeolite catalyzer In-SZM5. The nature and concentration of In-O formed species are analyzed.

## INTRODUCCION

La técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP), de reciente aplicación al campo de la Catálisis<sup>(1,2)</sup>, permite determinar de manera cuantitativa e in-situ, la presencia de especies aún en fases muy dispersas.

Las zeolitas son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.). Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son tetraedros de aluminio y silicio, [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> y [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> unidos compartiendo un vértice. La sustitución de un silicio por un aluminio genera un desbalance de carga que requiere de una carga positiva para mantener el equilibrio electrónico. Ésta es provista por los cationes intercambiables que no forman parte del armazón estructural pero se sostienen electrónicamente en la red. La zeolita ZSM5 presenta dos sistemas de canales. Unos, de sección transversal elíptica y otros, que los intersectan, en zig-zag y de sección transversal casi circular. Sus dimensiones son de aproximadamente 5 Å de diámetro.

El sistema In-ZSM5 presenta una alta actividad para la reducción de óxidos de nitrógeno cuando la reacción es alimentada con metano<sup>(3)</sup>. Este

sistema presenta además la propiedad de que la reacción no resulta retardada aun en presencia de vapor de agua<sup>(3)</sup>. Si bien los estudios de actividad catalítica reportados son numerosos<sup>(4,5)</sup>, la literatura referida al estado de las especies que se forman es al menos escasa<sup>(6,7)</sup>. En particular, para el sistema In-ZSM5, las evidencias experimentales dadas hasta el momento sobre el estado del In en la zeolita no son concluyentes.

El estudio de estos catalizadores y la comprensión del proceso catalítico es un tema de gran interés para la catálisis ambiental.

Al ser el <sup>111</sup>In una sonda CAP, podemos a través de esta técnica dar información sobre el estado del indio en la zeolita, lo que en principio servirá para tratar de entender el proceso catalítico.

En el presente trabajo se analizan el tipo y concentración de especies de In en la zeolita ZSM5 en función de la carga de In.

## PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se utilizaron zeolitas ZSM5 Zeocat Pentasil con una relación Si/Al=24. Se disolvió una cantidad determinada de zeolita y InCl<sub>3</sub> en agua y se trató a 75° C en un agitador magnético hasta evaporar el agua. Luego, se efectuó un tratamiento térmico a 120° C durante 10 horas. Finalmente se aumentó la

<sup>†</sup> Becario UNLP

<sup>‡</sup> Investigador CONICET

un tratamiento térmico de 8 horas se observa que las dos primeras interacciones se hacen más intensas y la tercera comienza a despoblarse a expensas de aquellas mientras que disminuye su distribución. Al proseguir el tratamiento térmico durante 4 horas más, se observa que esta interacción desaparece por completo y que permanecen sólo las señales correspondientes al óxido de indio. El tratamiento posterior realizado a 1000° C no produce cambios en los parámetros hiperfinos de los dos sitios. A diferencia de lo que ocurre con CAP, rayos X no muestra la aparición de ninguna estructura formada por el indio en el espectro de la zeolita con indio tratada a 500° C. Recién luego del tratamiento a 1000° C se observan algunos cambios. Los dos picos principales del óxido de indio corresponden a  $d = 2,88 \text{ \AA}$  y  $d = 2,74 \text{ \AA}$  <sup>(9)</sup>, por lo que el aumento de la intensidad relativa del pico  $d=2,9 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 30,78^\circ$ ) en el espectro de difracción por rayos X permite suponer la presencia de cristales de óxido de indio mayores que 50 Å. La temperatura de 500° C es justamente la temperatura óptima de funcionamiento del catalizador, por lo que una fase de In que desaparezca con un tratamiento a esta temperatura no debería estar presente durante la reacción y por lo tanto no estaría correlacionada con la actividad catalítica. La evolución de las poblaciones de las interacciones hiperfinas indica que luego de un tratamiento térmico de 12 horas a 500° C todo el indio se encuentra como  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

El parámetro de red del  $\text{In}_2\text{O}_3$  es del orden de 10 Å. Dado que en los espectros CAP para la zeolita ZSM5 con 4% p/p de indio se obtienen los parámetros hiperfinos del sesquióxido bien definidos, deben existir cristales de algunos parámetros de red de dimensión. Es evidente que un cristal de este tamaño no puede formarse en el interior de los canales de la zeolita los cuales tienen un diámetro de 5 Å aproximadamente. Si existiera indio en los canales, éste debería experimentar un gradiente de campo eléctrico diferente a los del In en sitios cristalinos de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Así, los sitios del In alojado en los canales de la zeolita no estarían caracterizados por las dos interacciones bien definidas. Por otro lado, si la señal distribuida que aparece en los espectros con 4 % de In correspondiera a indio intercambiado en el interior de los canales, ésta debería permanecer a través del tratamiento térmico porque no habría razón para que un átomo de indio intercambiado en un sitio ácido del canal de la zeolita se desprendiera y migrara hacia la superficie externa. Podemos afirmar así, que para nuestro método de preparación, el indio no entraría en los canales de la zeolita ZSM5, sino que sólo se intercambiaría en los sitios ácidos de su superficie externa. La fase dispersa que aparece en los dos primeros espectros de la muestra con 4% de In podría ser asignada a átomos de indio en los bordes de grano de los cristales del óxido explicando así su desaparición luego del tratamiento térmico a 500° C. Dicho tratamiento permitiría un reacomodamiento de los microcristales, disminuyendo la fracción de In en bordes de grano y aumentando el tamaño de los cristales de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Con respecto a los espectros CAP correspondientes a las muestras con concentraciones

menores de indio, en todos los casos aparece una frecuencia cuadrupolar distribuida y en ninguna muestra aparece óxido de indio. Si esta distribución correspondiera a indio intercambiado en el interior de los canales, alguna fracción de los sitios ajustados con estas características debería aparecer también al 4 % y esto no ocurre al medir la muestra  $\text{In}(4)\text{-ZSM5}$  luego de un tratamiento térmico a 500° C durante 12 horas. Debido a que cuando la concentración de indio se incrementa de 2 % a 4 % p/p en el catalizador se observan las interacciones hiperfinas correspondientes al indio en  $\text{In}_2\text{O}_3$  perfectamente definidas, las estructuras que estaría formando el indio sobre la superficie externa de la zeolita podrían ser del tipo del sesquióxido pero muy dispersas y/o de muy baja dimensión. En efecto, si tenemos en cuenta que la celda unidad del sesquióxido mide 10 Å, el tamaño de los microcristales debería ser de un par de celdas unidad de diámetro. En esta situación debería haber un porcentaje alto de átomos de indios en la superficie, experimentando gradientes de campo eléctrico diferentes a los de la especie másica de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y otro porcentaje importante de indios intercambiados en los sitios ácidos de la zeolita, los que experimentarían gradientes de campo eléctrico distintos a los del óxido y, probablemente, diferentes entre ellos. Este conjunto de sitios de indio con distintos gradientes de campo eléctrico se traduciría para el espectro CAP en una distribución apreciable para la interacción hiperfina que las caracteriza.

Los resultados de análisis textural apoyan lo antes expuesto. La reducción del volumen de poro y de la superficie específica indicarían que, de alguna manera, el acceso a los canales de la zeolita está siendo obstruido. Esta reducción aumenta con la concentración de indio, lo que es compatible con las estructuras de sesquióxido que se estarían formando en la superficie exterior de la zeolita, según muestran los resultados CAP.

## CONCLUSIONES

La técnica CAP permite determinar la presencia de pequeños cristales de  $\text{In}_2\text{O}_3$  en las muestras de  $\text{In}[4]\text{-ZSM5}$  antes de tratarlas a 1000° C, aún cuando no sean observadas por DRX. Estos resultados indicarían que los cristales de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , antes del tratamiento a 1000° C son de, a lo sumo, 50 Å.

Para las muestras de  $\text{In-ZSM5}$  con contenido de In menor o igual que el 2% no se observa la presencia de especies de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Las especies de In en la zeolita se estarían formando en su superficie externa, de acuerdo a lo que indican los parámetros de los experimentos de CAP y los átomos de indio no estarían entrando en los canales de la zeolita.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue parcialmente financiado por la Comisión de Investigaciones

temperatura en flujo de oxígeno a una velocidad de 2° C/min. hasta los 500° C.

## RESULTADOS

**Caracterización textural:** las medidas de superficie específica y volumen de poro muestran la disminución de ambas magnitudes conforme se incrementa el contenido de In (Figura 1). Su disminución resulta notable para cuando se pasa de una cantidad de 2% p/p de In en la zeolita al 4%. La disminución no resulta tan evidente entre la zeolita sin In y con el 2% de In p/p.

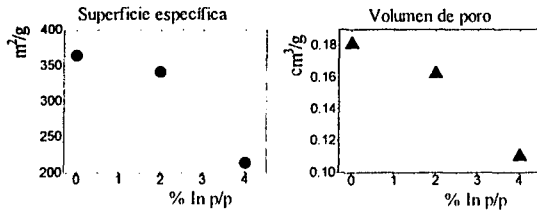


Figura 1 Medidas texturales de superficie específica y volumen de poro de la zeolita ZSM5 en función de la concentración de indio

**Difracción de rayos X (DRX):** para la muestra de 4% de In p/p pretratada a 500° C durante 14 h no se observa la aparición de nuevas fases respecto al patrón de difracción de la zeolita ZSM5. Para un tratamiento posterior de 12 hs a 1000° C se percibe la presencia de un pequeño pico correspondiente al más intenso de los asignados a la especie  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

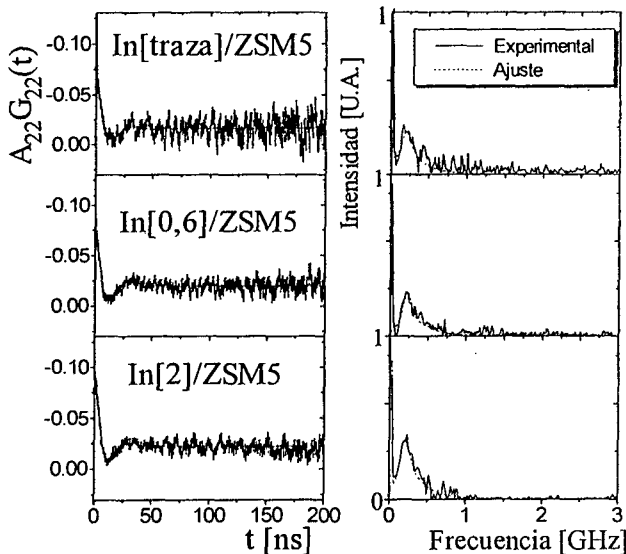


Figura 2 Espectros CAP (izquierda) y Fourier (derecha) de  $^{111}\text{In}$  en zeolita  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$  en función de la concentración de indio nivel traza, 0,6 % y 2 % medidos a 500°.

**Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP):** se realizaron medidas de CAP a presión atmosférica y 500° C de In en zeolita ZSM5 a las concentraciones de: a) nivel de traza, b) 0,6 % p/p, c) 2 % p/p y d) 4% p/p (In[4]-ZSM5). Para las muestras a, b y c se observó únicamente una interacción hiperfina correspondiente a una alta distribución de gradientes de campo eléctrico

(Figura 2). Para la muestra de In[4]-ZSM5, cuando ésta es tratada durante 3 h a 500° C se midieron tres interacciones hiperfinas. Dos de ellas definidas con una baja distribución y en una relación de intensidades de 3:1, mientras que la tercera resulta similar a la obtenida para las muestras a, b y c. Las dos primeras interacciones para

esta medida corresponden a In ubicado en los dos sitios cristalográficos de la especie  $\text{In}_2\text{O}_3$ , cuyos parámetros hiperfinos han sido previamente determinados por CAP<sup>(8)</sup>. Cuando la muestra de In[4]-ZSM5 es tratada durante 12 h a 500° C desaparece la interacción distribuida y las dos primeras permanecen inalteradas (Figura 3). Luego de tratar la misma muestra a 1000° C durante 12 h no se observan cambios en el espectro.

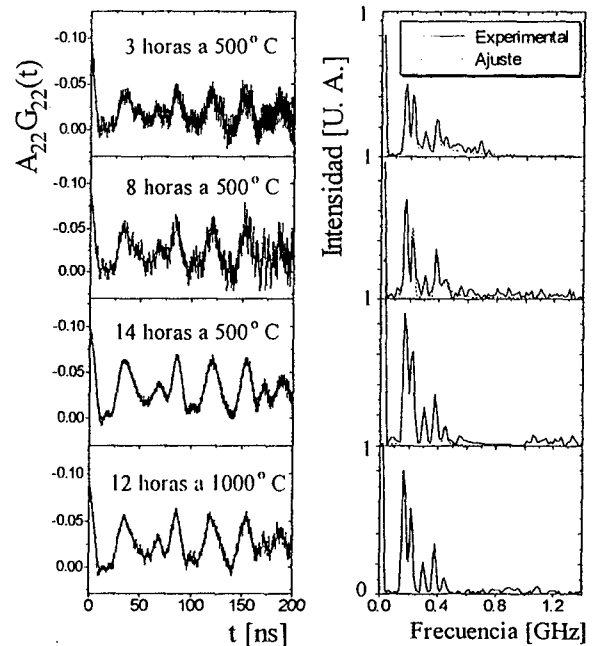


Figura 3 Espectros CAP (izquierda) y Fourier (derecha) de  $^{111}\text{In}$  en zeolita ZSM5 con 4 % de In luego de los tratamientos indicados en la figura medidos a 500° C. La precisión del ajuste se manifiesta en la superposición de puntos en los espectros Fourier.

## DISCUSION

Los espectros para concentraciones de nivel de traza, 0,6 % y 2,1 % p/p de indio (Figura 2) muestran un comportamiento similar. En los tres casos encontramos que no existe un entorno único para el indio. Por otro lado, para una concentración de 4 % indio p/p (Figura 3), observamos un notorio cambio en el espectro CAP. En efecto, el espectro de la muestra 1 luego del tratamiento térmico a 500° C presenta tres interacciones, de las cuales dos son bien definidas mientras que la tercera se encuentra distribuida. Las dos primeras interacciones se corresponden con las halladas para el sesquióxido de indio, el cual ha sido extensamente estudiado por esta técnica<sup>(8)</sup>. Luego de

Científicas de la Provincia de Buenos Aires y por la  
Fundación Antorchas.

## REFERENCIAS

- (1) - F.G.Requejo y A. G. Bibiloni, *Langmuir* 12 n1, 51 (1996).
- (2) - A. Marchi, E. J. Ledo, F. G. Requejo, M. Rentería, S. Irusta, E. A. Lombardo y E. E. Miró, *Cat. Lett.* 48 47-54 (1997).
- (3) - E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* 22, 73 (1994); *Catal. Today* 27, 35 (1996).
- (4) - T. Tabata, M. Kokitsu y O. Okada, *Appl. Catal. B: Environmental* 6, 225 (1995).
- (5) - J. Halasz Z. Kónya, A. Fudala, A. Béres y I. Kiricsi, *Catal. Today* 31, 293 (1996).
- (6) - X. Zhou Z. Xu, T. Zhang y L. Lin, *Journal of Modern Catal. A: Chemical* 122, 125 (1997).
- (7) - V. Parvulescu L. Frunza, G. Catana, R. Russu y V. Parvulescu, *Applied Catal. A: General* 121, 69 (1995).
- (8) - J. Desimoni A. Bibiloni, L. Mendoza Zéliz, A. Pasquevich, F. Sanchez y A. López García et al; *Phys. Rev. B* 29, 1109 (1984).
- (9) - Prewitt, *Inorg. Chem.* 8, 1985 (1969).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA