

CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS FUNCIONALIZADAS CON DIFERENTES ÓXIDOS PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y ADSORCIÓN DE TIERRAS RARAS

C. I. Fernández-Cuevas¹, A. Urbieto¹, B. Sotillo¹

¹ Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid. Plaza de Ciencias, 1, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España, caigle02@ucm.es

Resumen: Las zeolitas conforman un grupo de minerales formados por aluminosilicatos que presentan unas propiedades de gran interés en el campo de la fotocatalisis, el sensado y la adsorción de tierras raras debido a su estructura de microporos y canales. Partiremos de varias muestras de zeolitas artificiales funcionalizadas con óxidos de titanio y de hierro. Estas muestras han sido sintetizadas desde desechos provenientes de la industria del carbón y de la extracción y fabricación de aleaciones de aluminio. Las caracterizaremos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y luminiscencia. Finalmente, estudiaremos la aplicación de estas zeolitas en procesos de adsorción de tierras raras, estudiando el tipo de proceso fisicoquímico que acontece, y de fotocatalisis con iluminación en el rango ultravioleta. De esta manera, determinaremos su utilidad como agentes fotocatalíticos y adsorbentes.

1. INTRODUCCIÓN.

Desde la década pasada, estamos asistiendo a una reconversión hacia un modelo social, tecnológico e industrial más sostenible y menos dañino con el medioambiente. En consonancia con ello, están apareciendo continuamente nuevas propuestas en los diferentes ámbitos de la ciencia para conseguir estos propósitos, la mayoría de ellos enmarcados en el concepto de *economía circular*. Según la UE, la economía circular es un modelo basado en una producción y un consumo pensados para extender el ciclo de vida de los productos ya existentes. Dentro de este modelo, se incluyen los procesos de reutilización y reciclado [1]. Por otro lado, nos encontramos el gran problema de los desechos que genera nuestro sistema de consumo y energía actuales. Estas prácticas conllevan una contaminación indiscriminada del agua y de los hábitats del planeta, así como la aparición de vertederos que nos perjudican tanto directa como indirectamente. Algunos de estos contaminantes son las cenizas volantes (o *fly ash*), producidas en la industria del carbón o en el uso de la biomasa como fuente de energía, y los barros rojos, que surgen en la extracción y fabricación de aleaciones de aluminio. Ambos residuos son ricos en aluminatos, silicatos, diversos óxidos y otros componentes como sulfatos o carbonatos. Es por esta razón por la que se plantea su utilización como precursores para la síntesis de zeolitas [2, 3].

Las zeolitas pertenecen a la familia de los aluminosilicatos microporosos. Poseen una estructura tridimensional conformada por redes tetraédricas de iones $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, provenientes de los aluminatos y los silicatos, ligados por átomos de oxígeno. Debido a esta estructura, las zeolitas poseen en su interior microcavidades conectadas parcial o totalmente (en función de tipo de zeolita) por canales; lo que permite que tengan una gran superficie interna efectiva. Estas zeolitas las podemos encontrar en la naturaleza, pero también podemos sintetizarlas en el laboratorio. Esto es importante porque, mediante las

condiciones de crecimiento, podemos modificar su tamaño de poro o su estabilidad térmica y conseguir funcionalizarlas con diversos materiales. Debido a estas características sintonizables, estos materiales se utilizan en aplicaciones diversas: catálisis, sensado de gases, adsorción de tierras raras o tratamientos médicos [4, 5].

En este trabajo, hemos estudiado las propiedades de diversas zeolitas sintetizadas que han sido funcionalizadas con diversos óxidos metálicos. Concretamente, vamos a considerar la estructura Linde Type A (LTA), que tiene un celda cúbica con un parámetro de red de 11,9190 Å y anillos de 8, 6 o 4 componentes [6]. Incluimos la caracterización por técnicas espectroscópicas y microscópicas, así como un análisis de sus propiedades en fotocatalisis y en adsorción de tierras raras.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Las zeolitas utilizadas han sido sintetizadas a partir de *fly ash* (FA) y barros rojos (BR) por el grupo de la Dra. C. Belviso del Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale mediante las técnicas recogidas en la referencia [2]. Tenemos siete muestras cuyas características podemos ver en la tabla 1. Realizamos una caracterización de sus propiedades usando de técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de espectroscopía, como Raman, catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL).

Para la espectroscopía Raman y la PL, hacemos uso de un microscopio confocal Horiba JobinYvon LABRAM-HR con dos láseres disponibles: uno rojo de 633 nm de He-Ne (usado para Raman) y uno ultravioleta de 325 nm de He-Cd (usado para Raman y PL). Además, colocamos, en función de la medida, un objetivo 10x Olympus (0,25 NA) o un objetivo 40x ThorLabs (0,47 NA) y diversos filtros y pinholes. Para la CL, disponemos de un microscopio SEM Hitachi S2500 con una CCD Hamamatsu PMA-12. Por último, para tomar las imágenes, trabajamos con un microscopio SEM FEI Inspect.

Las medidas de fotocatalisis las hemos hecho en colaboración con el grupo de Dra. M. E. Rabanal de la Universidad Carlos III de Madrid. El análisis de adsorción de tierras raras lo hemos realizado en colaboración con el grupo TecnoEco de CENIM-CSIC y la Dra. L. Alcaraz

Tabla 1. Muestras de zeolitas usadas.

| Muestra | Características |
|---------|--|
| A | Modificada con Ti, formada desde desechos |
| B | Formada desde FA con nanomagnetita |
| C | Estructura LTA con nanomagnetita |
| D | Modificada con Fe, LTA, formada desde BR |
| E | Modificada con Fe, LTA, formada desde BR |
| F | Modificada con Fe, LTA, formada desde FABR |
| G | Modificada con Fe, LTA, formada desde FABR |

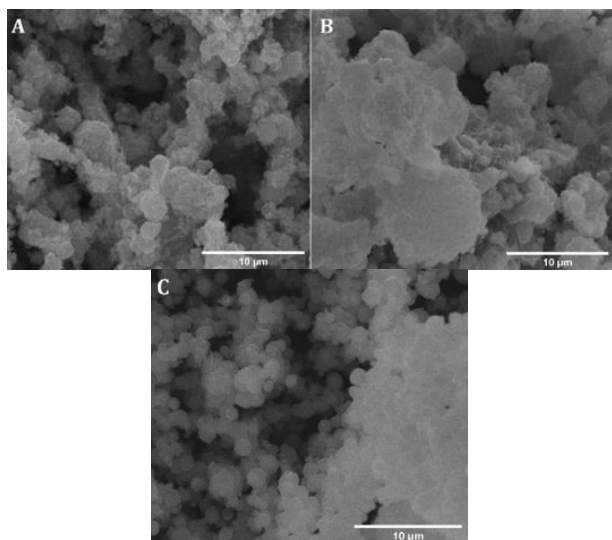


Figura 1. Imágenes SEM para muestras A, B y C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Microscopía SEM

En la figura 1 tenemos las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. Las tres muestras están en forma de polvo, por lo que es de esperar encontrar estructuras diversas: zonas compactadas, zonas con menor densidad de partículas o zonas granuladas. Es esperable entonces que las muestras puedan presentar una mayor superficie efectiva si lo comparamos con otras nanoestructuras como las láminas delgadas. Esta característica hace que sean buenas candidatas para procesos y reacciones superficiales, tales como la catálisis, el sensado o la adsorción de otros elementos.

Espectroscopía Raman

Para la caracterización por espectroscopía Raman, hemos utilizado dos láseres de diferentes longitudes de onda. En ambos casos, hemos colocado un pinhole de 500 µm, variando el objetivo (40x para UV y 10x para rojo).

En la figura 2, podemos ver los espectros Raman medidos al usar una longitud de onda de excitación de 325 nm (UV). Las emisiones las dividimos en tres contribuciones según la bibliografía revisada, todas ellas relacionadas con zeolitas [7,8]. Los picos en 279 cm⁻¹, 485 cm⁻¹, 493

cm⁻¹ y 501 cm⁻¹ se atribuyen al doblamiento (bending) de los anillos de Si-O-Al de número par de componentes que aparecen en la estructura de las zeolitas. Por su parte, el pico en 621 cm⁻¹ presente en la muestra A es característico de materiales con una alta carga de aluminatos [7]. Por último, los picos en torno a 1000 cm⁻¹ (980, 1068 y 1079 cm⁻¹) aparecen por modos de vibración de estiramiento (stretching) asimétrico de estructuras T-O, siendo T átomos de Si o Al [7, 8]. En el caso del pico que tenemos en 1597 cm⁻¹ en la muestra C, por la estructura de su espectro, asumimos que es Raman resonante del pico en 493 cm⁻¹ (ya que los picos aparecen equiespaciados, doblando o triplicando la frecuencia de dicho modo).

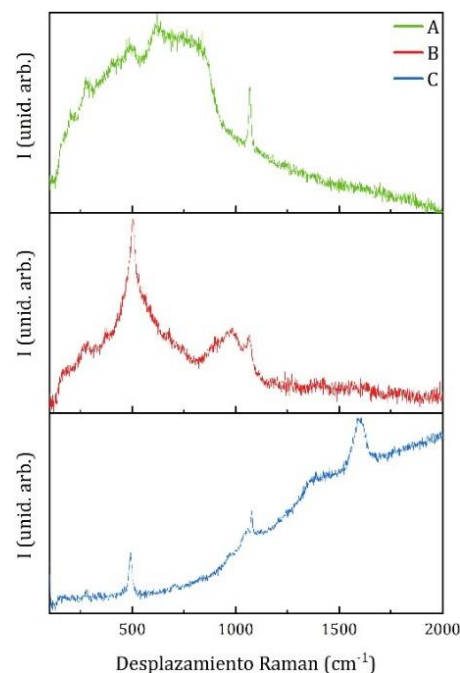


Figura 2. Espectros Raman tomados con $\lambda_{exc} = 325$ nm para muestras A, B y C.

En la figura 3 vemos los espectros Raman tomados con el láser de 633 nm. Para la muestra C, los picos por debajo de 500 cm⁻¹ aparecen por la razón anterior: bending de anillos de Si-O-Al cuyo número de componentes es par [7, 8]. Los modos en torno a 600 cm⁻¹ están asociados a la presencia de aluminatos. Mientras, los picos por encima de 1300 cm⁻¹ son emisiones características del Cr en Al₂O₃ [7, 9]. Para la muestra A, que recordemos que está funcionalizada con Ti, podemos dividir nuevamente en grupos según la contribución. Encontramos los picos 138, 418 y 613 cm⁻¹, que aparecen por modos activos Raman relacionados al óxido de titanio en su fase rutilo; el pico 208 cm⁻¹, que se da por scattering relacionado con fonones; el modo 278 cm⁻¹, que se relaciona con el bending de anillos de 6 o 4 componentes; los picos 1371 y 1398 cm⁻¹, asociados al Cr; y el pico 1592 cm⁻¹, relacionado con el bending de enlaces dobles en uniones carbono-carbono [10, 11]. El espectro Raman de la muestra B para el láser rojo es muy difuso debido a que la señal Raman queda enmascarada por la emisión luminiscente que presenta la muestra en rojo (como veremos más claramente en CL). Como vemos, el Raman obtenido concuerda con el que cabría esperar de una zeolita y, en el

caso de la muestra cargada con titanio, comprobamos que este aparece en forma de óxido.

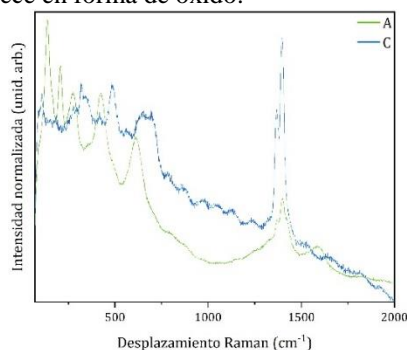


Figura 3. Espectros Raman tomados con $\lambda_{exc} = 633$ nm para muestras A y C.

Fotoluminiscencia

En el estudio de la PL, hemos utilizado el láser UV con el objetivo 40x y un pinhole de 500 μm . Los espectros PL los presentamos en la figura 4, en la que excluimos la muestra A porque no hemos detectado su fotoemisión. En el espectro de la muestra B, observamos un único pico en 536 nm, asignado generalmente a la presencia de hidrocarburos en zeolitas [12], lo cual está en consonancia con su origen desde *fly ash*. Por la parte de la muestra C, encontramos emisiones en 411 nm y 429 nm, que aparecen por defectos asociados con OH en SiO_2 [13], y en 525 nm, relacionada con grupos químicos que contienen H [14].

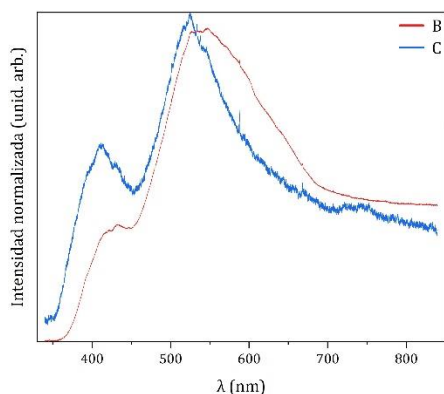


Figura 4. Espectros PL para muestras B y C.

Catodoluminiscencia

Los espectros CL que obtenemos están representados en la figura 5. En la muestra A, vemos una emisión de baja intensidad en comparación con el resto y en concordancia con lo observado en PL. Las bandas que aparecen son en 509 nm, que es una emisión azul-verde común en materiales con iones de Ti como es el caso de esta muestra [15], y en 695 nm, por la presencia típica de iones de Cr en espectros CL de estos materiales [9, 16], que está de acuerdo con lo observado con las medidas de Raman.

En la muestra B, encontramos dos picos en 400 nm y 504 nm asociados con la presencia de grupos OH y de vacantes de O en SiO_2 [13]. El doblete que aparece en 697 nm y 735 nm se asocia a la presencia de Cr [9, 16], lo que además está en consonancia con lo observado en el espectro Raman rojo de la figura 3 de esta muestra. En la muestra C, recogemos tres picos. El primero, en 345 nm, se relaciona con vacantes de O en aluminatos [16]; el segundo, en 360 nm, aparece asociado a recombinaciones de pares electrón-hueco en silicatos [17]; el tercero, en

403 nm, está ligado a defectos asociados con grupos OH en silicatos [13].

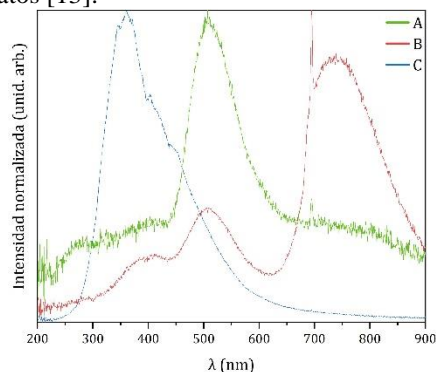


Figura 5. Espectros CL para muestras A, B y C.

Por tanto, las medidas de Raman y luminiscencia en conjunto apuntan a que se ha conseguido obtener zeolitas de buena calidad recuperando material de diversas fuentes.

Adsorción de tierras raras

Una vez caracterizadas las zeolitas, queremos conocer si es posible utilizarlas para la adsorción de tierras raras y si los otros elementos cargados en las zeolitas (titanio, magnetita, ...) afectan a este proceso. Para este estudio, elegimos como elemento a recuperar el disprosio. Este elemento es un lantánido de número atómico 66 y escasa presencia en la corteza terrestre, cuya extracción genera gran cantidad de contaminantes, de modo que es de interés su recuperación para su reutilización. El disprosio es utilizado en aleaciones para sintetizar imanes permanentes o en el desarrollo de láseres [18].

Para estudiar la adsorción de disprosio, se preparan disoluciones de 30 mg de zeolita y 100 mL de una solución de 5 mg/L de disprosio. Sin embargo, en estas condiciones, se encuentra que el porcentaje de adsorción es menor del 5%. En vista de estos resultados, se varía el pH de la disolución hasta encontrar un valor que permita obtener una disolución estable (sin que se disuelva la zeolita) y un alto porcentaje de adsorción. El pH con mejores resultados es 6, consiguiendo un porcentaje de adsorción mayor del 90% en las muestras A a G (figura 6). Concretamente, la muestra C presenta un valor superior al 95%, por lo que es el caso ideal para estudiar más en profundidad y comprender el mecanismo que se produce.

Por ello, se realizan estudios cinéticos y termodinámicos. El tiempo que transcurre hasta que se alcanza el porcentaje máximo de absorción es de 90 minutos; pasado dicho tiempo no se ve modificada la adsorción significativamente. Por otro lado, se realizan los experimentos para la muestra C a temperaturas de 25, 40 y 55°C, reportando comportamientos similares. Seguidamente, se calcula la energía de activación, a partir de la ecuación de Arrhenius, debido a que su valor nos indica si estamos ante un proceso de fisisorción ($E_a < 40$ kJ/mol) o de quimisorción ($E_a > 40$ kJ/mol). La energía que se estima del cálculo es de 2 kJ/mol, lo que sugiere que la adsorción del disprosio por las zeolitas es un proceso de fisisorción. Por último, se calcula el cambio de entalpía, de energía libre y de entropía durante el proceso. El valor de la entalpía es negativo, lo que indica que la adsorción del disprosio es un proceso exotérmico; mientras que los valores de la energía libre y de la entropía son negativo y positivo

respectivamente, señalando que el proceso es favorable y espontáneo a las temperaturas estudiadas [19].

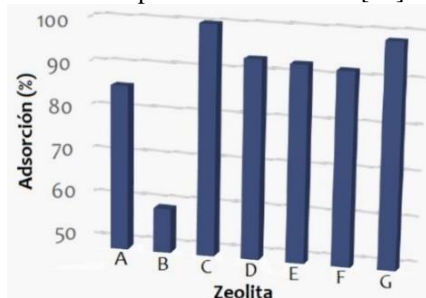


Figura 6. Eficiencia de adsorción (TecnoEco).

Cabe señalar que, además de los buenos resultados, la muestra C contiene nanomagnetita, por lo que tras la adsorción podríamos recuperarla fácilmente con un imán. Sumado a esto, al ser fisisorción, necesitaremos una menor energía para conseguir extraer el disprosio una vez recuperado junto a las zeolitas. Por otro lado, todo indica que es la estructura LTA lo que afecta al rendimiento en la adsorción, más que el elemento con el que se carga la zeolita o los precursores utilizados para su fabricación.

Fotocatálisis

Finalmente, para analizar las propiedades fotocatalíticas, partimos de los datos de la absorbancia de diferentes alícuotas de una disolución de 2,5 ppm de Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), que contiene la muestra A, tras estar expuesta a una lámpara de 365 nm. Esta disolución la obtenemos de la mezcla de 12,5 mL de una disolución de 100 ppm (10 mg de Rodamina B en 100 mL de agua destilada) en 500 mL de agua destilada. Después, añadimos la muestra A (catalizador). Las alícuotas son extraídas cada 15 minutos hasta alcanzar 90 minutos en total. Con estos valores de absorción, podemos ver cómo varían la concentración relativa y la degradación del contaminante en función del tiempo. Podemos relacionar la absorbancia A con la concentración relativa, de modo que la degradación D la obtenemos restando la concentración relativa inicial, cuyo valor es la unidad, y la concentración en el instante t , es decir,

$$D \equiv \left(1 - \frac{C(t)}{C(t_0)}\right) \cdot 100 = (1 - A) \cdot 100.$$

Para el instante final (90 minutos), comprobamos que tenemos una degradación de un 43 % aproximadamente. Como esperábamos, la muestra A da buenos resultados si lo comparamos con otras pruebas realizadas, ya que sabemos que el dióxido de titanio es un buen fotocatalizador [20] frente a la nanomagnetita, formada por óxidos de hierro (Fe_3O_4 o $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$), que suelen ser menos eficientes [21].

4. CONCLUSIONES.

A lo largo del trabajo, hemos comprobado mediante diversas técnicas de caracterización que las muestras recibidas son zeolitas de buena calidad cristalina. Hemos caracterizado sus propiedades estructurales con diversas espectroscopías y microscopía SEM, encontrando trazas de sus orígenes desde residuos de la industria del carbón. Además, hemos estudiado sus propiedades fotocatalíticas

y de adsorción de tierras raras. Las muestras B y C presentan buen rendimiento en la absorción de disprosio, con una adsorción superior al 90 %. Mientras, es la muestra A la que presenta unas buenas propiedades para su uso en fotocatalisis, consiguiendo una degradación del 43 % en 90 minutos. Revisando estos resultados, cabría proponer trabajos que estudiaran zeolitas cargadas con dióxido de titanio y nanomagnetita, de modo que podría darse una combinación entre las propiedades fotocatalíticas de la muestra A y las de adsorción de la muestra C a la vez que tendríamos una mejor recuperación de las zeolitas con un simple sistema magnético, por la presencia de la nanomagnetita. Por otro lado, también podrían realizarse estudios del proceso de desorción del disprosio, para recuperarlo con la máxima eficiencia, y estudios sobre el pH al que trabajan las zeolitas, puesto que nos interesaría conseguir trabajar a distintos valores de pH.

5. REFERENCIAS.

- [1] *Pacto Verde Europeo*. https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es.
- [2] C. Belviso, *Progress in Energy and Combustion Science*, **65**, 109-135 (2018).
- [3] K. Snars, R. J. Gilkes, *Applied Clay Science*, **46**, 13-20 (2009).
- [4] M. Moshoeshoe *et al.*, *American Journal of Materials Science*, **7**, 196-221 (2017).
- [5] A. Khaleque *et al.*, *Environmental Advances*, **2**, 100019 (2020).
- [6] *International Zeolite Association*. <http://www.iza-online.org/>.
- [7] P.-P. Knops-Gerrits *et al.*, *Microporous Materials*, **8**, 3-17 (1997).
- [8] Y. Yu *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **46**, 23-34 (2001).
- [9] Q. Wen *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society*, **81**, 3345-3348 (1998).
- [10] E. J. Ekoi *et al.*, *Results in Physics*, **12**, 1574-1585 (2019).
- [11] X. Wang, *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42**, 1578-1582 (2011).
- [12] N. Omori *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 531-543 (2020).
- [13] M. Zhu *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **83**, 5386-5393 (1998).
- [14] M. Wang *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **471**, 462-466 (2017).
- [15] G. Zeng *et al.*, *Journal of Applied Spectroscopy*, **83**, 460-465 (2016).
- [16] S. Imashuku *et al.*, *Materials Characterization*, **131**, 210-216 (2017).
- [17] M. Ray *et al.*, *Journal of Applied Physics*, **105**, 074301 (2009).
- [18] J. Emsley, *Nature's Building Blocks : an a-Z Guide to the Elements* (Oxford University Press, Inc., Oxford, 2nd, 2011).
- [19] L. Alcaraz *et al.*, *Nanomaterials*, **9**, 1372 (2019).
- [20] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie*, **9**, 750-760 (2006).
- [21] A. Masudi *et al.*, *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 4664-4682 (2020).