



Caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvo de la zeolita Beta: un análisis por el método Le Bail

Julio Colmenares-Zerpa^{1*}, Pedro Rodríguez-Sulbarán^{1*}, Génesis Marquez¹,
Analio Dugarte², José Miguel Delgado², Jines Contreras², Claudio Lugo¹,
Marlín Villarroel¹, Héctor Del Castillo¹, Fredy Imbert¹

¹) Laboratorio de Cinética y Catálisis (LABCYCAT), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela

²) Laboratorio de Cristalografía (LNDRX), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.

(*) jccolzer@gmail.com, pedrojrs@gmail.com

Recibido: 06/07/2018

Revisado: 20/08/2018

Aceptado: 30/08/2018

Resumen

Se preparó la zeolita Beta con un tiempo de cristalización de 20 horas por síntesis hidrotermal. El material obtenido se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) de muestras policristalinas. Mediante un análisis de indexado con el software DICVOL-14 y la evaluación con el programa NBS-AIDS87, se propone la existencia de dos fases para la zeolita Beta sintetizada. La fase más cristalina es tetragonal con parámetros de celda: $a=4,124(1)$ Å, $c=13,214(6)$ Å y $V=224,8(1)$ Å³. La otra fase, con mayor carácter amorfo, cristaliza en una celda monoclinica con parámetros: $a=11,760(2)$ Å, $b=7,455(7)$ Å, $c=13,538(7)$ Å, $\beta=105,1(1)^\circ$ y $V=1146(1)$ Å³. El excelente ajuste logrado en el análisis realizado por el método de Le Bail permitió corroborar la contribución de las dos fases en el patrón de difracción registrado experimentalmente.

Palabras claves: zeolita Beta; DRX; fase tetragonal; fase monoclinica; método de Le Bail

Abstract

Beta zeolite was prepared for hydrothermal synthesis with a crystallization time of 20 hours. The resulting material was characterized by X-Ray Powder Diffraction (XRD). The indexing of the pattern with the DICVOL-14 software indicated the existence of two phases for this zeolite. The most crystalline phase is tetragonal with the unit cell parameters: $a=4,124(1)$ Å, $c=13,214(6)$ Å and $V=224,8(1)$ Å³; whereas the other phase, with a major amorphous character, exhibits a monoclinic unit cell with parameters: $a=11,760(2)$ Å, $b=7,455(7)$ Å, $c=13,538(7)$ Å, $\beta=105,1(1)^\circ$ and $V=1146(1)$ Å³. The excellent agreement obtained by Le Bail Method allowed corroborating the contribution of the two phases in the experimental diffraction pattern.

Keywords: Beta zeolite; XRD; Tetragonal phase; Monoclinic phase; Le Bail method

Introducción

La zeolita Beta fue reportada por primera vez en 1967 por investigadores de la *Mobil Oil Corporation*¹. Se han estudiado diversas propiedades y aplicaciones de la zeolita Beta²⁻⁶. Sin embargo, desde el punto de vista estructural existen pocos estudios. En 1988, Higgins y colaboradores⁷ propusieron la existencia de tres polimorfos (*A*, *B* y *C*) distribuidos de forma desordenada en el entramado zeolítico, considerando los resultados obtenidos por difracción de rayos X y de electrones. Simultáneamente, Newsam y colaboradores⁸ reportaron que la estructura de la zeolita Beta podría describirse como un híbrido inter-crecido de dos polimorfos que se encuentran relacionados en un sistema poroso de 12 anillos, de acuerdo con la microscopía electrónica de alta resolución y difracción de rayos X. A pesar de que se han logrado notables avances, los escasos resultados y la dificultad de estudiar la estructura de las

zeolitas, y en particular de la zeolita Beta, limita una descripción más completa.

En este trabajo se preparó la zeolita Beta con hidróxido de tetraetilamonio como agente director de estructura y sodio y potasio como cationes de compensación. El patrón de difracción de rayos X de muestras policristalinas de la zeolita Beta fue analizado empleando el método Le Bail⁹, reportando sus parámetros de celda y analizando los posibles grupos espaciales.

Parte experimental

Síntesis

La zeolita Beta fue preparada mediante el procedimiento reportado por Pérez y colaboradores¹⁰, con varias modificaciones. Se disolvió NaCl (J.T Baker, 99,9 %) y KCl (Merck, 99,5 %) en una solución acuosa de hidróxido de

tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35 %). Posteriormente, se adicionó SiO₂ (Aerosil 200, Degussa, 99 %) y se agitó hasta la formación de un gel. En otro recipiente, se disolvió Al₂(SO₄)₃·16H₂O (AnalaR, 98 %) en agua y se adicionó al gel inicial. La mezcla resultante se agitó a 30 °C y 250 rpm por 15 min. La composición molar relativa del gel fue de: 0,077 NaCl; 0,040 KCl; 0,510 TEOAH; 1 SiO₂; 0,020 Al₂(SO₄)₃ y 7,02 H₂O, con una relación nominal de Si/Al igual a 25. El gel resultante se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón y se calentó a 142 °C por 20 h. La cristalización se detuvo mediante el enfriamiento abrupto (*quenching*) del autoclave. El producto de reacción se filtró al vacío, se lavó hasta pH neutro y se secó a 80 °C durante la noche.

Difracción de rayos X (DRX) de muestras policristalinas

El difractograma del material sintetizado se registró en un difractómetro Siemens modelo D5005 con geometría Bragg-Brentano, equipado con radiación CuK_α ($\lambda=1,5418$ Å) operando a 40 kV y 30 mA. Los datos se registraron en el intervalo de 5-45° (2 θ) con un paso de 0,02° (2 θ) y un tiempo de exposición de 10 s/paso. La identificación de la fase cristalina se realizó haciendo uso del software SLeve+ 2016, el banco de datos *Powder Diffraction File (PDF-4+)* del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*¹¹. El proceso de indexado se realizó con el software DICVOL-14¹² y el análisis de los máximos se llevó a cabo con el software NBS•AIDS83¹³. El refinamiento por el método Le Bail y la evaluación de los grupos espaciales se ejecutó

mediante el conjunto de herramientas cristalográficas perteneciente a FullProf Suite¹⁴, con un análisis complementario del software CONOGRAPH¹⁵.

Resultados y discusión

En la figura 1(a) se muestra la superposición del patrón de difracción del material obtenido experimentalmente con el patrón simulado reportado en el banco de datos según la ficha PDF 00-056-0467, el cual identifica a la fase cristalina como la zeolita Beta.

En la figura 1(b) se muestra el difractograma para el material sintetizado y los patrones reportados de las dos fases cristalinas calculadas (tetragonal y monoclinica) de la zeolita Beta. La superposición del patrón de difracción registrado permite observar la notable diferencia con los patrones reportados. Se debe mencionar que el patrón con el código PDF 00-056-0467 carece de información estructural¹⁶. El proceso de indexado con los 20 máximos de difracción observados en el patrón registrado genera soluciones con bajas figuras de méritos. Sin embargo, al observar que el difractograma del material presenta diversas formas en los picos, unos anchos y otros agudos, hace suponer que están presentes por lo menos dos fases. Por ello, se planteó un proceso de indexado para los picos agudos y otro para los picos anchos. En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados tabulados de estos indexados.

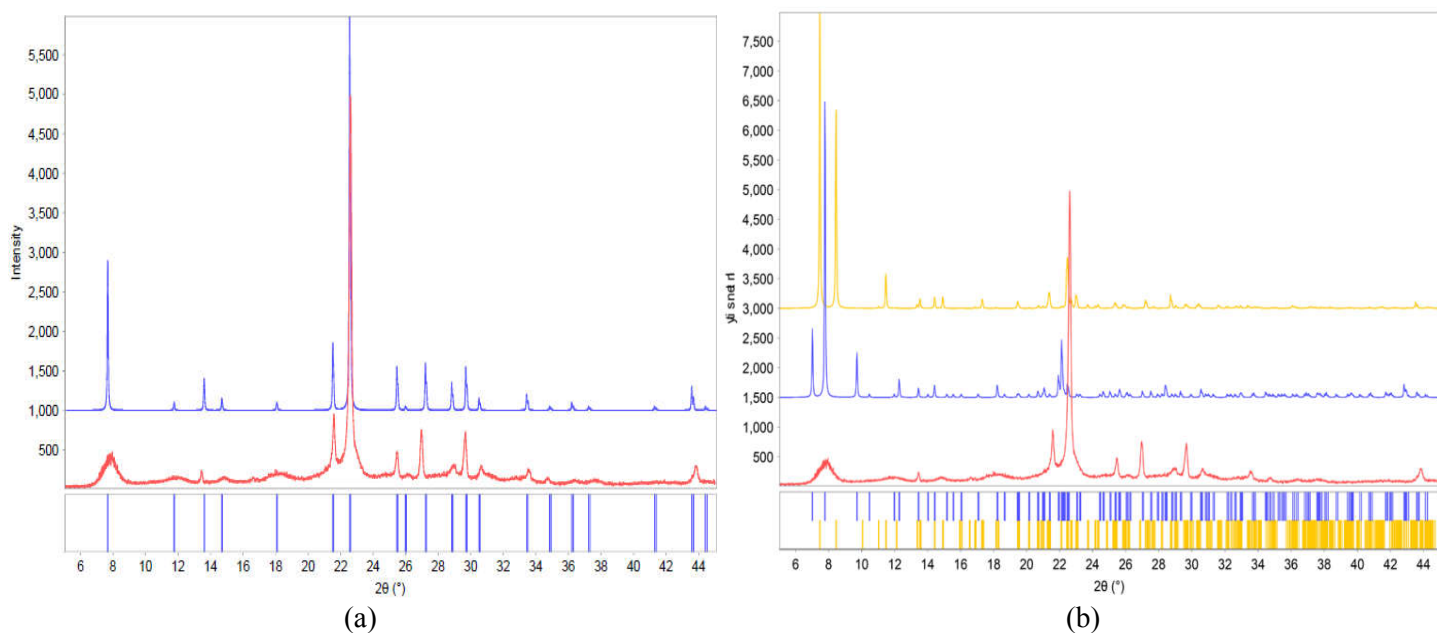


Fig. 1: (a) Superposición del patrón de difracción del material sintetizado (experimental, patrón rojo) con PDF 00-056-0467 (zeolita Beta, difractograma azul). (b) Superposición del difractograma del material sintetizado (experimental, difractograma rojo) con los reportes PDF 00-056-0512 (zeolita Beta-tetragonal, difractograma azul) y PDF 04-013-3639 (zeolita Beta-monoclinica, difractograma amarillo).

Tabla 1: Resultados tabulados del proceso de indexado de los picos de difracción agudos.

| $2\theta_{obs}$ | d_{obs} | h | k | l | I/I_o | $2\theta_{calc}$ | d_{calc} | $\Delta 2\theta$ |
|-----------------|-----------|-----|-----|-----|---------|------------------|------------|------------------|
| 13,418 | 6,5934 | 0 | 0 | 2 | 48 | 13,391 | 6,6067 | -0,027 |
| 21,559 | 4,1187 | 1 | 0 | 0 | 191 | 21,529 | 4,1243 | -0,030 |
| 22,586 | 3,9336 | 1 | 0 | 1 | 1000 | 22,566 | 3,9369 | -0,020 |
| 25,449 | 3,4972 | 1 | 0 | 2 | 93 | 25,439 | 3,4985 | -0,010 |
| 26,958 | 3,3047 | 0 | 0 | 4 | 152 | 26,969 | 3,3034 | 0,011 |
| 29,647 | 3,0108 | 1 | 0 | 3 | 140 | 29,650 | 3,0105 | 0,003 |
| 30,634 | 2,9160 | 1 | 1 | 0 | 57 | 30,631 | 2,9163 | -0,003 |
| 33,560 | 2,6682 | 1 | 1 | 2 | 45 | 33,563 | 2,6679 | 0,003 |
| 34,762 | 2,5786 | 1 | 0 | 4 | 26 | 34,767 | 2,5783 | 0,005 |
| 43,844 | 2,0632 | 2 | 0 | 0 | 59 | 43,869 | 2,0621 | 0,024 |

Tabla 2: Resultados tabulados del proceso de indexado de los picos de difracción anchos.

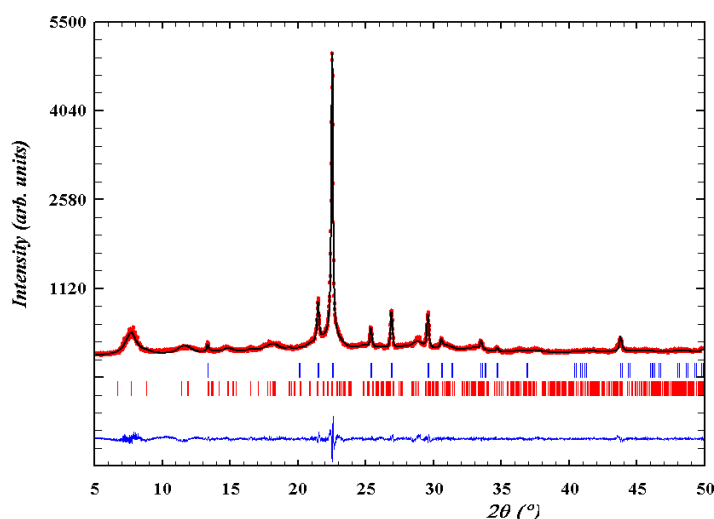
| $2\theta_{obs}$ | d_{obs} | h | k | l | I/I_o | $2\theta_{calc}$ | d_{calc} | $\Delta 2\theta$ |
|-----------------|-----------|-----|-----|-----|---------|------------------|------------|------------------|
| 7,809 | 11,3127 | 1 | 0 | 0 | 1000 | 7,779 | 11,356 | -0,030 |
| 11,875 | 7,4466 | 0 | 1 | 0 | 375 | 11,861 | 7,4554 | -0,014 |
| 14,820 | 5,9728 | -1 | 1 | 1 | 364 | 14,837 | 5,9659 | 0,017 |
| 16,594 | 5,3382 | 1 | 1 | 1 | 341 | 16,595 | 5,3378 | 0,001 |
| 18,200 | 4,8704 | -1 | 1 | 2 | 489 | 18,199 | 4,8707 | -0,001 |
| 26,130 | 3,4076 | 3 | 0 | 1 | 443 | 26,133 | 3,4072 | 0,003 |
| 28,958 | 3,0809 | -1 | 1 | 4 | 705 | 28,960 | 3,0806 | 0,003 |
| 32,526 | 2,7506 | 3 | 1 | 2 | 364 | 32,528 | 2,7505 | 0,001 |
| 36,390 | 2,4669 | 0 | 1 | 5 | 261 | 36,385 | 2,4672 | -0,004 |
| 37,645 | 2,3875 | 4 | 0 | 2 | 273 | 37,649 | 2,3872 | 0,005 |

Para los máximos agudos, se encontró una celda tetragonal con parámetros de celda $a=4,124(1)$ Å, $c=13,214(6)$ Å y $V=224,8(1)$ Å³, con valores en las figuras de mérito de $M_{10}=75,8$ y de $F_{10}=40,7$ (0,0137; 18). Por otro lado, una celda monoclinica resultó al indexar los picos anchos con los parámetros $a=11,760(2)$ Å, $b=7,455(7)$ Å, $c=13,538(7)$ Å, $\beta=105,1(1)^\circ$ y $V=1146(1)$ Å³, presentando las figuras de mérito de $M_{10}=26,4$ y de $F_{10}=11,5$ (0,0079; 110). Como se puede observar de lo anterior, en el indexado de ambas fases se obtuvieron buenas figuras de mérito. Ciertamente desorden (periodicidad traslacional irregular) en la fase monoclinica podría explicar que las figuras de mérito sean menores que las obtenidas para la celda tetragonal.

Los parámetros de celda de la fase tetragonal, obtenidos en este trabajo, se pueden asociar con los parámetros de celda reportados para el polimorfo A de la zeolita Beta por Higgins y colaboradores⁷, como: $a_{Higgins} \approx 3a_t$ y $c_{Higgins} \approx 2c_t$. Basado en lo anterior, se podría presumir que la fase tetragonal presenta pseudosimetría, algo característico en las zeo-

litas, lo cual causa que se pueda “observar” sólo la celda más pequeña¹⁷. Adicionalmente, se puede argumentar que las estructuras están inter-crecidas de forma compleja y desordenada, formando un material híbrido.

El refinamiento del patrón realizado por el método de Le Bail convergió en los factores de discrepancia $R_p=8,44$, $R_{wp}=11,3$, $R_e=7,70$ y $S=2,16$. Los valores finales de los parámetros de celda fueron $a=4,13322(6)$ Å y $c=13,2542(5)$ Å para la celda tetragonal y $a=11,851(6)$ Å, $b=7,441(6)$ Å, $c=13,646(9)$ Å y $\beta=104,42(7)^\circ$ para la celda monoclinica. En la figura 2 se observa el excelente ajuste del patrón de difracción experimental (rojo) con el calculado (negro). La proporción relativa de las intensidades integradas entre las dos fases corresponde, aproximadamente, al 30 % para la fase tetragonal y 70 % para la monoclinica.

**Fig. 2:** Ajuste por el método Le Bail del patrón de difracción experimental del material obtenido (difractograma rojo) con el patrón calculado (difractograma negro) a partir de la celda tetragonal (líneas verticales azules) y la celda monoclinica (líneas verticales rojas).

Cada máximo experimental se corresponde a una posición de Bragg asociada a alguna de las dos fases presentes. La diferencia entre ambos patrones, denotada en color azul, es prácticamente una línea, lo cual sustenta la idea de que el patrón de difracción registrado pudiera surgir por la contribución de las dos fases señaladas. Durante el estudio se generaron las reflexiones de cada fase, por lo cual se ejecutó un análisis de ausencias sistemáticas y su respectivo refinamiento. Para la celda tetragonal, los mejores ajustes se obtuvieron para los grupos espaciales $P4_2$ (No. 77), $P4_2/m$ (No. 84) y $P4_22$ (No. 93) coincidiendo con los propuestos por CONOGRAPH¹⁵. Se descartaron los grupos espaciales $P4_1$ (No. 76), $P4_3$ (No. 78), $P4_322$ (No. 95) y $P4_122$ (No. 91) por excluir la reflexión 002 observada a $13,418^\circ$ y por presentar un ligero aumento de los factores de discrepancia. Por otra parte, la celda monoclinica presenta, probablemente, la simetría $P2$ (No. 3), Pm (No. 6) o $P2/m$ (No. 10); siendo el Pm (No. 6), el grupo espacial

generado por CONOGRAPH¹⁵. De acuerdo al ajuste del patrón registrado, no existe una diferencia importante entre los grupos espaciales evaluados.

Conclusiones

Se realizó un análisis de indexado del patrón de difracción de la zeolita Beta y se propuso la existencia de dos fases cristalinas presentes en el material sintetizado. Una de las fases corresponde a un sistema cristalino tetragonal con parámetros de celda: $a=4,124(1)$ Å, $c=13,214(6)$ Å y $V=224,8(1)$ Å³, mientras que la otra fase es monoclinica con los parámetros: $a=11,760(2)$ Å, $b=7,455(7)$ Å, $c=13,538(7)$ Å, $\beta=105,1(1)^\circ$ y $V=1146(1)$ Å³. Ambas fases ajustan correctamente el patrón de difracción registrado para el material bajo estudio. El 30% de las intensidades integradas corresponde a la fase tetragonal mientras que el 70% corresponde a la monoclinica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento por parte del CDCHT-ULA por el proyecto C-1993-17-08-B y al Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por su proyecto N° LAB-97000821.

Referencias

1. R Wadlinger, G Kerr, E Rosinsky. Catalytic composition of a crystalline zeolite. N° 3,308,069. **United States Patent Office:** EUA (1967).
2. A Corma, V Fornés, F Melo, J Pérez-Pariente. Zeolite Beta: Structure, Activity, and Selectivity for Catalytic Cracking. En M. Ocelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking*, 49-63 (1988).
3. Z Huang, J Su, Y Guo, X Su, L Teng. Synthesis of Well-Crystallized Zeolite Beta at Large Scale and Its Incorporation into Polysulfone Matrix for Gas Separation. **Chem. Eng. Comm.**, **196**, 969-986 (2009).
4. K Shanjiào, D Tao, L Qiang, D Aijun, Z Yanying, P Huifang. Preparation and application of zeolite beta with super-low SiO₂/Al₂O₃ ratio. **J. Porous Mater.**, **15**, 159-162 (2008).
5. Y Yin, S Bhatia. Pure silica zeolite beta membrane: A potencial low dielectric constant material for microprocessor application. **J. Appl. Sci.**, **7(15)**, 2040-2045 (2007).
6. Z Zhu, H Xu, J Jiang, H Wu, P Wu. Hydrophobic Nanosized All-silica Beta Zeolite: Efficient Synthesis and Adsorption Application. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, **9(32)**, 27273-27283 (2017).
7. J Higgins, R La Pierre, J Schlenker, A Rohrman, J Wood, G Kerr, W Rohrbaugh. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, **18**, 446-452 (1988).
8. J Newsam, M Treacy, W Koetsier, C De Gruyter. Structural Characterization of Zeolite Beta. **Proc. R. Soc. London, Ser. A.**, **420**, 375-405 (1988).
9. A Le Bail, H Duroy, J Fourquet. *Ab-initio* structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. **Mater. Res. Bull.**, **23(3)**, 447-452 (1988).
10. J Pérez, M Cambor. *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. (2^{da} ed.). ELSEVIER. EUA. (2001).
11. Banco de datos SLeve+ 2016 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Recuperado del sitio web: <http://www.icdd.com/products/pdf4-supportsoft.htm>
12. D Louer, A Boultif. Some further considerations in powder diffraction pattern indexing with the dichotomy method. **Powder Diffr.**, **29(S2)**, S7-S12 (2014).
13. A Mighell, C Hubbard, J Stalick. NBS* AIDS83: A FORTRAN program for crystallographic data evaluation. **National Bureau of Standards (USA)**, Technical Note 1141 (1981)
14. J Rodríguez-Carvajal. Recent Advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter.**, **192 (1-2)**, 55-69 (1993).
15. R Oishi-Tomiyasu. Robust powder auto-indexing using many peaks. **J. Appl. Cryst.**, **47**, 593-598 (2014).
16. P Caullet, J Hazm, J Guth, J Joly, J Lynch, R Raatz. Synthesis of zeolite Beta from nonalkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels. **Zeolites**, **12**, 240-250 (1992).
17. H van Koningsveld, J Bennett. *Zeolite Structure Determination from X-Ray Diffraction*. (1^{ra} Ed.). Springer. Alemania. Vol. 2 (1999).