

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES SÓLIDOS TIPO
ZEOLÍTICOS PARA VALORIZACIÓN DE DERIVADOS DE
BIOMASA”**

Tesis Doctoral

“Doctorado en Ingeniería, mención Materiales”

Ing. Bonetto, Luciana



Universidad Tecnológica Nacional,

Facultad Regional Córdoba.

Córdoba, 2022



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la beca doctoral otorgada para financiar mi formación doctoral.

Al CITEQ por recibirme y ofrecerme toda su infraestructura. A todos sus integrantes, por su colaboración.

A la Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba, por permitirme alcanzar mi formación profesional de post-grado.

A la Dra. Ing. Bárbara Belén Raggiotti, Coordinadora Académica local Doctorado en Ingeniería, mención Materiales. Facultad Regional Córdoba - Universidad Tecnológica Nacional por su paciencia y calidez humana.

A mi directora Dra. Clara Saux por guiarme durante este largo proceso de aprendizaje. GRACIAS por su confianza, paciencia, apoyo profesional, dedicación y contención emocional en los momentos que la necesité. A mi co-directora Dra. María Soledad Renzini por sus consejos y cariño.

A los Jurados de Tesis Dra. María Eugenia Sad, Dra. Silvia Mendieta y Dr. Juan Paulo Montañez., quienes con mucha dedicación y predisposición corrigieron esta tesis doctoral. Gracias por su paciencia y calidez humana.

A la Dra. Ing. Carla Fermanelli por su colaboración en las reacciones de valorización de residuos agrícolas para evaluar la actividad catalítica de los materiales jerarquizados.

A la Dra. Ing. Eliana Diguillio por su colaboración, gran ayuda y aporte científico en la realización de la jerarquización de los materiales mediante tratamiento alcalino.

Al Dr. Walter Peláez y sus becarios Noelia y Guadalupe, quienes colaboraron y aportaron todos sus conocimientos y sabiduría en la realización de la síntesis por microondas.

Al Lic. Alejandro Menzaque del Dpto. de Físicoquímica de la Universidad Nacional de Córdoba, por su ayuda en los análisis de DRX y TG.

A todo el equipo de LAMARX (FAMAF), especialmente a Sebastián García por las mediciones de DRX y SEM, al Ing. Jorge Vilchez por las mediciones en el sortómetro y a la secretaria por su enorme paciencia y predisposición, mi querida María José Gambogi.

A la Dra. Andrea Amar del equipo del Laboratorio LANAIS RMN (FAMAF), por su ayuda con las mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos.

Al Geólogo Julio Fernández (CITEQ), por las mediciones de BET.

A la Dra. Laura Lericí (CITEQ) por las mediciones de FTIR, sus consejos y contención emocional a nivel personal y profesional.

A mis AMIGOS/ COMPAÑEROS/ COLEGAS del CITEQ, por la compañía, el apoyo incondicional y por el trabajo en equipo siempre.

AGRADECIMIENTOS

A mis ayudantes (becarios alumnos) que han colaborado con tanto esmero y dedicación en todo el trabajo experimental, gracias a ello todo fue más fácil y agradable, aprendiendo juntos día a día.

A mis amigos de toda la vida y de la facu (María José Pascualone, Moira Pizarro y Patricia Chiappero) por acompañarme, apoyarme y estar siempre presente en cada momento de mi vida.

A mi familia, a todos y cada uno de ellos...por apoyarme siempre, GRACIAS por tanto!!!!

Por último, esta tesis está dedicada a la memoria de quien fue, es y será mi GRAN referente en mi vida, mi ángel guardián, quien me impulsó y me dio las fuerzas para alcanzar otra meta más a nivel profesional, PARA MI PAPA.

Las zeolitas representan a una familia de aluminosilicatos sólidos cristalinos microporosos compuestos por óxidos de silicio y de aluminio tetraédricamente coordinados formando una red tridimensional. La estructura de las zeolitas presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande. Por esta razón, estos materiales sólidos presentan una gran área superficial. Además se caracterizan por presentar fuerte acidez, tamaño de poros bien definidos y uniformes ($d_{\text{poro}} < 2 \text{ nm}$), elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, selectividad de forma para reactivos y productos y capacidad de intercambio iónico. Estas excelentes propiedades les permiten ser ampliamente aplicados como tamices moleculares y catalizadores heterogéneos en industrias petroquímicas y refinerías. No obstante, a pesar de estas magníficas características, en las reacciones químicas que involucran moléculas voluminosas su tamaño de poro acotado limita la difusión de reactivos y productos hacia y desde los sitios activos localizados en el interior de los poros. Frente a ello se plantea la necesidad de utilizar catalizadores con un mayor tamaño de poros ($2 \text{ nm} < d_{\text{meso}} < 50 \text{ nm}$), pero que conserven las características antes mencionadas de las zeolitas microporosas, es decir, *zeolitas jerarquizadas*. Este proceso confiere poros organizados jerárquicamente con al menos dos niveles de porosidad: microporos estructurales y un sistema secundario de porosidad, en la mayoría de los casos, mesoporos. La presencia de estos mesoporos adicionales en la estructura zeolítica es beneficiosa por la disminución de las limitaciones estéricas y la posibilidad de que moléculas voluminosas puedan ser transformadas gracias a la mayor difusión de reactivos y productos.

Existe una amplia variedad de alternativas que pueden aplicarse para la jerarquización de las zeolitas. Entre las alternativas existentes se pueden mencionar los tratamientos alcalinos post-síntesis y la síntesis directa empleando diversos materiales como plantillas mesoporosas en el gel de síntesis.

En la presente tesis se propone la generación de porosidad secundaria, en el rango de los mesoporos, en la matriz microporosa de las zeolitas aplicando ambas técnicas y empleando diferentes plantillas mesoporógenas. Posteriormente las zeolitas jerarquizadas se modifican con metales de transición para luego evaluar el desempeño catalítico de estos nuevos materiales desarrollados en reacciones de valorización de residuos agrícolas y en tratamientos de aguas contaminadas.

El presente resumen tiene por objeto informar al lector sobre los contenidos desarrollados en esta Tesis. La misma está compuesta de 11 capítulos que se detallan a continuación:

En el Capítulo 1 se expone la Introducción, donde se presentan conceptos teóricos acerca de los materiales empleados como catalizadores heterogéneos. Las zeolitas tradicionales con

distintos tamaños de poros, sus características, propiedades fisicoquímicas y aplicaciones son comentadas. A su vez, se detallan los beneficios que presentan las zeolitas con estructura jerarquizada, las diferentes alternativas que existen para lograr dicha jerarquización en estos materiales y las aplicaciones generales de las mismas en diversos campos.

En el Capítulo 2 se presentan los objetivos generales y específicos propuestos para desarrollar en el transcurso del presente estudio de investigación.

En el Capítulo 3 se describen las diferentes técnicas instrumentales empleadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales (DRX, Isotermas de adsorción y desorción de N₂, FTIR, ICP, SEM, TEM, RMN de Al²⁷, entre otras) como así también la especificación de los equipos y condiciones operativas utilizadas, con la finalidad de confirmar pureza, estructura cristalina, porcentaje de cristalinidad, propiedades texturales, morfología, identificación y cuantificación de los distintos sitios ácidos.

En el Capítulo 4 se describen las características estructurales de las zeolitas microporosas de poro medio (ZSM-5 y ZSM-11) y poro grande (BETA e Y) seleccionadas en esta tesis. A su vez se detallan las técnicas de síntesis de los materiales catalíticos microporosos (zeolitas ZSM-11, ZSM-5) mediante método de tratamiento hidrotermal. En ambas síntesis se trabajó en la reducción del tiempo de cristalización y se presentaron los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones realizadas a estas matrices microporosas. Finalmente, se sintetizaron materiales microporosos de poro grande del tipo Beta y se presentaron los resultados de la caracterización realizada a estos materiales.

La Tesis se ha dividido en tres partes, Parte 1: Jerarquización de zeolitas mediante la técnica *Bottom-Up*, Parte 2: Jerarquización de zeolitas mediante la técnica *Top-Down* y Parte 3: Actividad Catalítica.

La Parte I se encuentra dividida, a su vez, en dos capítulos (Capítulos 5 y 6) en los cuales se presentan la síntesis, modificación de los materiales catalíticos jerarquizados mediante la incorporación de metales de transición y los resultados obtenidos de la caracterización por diferentes técnicas instrumentales. En el Capítulo 5 se presenta la generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 empleando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa. En la síntesis de las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas se estudió el efecto del tiempo y temperatura de tratamiento hidrotermal, contenido de CTAB incorporado en el gel de síntesis, tipo y contenido de base sobre la estructura cristalina, propiedades texturales y morfológicas a fin de encontrar las condiciones óptimas de jerarquización en estos materiales. A su vez, se estudió la estabilidad térmica y acidez en los materiales sintetizados. En el caso de la síntesis de la zeolita ZSM-5 se investigó el efecto del contenido de agua sobre la estructura cristalina y la influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la jerarquización en estas matrices.

En el Capítulo 6 se propone la generación de mesoporosidad adicional en las matrices ZSM-5 empleando carbohidratos naturales e inoos (almidón soluble y glucosa) como bioplantillas mesoporosas mediante síntesis directa aplicando dos métodos diferentes de calentamiento, el tratamiento hidrotermal convencional y radiación por microondas y su efecto en las propiedades de las mismas. En la síntesis convencional, se evaluó el efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal, contenido de almidón incorporado en la mezcla de síntesis y tipo de carbohidrato natural sobre la formación de la estructura, cristalinidad, propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas jerarquizadas. Además se estudió la estabilidad térmica y acidez en estos materiales.

En la síntesis por microondas, se investigó el efecto del tiempo de calentamiento sobre la estructura cristalina, propiedades texturales, morfológicas y de acidez en las matrices ZSM-5 jerarquizadas.

La Parte 2 se encuentra dividida, a su vez, en dos capítulos (Capítulos 7 y 8) en los cuales se presenta la formación de mesoporosidad en las matrices ZSM-11, BETA e Y mediante tratamientos alcalinos post-síntesis y la modificación de los materiales jerarquizados mediante la incorporación de metales de transición. En el Capítulo 7 se plantea la jerarquización en zeolitas ZSM-11 mediante tratamiento alcalino (desilicación) empleando distintas bases (KOH, Na₂CO₃ y NH₄OH). Se investigó el impacto de las mismas sobre la estructura y jerarquización en esta matriz.

En el Capítulo 8 se expone la mesoestructuración de zeolitas ZSM-11, BETA e Y en un solo paso con surfactante catiónico (CTAB) en solución alcalina. En cuanto a la mesoestructuración en zeolitas ZSM-11, se realizó un estudio exhaustivo del efecto de diferentes parámetros como el tiempo de tratamiento hidrotermal, contenido de surfactante catiónico, concentración y tipo de base sobre la estructura cristalina, porosidad y características morfológicas con la finalidad de determinar las condiciones operativas que aseguren una óptima jerarquización mediante esta técnica. Posteriormente, se prepararon zeolitas BETA e Y con porosidad adicional empleando las condiciones determinadas en la jerarquización de la matriz ZSM-11.

La Parte 3 se encuentra dividida, a su vez, en dos capítulos (Capítulos 9 y 10) en los cuales se exponen los resultados de la *performance* catalítica de los nuevos materiales jerarquizados desarrollados mediante las técnicas estudiadas. En el Capítulo 9, se evaluó un set de materiales jerarquizados en su forma protónica (H-Zeolita) y modificados mediante la incorporación de zirconio en reacciones de valorización de residuos agrícolas, específicamente en la pirólisis de cáscara de maní.

En el Capítulo 10 se emplearon las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas con almidón en su forma protónica (H-Zeolita) como soporte de nanopartículas de hematita (α -Fe₂O₃) para luego evaluar

RESUMEN

la actividad catalítica en la fotodegradación de naranja de metilo, como estrategia de tratamiento de aguas residuales.

Por último, en el Capítulo 11 se presentan las Conclusiones generales de esta Tesis y las futuras líneas de investigación que surgen de este trabajo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	IV
ÍNDICE.....	VIII
Capítulo 1: Introducción.....	-1-
1.1 Zeolitas.....	-2-
1.2 Estructura.....	-3-
1.2.1 Clasificación.....	-7-
1.3 Estructura Porosa.....	-10-
1.4 Propiedades.....	-11-
1.5 Aplicaciones.....	-20-
1.6 Estructuras porosas jerarquizadas.....	-22-
1.6.1 Estrategias para la creación de sólidos con estructura jerarquizada.....	-26-
1.6.2 Aplicaciones de las zeolitas con estructura jerarquizada.....	-32-
Referencias del Capítulo 1.....	-34-
Capítulo 2: Objetivos.....	-38-
2.1 Objetivo General.....	-39-
2.2 Objetivos Específicos.....	-39-
Capítulo 3: Técnicas fisicoquímicas de caracterización de materiales.....	-41-
3.1 Introducción.....	-42-

3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	-42-
3.3 Análisis por sortometría.....	-45-
3.3.1 Determinación de las propiedades texturales: Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	-45-
3.4 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP- AES).....	-52-
3.5 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	-53-
3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	-54-
3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	-54-
3.8 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	-55-
3.8.1 Determinación de la naturaleza, cantidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores.....	-56-
3.9 Resonancia magnética nuclear en sólidos (RMN) de Al ²⁷ con rotación al ángulo mágico (MAS)	-56-
3.10 Análisis termogravimétrico (ATG).....	-58-
Referencias del Capítulo 3.....	-59-
Capítulo 4: Síntesis hidrotérmica y caracterización de zeolitas microporosas.....	-60-
4.1. Introducción.....	-61-
4.1.1 Mecanismo de formación de zeolitas.....	-63-
4.1.2 Agente director de estructura (ADE).....	-68-
4.2 Tipos de zeolitas evaluadas.....	-70-

4.2.1 Zeolitas de poro medio ZSM-11 y ZSM-5.....	-70-
4.2.2 Zeolitas de poro grande BETA.....	-73-
4.2.3 Zeolita de poro grande Y.....	-74-
4.3 Síntesis hidrotérmica de zeolitas.....	-75-
4.3.1 Síntesis de zeolita ZSM-11.....	-75-
4.3.2 Síntesis de zeolita ZSM-5.....	-81-
4.3.3 Síntesis de zeolita BETA.....	-85-
4.3.4 Zeolita Y.....	-87-
4.4 Conclusiones.....	-88-
Referencias del Capítulo 4.....	-90-
Parte 1: Jerarquización de zeolitas mediante la técnica Bottom-Up.....	-93-
Capítulo 5: Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 con CTAB en medio básico.....	-94-
5.1 Introducción.....	-95-
5.2 Síntesis hidrotérmica de zeolitas ZSM-11 con porosidad adicional.....	-96-
5.2.1 Preparación de zeolitas ZSM-11 meso/microporosas.....	-97-
5.2.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	-98-
5.2.3 Resultados y Discusión.....	-99-
5.2.3.1 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la estructura y propiedades texturales.....	-99-

5.2.3.2 Efecto de la temperatura del tratamiento hidrotermal	-106-
5.2.3.3 Efecto del contenido de CTAB.....	-109-
5.2.3.4 Efecto de la adición de NaOH.....	-119-
5.2.3.5 Evaluación de base.....	-122-
5.2.3.6 Evaluación de la estabilidad térmica.....	-128-
5.2.2.7. Estudio de la acidez.....	-129-
5.3 Síntesis hidrotérmica de zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional.....	-130-
5.3.1 Preparación de zeolitas ZSM-5 meso/microporosas.....	-130-
5.3.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	-131-
5.3.3 Resultados y Discusión.....	-131-
5.3.3.1 Efecto del contenido de agua sobre la estructura cristalina.....	-131-
5.3.3.2 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la jerarquización..	-133-
5.4 Modificación de los materiales jerarquizados por incorporación de cationes metálicos.....	-136-
5.4.1 Incorporación de zirconio por impregnación húmeda.....	-136-
5.4.2 Caracterización y Resultados de los materiales modificados.....	-137-
5.5 Conclusiones.....	-139-
Referencias del Capítulo 5.....	-143-
Capítulo 6: Generación de mesoporosidad empleando carbohidratos naturales.....	-147-
6.1 Introducción	-148-

6.2 Síntesis de zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional mediante calentamiento convencional.....	-150-
6.2.1 Preparación de zeolitas jerarquizadas con almidón soluble.....	-150-
6.2.2 Caracterización de los materiales.....	-151-
6.2.3 Resultados y Discusión.....	-152-
6.2.3.1 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal.....	-152-
6.2.3.2 Efecto del contenido de almidón soluble sobre la jerarquización.....	-158-
6.2.3.3 Estudio de la estabilidad térmica.....	-167-
6.2.3.4 Estudio de la acidez.....	-169-
6.2.3.5 Estudio del tipo de carbohidrato natural empleado como plantilla mesoporosa.....	-170-
6.3 Síntesis de zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional mediante radiación por microondas.....	-172-
6.3.1 Preparación de zeolitas ZSM-5 meso/microporosas.....	-173-
6.3.2 Caracterización de los materiales.....	-173-
6.3.3 Resultados y Discusión.....	-174-
6.3.3.1 Efecto del tiempo de radiación por microondas.....	-174-
6.4 Modificación por incorporación de cationes metálicos.....	-181-
6.4.1 Caracterización y Resultados de los materiales modificados.....	-181-
6.5 Conclusiones.....	-184-

Referencias del Capítulo 6.....	-187-
Parte 2: Jerarquización de zeolitas mediante la técnica Top-Down.....	-191-
Capítulo 7: Tratamiento alcalino de ZSM-11 con distintas bases	-192-
7.1 Introducción.....	-193-
7.2 Preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas.....	-194-
7.2.2 Resultados y Discusión.....	-195-
7.3 Modificación por incorporación de cationes metálicos	-206-
7.3.1 Caracterización y Resultados de los materiales modificados.....	-206-
7.4 Conclusiones.....	-208-
Referencias del Capítulo 7.....	-211-
Capítulo 8: Mesoestructuración de zeolitas ZSM-11, BETA e Y en un solo paso con surfactante en solución alcalina	- 213-
8.1 Introducción.....	-214-
8.2 Mesoestructuración en un solo paso en zeolitas ZSM-11.....	-216-
8.2.1 Preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas	-216-
8.2.2 Caracterización de los materiales.....	-217-
8.2.3 Resultados y Discusión.....	-217-
8.2.3.1 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal.....	-217-
8.2.3.2 Efecto del contenido de surfactante catiónico.....	-221-
8.2.3.3 Efecto de la concentración de base.....	-230-

8.2.3.4 Efecto del tipo de base.....	-234-
8.2.3.5 Estudio de la estabilidad térmica.....	-239-
8.3 Mesoestructuración en un solo paso en zeolitas BETA.....	-240-
8.3.1 Caracterización de los materiales y Resultados.....	-240-
8.4 Mesoestructuración en un solo paso en zeolitas Y.....	-243-
8.4.1 Caracterización de los materiales y Resultados.....	-244-
8.5 Modificación de ZSM-11 jerarquizada por incorporación de cationes metálicos.....	-246-
8.5.1 Caracterización de los materiales modificados y Resultados.....	-247-
8.6 Conclusiones.....	-250-
Referencias del Capítulo 8.....	-253-
Parte 3: Actividad Catalítica.....	-255-
Capítulo 9: Valorización de derivados de biomasa.....	-256-
9.1 Introducción.....	-257-
9.2 Experimental.....	-259-
9.3 Resultados y Discusión.....	-261-
9.3.1 Evaluación de las matrices ZSM-5.....	-261-
9.3.2 Evaluación de las matrices ZSM-11.....	-264-
9.4 Conclusiones.....	-266-
Referencias del Capítulo 9.....	-267-

Capítulo 10: Tratamiento de aguas contaminadas.....	-270-
10.1 Introducción.....	-271-
10.2 Preparación de los fotocatalizadores.....	-272-
10.3 Sistema de reacción.....	-272-
10.4 Resultados y Discusión.....	-273-
10.5 Conclusiones.....	-278-
Referencias del Capítulo 10.....	-279-
Capítulo 11: Conclusiones generales y proyecciones futuras.....	-282-
11.1 Conclusiones Generales.....	-281-
11.2 Futuras líneas de investigación.....	-286-
ANEXOS	-288-

1: INTRODUCCIÓN

1.1 ZEOLITAS

Las zeolitas representan un grupo de materiales sólidos inorgánicos con estructuras porosas complejas. Son conocidas en la naturaleza desde hace casi 250 años. El descubrimiento de las zeolitas naturales data en 1756 cuando el geólogo suizo Alex Cronsted observó que ciertos minerales como la “estabilita”, que consistía en aluminosilicatos hidratados, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo. De ahí surge el nombre de zeolita, la cual deriva de las dos palabras griegas “Zeo”, que significa hervir y “Lithos” (piedra), ya que muchas zeolitas parecen hervir cuando se calientan. A partir de la aparición de la primera zeolita mineral, aumentó el interés por el conocimiento de la formación de estos materiales en la naturaleza. En 1925, Weigel y Steinhoff descubrieron que las zeolitas poseían propiedades de adsorción selectiva de distintos compuestos, mientras que, en 1932, Mc Bain nombró a estos materiales sólidos porosos como tamices moleculares (Flanigen, 2001).

La mayor parte de los progresos en la síntesis de las zeolitas se ha llevado a cabo como consecuencia del desarrollo de nuevas técnicas de caracterización tales como la difracción de Rayos X, que permitió la identificación de la estructura cristalina de las zeolitas (Pauling, 1930; Taylor 1930). Sin embargo, numerosos investigadores atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas comenzaron a trabajar en su síntesis. Fue Barrer quien publicó en 1948 la primera síntesis de una zeolita con una estructura similar a la que presenta la zeolita natural Mordenita (Barrer, 1948).

En 1961, Barrer y Denny lograron un avance en la síntesis de estos materiales puesto que describieron el efecto que provocaba el reemplazo de bases inorgánicas por moléculas orgánicas como cationes de amonio cuaternario en las zeolitas (Barrer y Denny; 1961).

A partir de ese momento, los trabajos de investigación vinculados con la síntesis de zeolitas fueron creciendo y se ha conseguido una gran variedad de materiales con nuevas topologías y propiedades. En la actualidad, se conocen más de 60 zeolitas naturales y existen 230 zeolitas sintéticas con estructuras diferentes (Kubu et al; 2019), incluyendo a las zeolitas propiamente dichas (aluminosilicatos) y diversos zeotipos. Se entiende por zeotipos a aquellos materiales de estructura zeolítica en los que el Al y/o Si están reemplazados total o parcialmente por otros elementos tales como Ga, Be, Ti, Sn, B generando nuevas estructuras como AlPOs, MeAlPOs, germanatos, etc, aprobadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA: International Zeolite Association www.iza.online.org) (Baerlocher et al; 2007; Wilson et al., 1982).

 INTRODUCCIÓN

Esta evolución refleja el crecimiento por el interés en el desarrollo de nuevas zeolitas con distintas estructuras y propiedades físicoquímicas; y el empleo de estos materiales en aplicaciones medioambientales o como catalizadores en los procesos de refinado del petróleo y petroquímica, así como en la producción de intermediarios orgánicos y productos de alto valor agregado.

1.2 ESTRUCTURA

Desde un punto de vista estructural, las zeolitas se definen como aluminosilicatos sólidos cristalinos pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, silicatos tridimensionales o silicatos de estructura en armazón, constituidos por unidades tetraédricas TO_4 (siendo T un átomo de Si o Al) y elementos de los grupos IA y IIA de la tabla periódica, como cationes metálicos de compensación. La composición química de una zeolita es descrita mediante la siguiente fórmula general:



Los subíndices x , y y n son números enteros y m es un coeficiente correspondientes a la celda unidad donde x e y representan el número de tetraedros por celda unidad y m el número de moléculas de agua por celda unidad de la zeolita. A su vez, Me es un catión metálico de valencia n , el cual neutraliza las cargas negativas del esqueleto de aluminosilicato. Dicha carga se genera cuando cada átomo de aluminio (trivalente) sustituye isomórficamente a uno de silicio (tetraivalente) en la unidad tetraédrica TO_4 .

La suma de $x + y$ representa el número total de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- por celda unidad y el valor x/y es la relación atómica Si/Al que siempre debe ser mayor o igual a 1 ($Si/Al \geq 1$) puesto que se debe cumplir con la regla de Loewenstein. Esta regla establece que no es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno (O-Al-O) en tectosilicatos ya que esta posibilidad es energéticamente desfavorable debido a las repulsiones de cargas. Siguiendo estrictamente esta regla, el límite de composición de una zeolita Si/Al puede variar de 1 (para las zeolitas Tipo A) hasta infinito en las silicalitas (Mgbemere et al; 2017).

El armazón O-T-O de la zeolita es más bien rígido, pero los cationes no son parte integrante de este armazón y con frecuencia son denominados “cationes intercambiables” puesto que son bastante móviles y fácilmente reemplazables por otros cationes. La presencia y posición de los cationes en las zeolitas es importante por varias razones. En primer lugar, la sección transversal de los anillos y canales de la estructura puede alterarse al cambiar el tamaño de la carga y, por ende, el

INTRODUCCIÓN

número de los cationes, lo cual afecta significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse.

Por otra parte, las moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables, pueden ser eliminadas en una reacción reversible mediante la aplicación de calor ($100^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$) o corriente de gas (nitrógeno, helio, aire) sin que se modifique la estructura cristalina (Flanigen, 2001; Mgbemere et al; 2017)

La estructura básica o “unidad primaria de construcción” de las zeolitas es la configuración tetraédrica TO_4 compuesta por cuatro átomos de oxígeno en los vértices y un átomo central T, generalmente de silicio o aluminio, formando una red tridimensional cristalina (Figura 1.1). A su vez, las zeolitas pueden incorporar otros metales como heteroátomos (Ti, Fe, Ga, etc) en sustitución parcial o total de los átomos de aluminio, lo que les puede conferir otras propiedades.

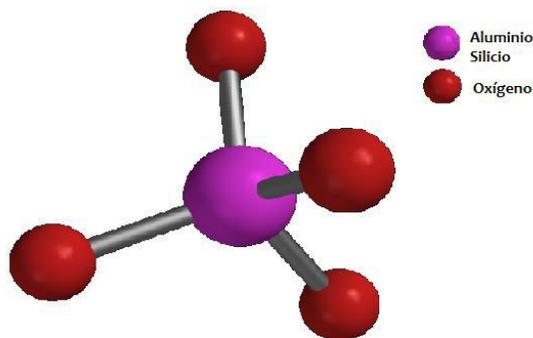


Figura 1.1. Unidad básica de construcción de las zeolitas: tetraedro TO_4 .

La unión de un número pequeño de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- (unidad estructural fundamental) a través de sus átomos de oxígeno genera la estructura secundaria (Figura 1.2) o “unidad secundaria de construcción” (SBU: secondary building units) que pueden ser anillos de distinta longitud (n-ring, siendo n el número de átomos de T) formados por entre 3 y 14 tetraedros, dobles anillos o incluso diferentes estructuras poliédricas simples tales como cubos, prismas hexagonales, entre otros (Georgiev et al; 2018; Mgbemere et al; 2017).

INTRODUCCIÓN

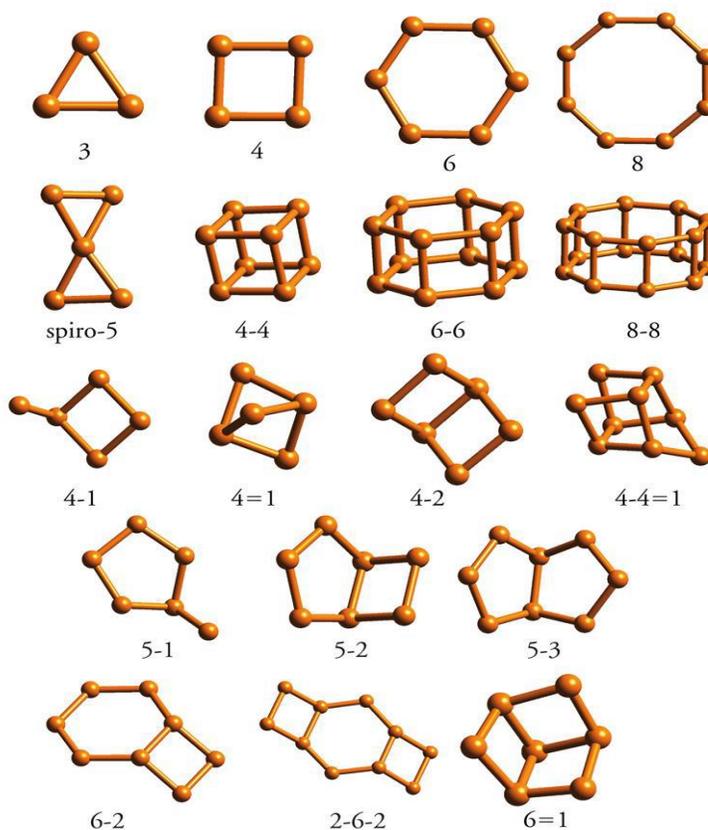


Figura1. 2. Unidad secundaria.

Finalmente, estos poliedros se enlazan entre sí dando lugar a una serie de nuevos e interesantes conjuntos de unidades estructurales terciarias, las cuales se presentan en la Figura 1.3.

INTRODUCCIÓN

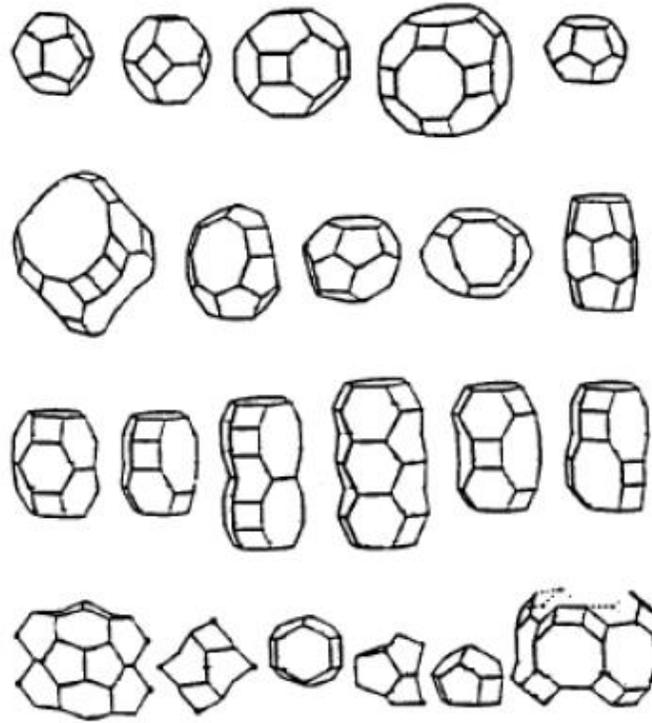


Figura 1.3. Formación de las estructuras terciarias.

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación Si/Al originan los distintos tipos de zeolitas (Figura 1.4). En este proceso se van formando cavidades o canales de distinto tamaño conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes, dentro de los cuales se alojan los cationes de compensación, las moléculas de agua, otros adsorbatos y sales.

A su vez, los anillos se unen formando jaulas o celdas, que se relacionan entre sí por medio de otras unidades secundarias de construcción dando lugar a la estructura completa de la zeolita. Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto “superjaula” por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas (Xu et al., 2009).

INTRODUCCIÓN

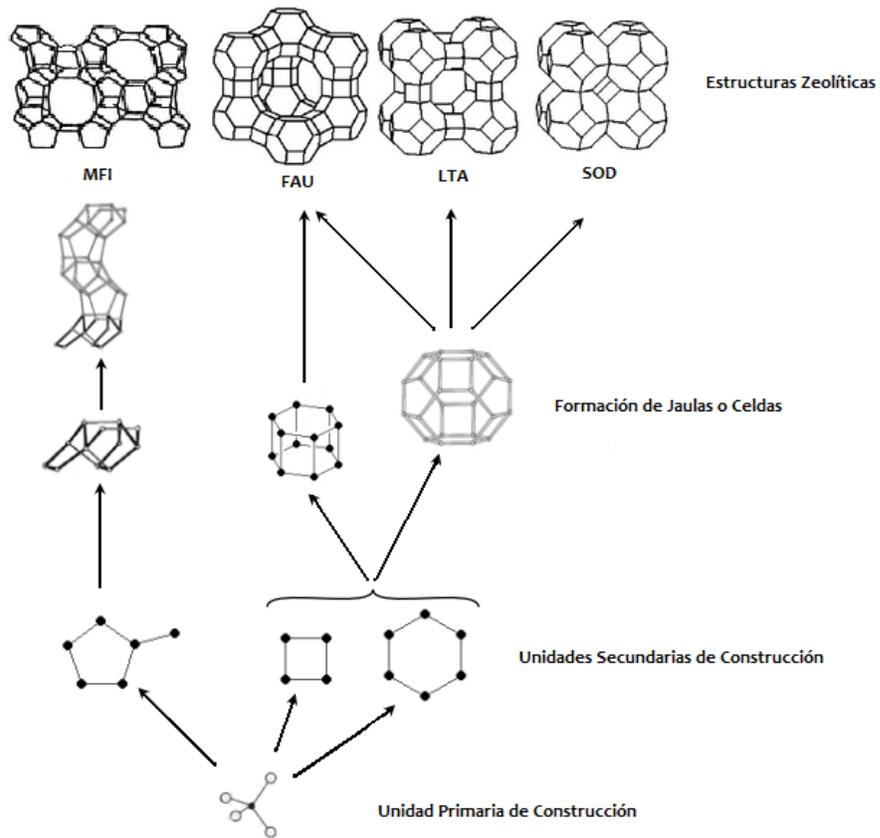


Figura 1.4 Formación de distintos tipos de zeolitas a partir de la unidad primaria de construcción.

1.2.1 Clasificación

La clasificación propuesta por Breck (1974) está basada en la topología del armazón de las zeolitas, por las cuales sus estructuras son conocidas y consiste en siete grupos. En cada grupo las zeolitas poseen una subunidad común de la estructura, la cual es un reordenamiento específico de los tetraedros (TO_4) (Inglezakis y Zorpas, 2012; Reed y Breck, 1956).

En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación de las zeolitas propuesta por este autor.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Clasificación estructural de los grupos de zeolitas.

Grupo	Unidad de Construcción Secundaria (SBU)	Ejemplos
1	Anillos simples de 4 miembros (S4R)	Analcima, Harmoton, Phillipsita, Zeolita P
2	Anillos simples de 6 miembros (S6R)	Erionita, Offretita, Zeolita T, Levinita, Zeolita Omega
3	Doble anillo de 4 miembros (D4R)	Zeolita A, Zeolita N – A, ZK-4
4	Doble anillo de 6 miembros (D6R)	Faujasita, Zeolita X, Zeolita Y, Zeolita L, Chabasita
5	Complejo 4-1 (T ₅ O ₁₀)	Natrolita, Scolecita, Mezolita, Thomsonita
6	Complejo 5-1 (T ₈ O ₁₆)	Mordenita, Ferrierita, Dakiardita, Epistilbita
7	Complejo 4-4-1 (T ₁₀ O ₂₀)	Heulandita, Clinoptilolita, Estilbita, Brewsterita

De acuerdo a la clasificación de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los sólidos porosos se agrupan en 3 clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos, tal como se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Clasificación de las zeolitas.

Tamaño de Poro (Å)	Definición	Material Típico	Código Estructural	Ejemplo	Número de tetraedros en el anillo	Diámetro de Poro (Å)			
> 500	Macroporoso								
20-500	Mesoporoso	SBA-15							
		MCM-41				15-100			
< 20	Microporoso	Arcillas Naturales							
		Arcillas Pilareadas							
		Zeolitas	Poros Ultragrande			Cloverita	20	6.0 x 13.2	
						VPI-5	18	12.1	
						AlPO ₄ -8	14	7.9 x 8.7	
			Poros Grande	FAU			Faujasita	12	7.4
							AlPO ₄ -5	12	7.3
							ZSM-12	12	5.5 x 5.9
			Poros Medio	MFI			ZSM-48	10	5.3 x 5.6
							ZSM-5	10	5.3 x 5.6 5.1 x 5.5
							CaA	8	4.2
		Poros Pequeño		LTA		SAPO-42		4.1	
AFT				AlPO ₄ -52		2.8 x 4.4			

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas normalmente se clasifican en función de su tamaño de poro y composición. Estas diferencias se originan por variaciones en la composición del gel de síntesis, el tiempo y la temperatura de cristalización, o el agente director de estructura utilizado en la síntesis. El tamaño de los poros de la zeolita juega un papel crucial en las aplicaciones de estos materiales en la separación por adsorción y en catálisis, ya que ambos requieren de la difusión de moléculas a través de los microporos de las zeolitas. Un parámetro importante, a tener en cuenta cuando se describe el tamaño de poro, es su diámetro libre, el cual determina el tamaño aproximado de las moléculas que pueden penetrar en el interior de los poros. Este parámetro es un valor aproximado de la apertura del poro, ya que el valor exacto vendrá determinado por el tipo de estructura y por la composición química de la zeolita en cuestión.

Se puede clasificar a las zeolitas en tres categorías definidas por el número de átomos T, es decir, átomos de Si o Al, presentes en las ventanas o aperturas de los poros. Los valores más comunes son 8, 10 y 12.

- **Zeolitas de poros pequeños:** ventanas con 8 átomos T y diámetros libres de 3 a 4.5 Å.
- **Zeolitas de poros medianos:** ventanas con 10 átomos T y diámetros libres de 4.5 a 6 Å.
- **Zeolitas de poros grandes:** ventanas con 12 átomos T y diámetros libres de 6 a 8 Å.

Es conveniente trabajar con zeolitas que tengan en las bocas de sus poros un mínimo de 8 átomos T, ya que cuando la apertura es menor se crean cavidades aisladas, las cuales no permiten que las moléculas penetren dentro del sistema microporoso.

Las estructuras de las zeolitas siguen una nomenclatura establecida por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas, en las que son designadas por un código de tres letras mayúsculas (por ejemplo, MFI para el tipo de estructura de la zeolita ZSM-5; BEA para la estructura de la zeolita Beta; FAU para la estructura de la zeolita Y, entre otros). Dicho código está relacionado generalmente con el nombre del primer material conocido para cada estructura. Esta notación corta permite una descripción del sistema de poros: dirección de los canales; número de átomos T en las ventanas de los poros (en negrita); diámetro cristalográfico libre de las ventanas (en Armstrong) y 1, 2 ó 3 asteriscos de acuerdo a que el sistema sea mono, bi o tridimensional (Tabla 1.3)

Pueden existir diferentes zeolitas con la misma estructura y diferentes propiedades dependiendo del método de síntesis o del tipo de especies metálicas de compensación de carga que actúan como fase activa. Actualmente están registradas en la IZA 230 estructuras diferentes y todas ellas se pueden describir por combinación de las unidades de SBU.

INTRODUCCIÓN

Tabla 1.3. Dimensiones de los canales de algunas zeolitas.

Letras de Referencia	Tipo de Estructura	Sistema de poros
AEL	AIPO-11	[001] 10 4.0 x 6.5*
AET	AIPO-8	[001] 14 7.9 x 8.7*
AFO	AIPO-41	[001] 10 4.3 x 7.0*
AHT	AIPO-H2	[001] 10 3.3 x 6.8*
DAC	Dachiardita	[010] 10 3.4 x 5.3* ^ [001] 8 3.7 x 4.8*
FAU	Faujasita	<111> 12 7.4 x 7.4***
FER	Ferrierita	[001] 10 4.2 x 5.4* ^ [010] 8 3.5 x 4.8*
LTA	Linde Tipo A	<100> 8 4.1 x 4.1***
MEL	ZSM-11	<100> 10 5.3 x 5.4***
MFI	ZSM-5	{[100] 10 5.1 x 5.5 ^ [010] 10 5.3 x 5.6}***
MWW	MCM-22	^ [001] 10 4.0 x 5.5** ^ [001] 10 4.1 x 5.1**

1.3 ESTRUCTURA POROSA

La propiedad estructural más importante de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros interconectados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber moléculas pequeñas. Un factor controlante de dicha adsorción es el tamaño de las ventanas o del poro que da acceso a la cavidad. Las cavidades son unidades poliédricas que difieren de las jaulas, de hecho, éstas poseen una serie de ventanas que permiten la difusión de moléculas hacia adentro de la cavidad.

Los sistemas de canales microporosos pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales, según las direcciones espaciales en las que se ordenen las unidades secundarias, obteniéndose estructuras de poros únicas para cada tipo de zeolita. La dimensionalidad indica el número de direcciones por medio de los cuales puede difundir una molécula dentro del sistema microporoso. Esta propiedad es muy relevante puesto que al aumentar la dimensionalidad del sistema

INTRODUCCIÓN

de canales de una zeolita, mejora la difusión de las moléculas en su interior (Weitkamp y Puppe, 1999)

- **Sistema unidimensional** de canales que no permite la intersección y los cristales son fibrosos (Figura 1.5 A).
- **Sistema bidimensional**. Dos direcciones dispuestas en planos, y los cristales son laminares (Figura 1.5 B).
- **Sistema tridimensional**. Tres direcciones, como los ejes cúbicos, en cuyo caso hay enlaces fuertes en las tres direcciones. Las estructuras más simétricas tienen simetría cúbica (Figura 1.5 C).

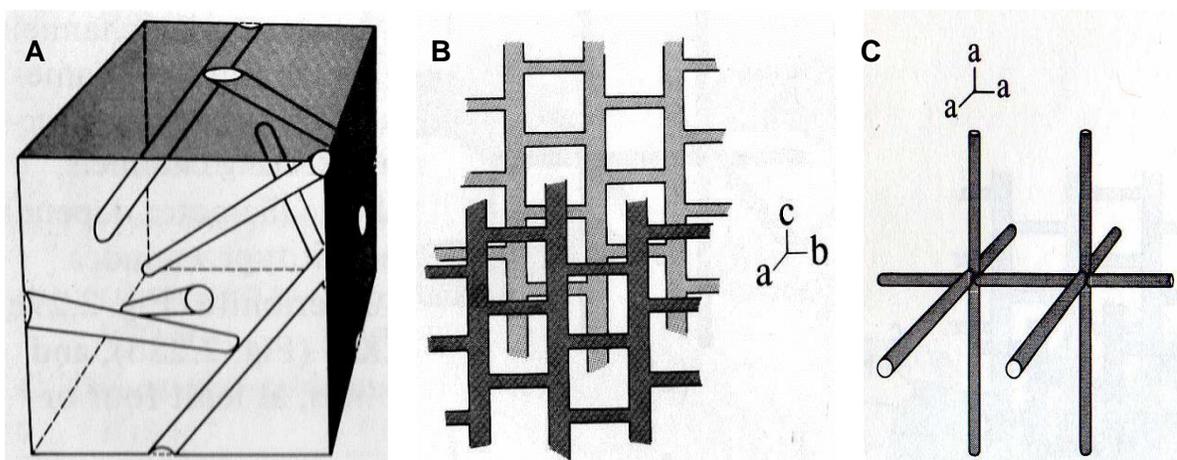


Figura 1.5. Sistemas de canales en las zeolitas. a) Canales que no se intersectan en la Analcima; b) Sistema bidimensional de canales en la Mordenita; c) Sistema tridimensional de canales intracristalinos en la Zeolita A.

1.4. PROPIEDADES

Al hablar de zeolitas se deben tener en cuenta ciertas propiedades características que diferencian unas de otras y que confieren a cada una de ellas una aplicación específica. Las propiedades principales de las zeolitas son su estructura microporosa y uniforme, su elevada superficie interna, su capacidad de adsorción, facilidad de intercambio catiónico, su alta estabilidad térmica, su selectividad de forma y acidez intrínseca, entre otras.

1.4.1 Capacidad de Adsorción y elevada área específica

La existencia de canales y cavidades de dimensiones moleculares en el interior de las zeolitas origina que estos materiales presenten una elevada superficie interna comprendida entre los 300 y 800 m²/g. El hecho de que las zeolitas posean una estructura microporosa, con un tamaño de poro uniforme y muy pequeño (de orden molecular) y dada su gran superficie interna, permite adsorber selectivamente cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

A su vez, la composición química de las zeolitas influye en su capacidad de adsorción, puesto que la relación Si/Al modifica el grado de hidrofobia/hidrofilia del material provocando la adsorción selectiva de moléculas en función de su polaridad. De hecho, cuando la relación Si/Al aumenta, la adsorción total disminuye y, mientras tanto, aumenta el carácter hidrofóbico de la zeolita. En cambio, las zeolitas ricas en aluminio adsorben moléculas de agua preferentemente (Corma y Martínez; 1995).

1.4.2 Capacidad de Intercambio Iónico

Cuando un ión de Al⁺³ sustituye isomórficamente a un ión de Si⁺⁴ provoca un desequilibrio en la carga de la zeolita (carga negativa), la cual es compensada con la carga positiva que aporten diferentes tipos de cationes dando lugar a una estructura neutra. La propiedad de intercambio iónico en estos materiales, se debe a la presencia de estos cationes de compensación de carga que se encuentran alojados dentro de los sistemas de canales o cavidades de las zeolitas, los cuales poseen una gran movilidad y pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes (Mgbemere et al; 2017).

La presencia de estos cationes en las zeolitas es sumamente importante, ya que al modificar el tamaño, carga o cantidad de éstos, pueden alterarse la sección transversal de los anillos, la dirección de los canales y las cavidades de las estructuras afectando significativamente la capacidad del material de adsorber determinadas moléculas. Además, un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades y, por lo tanto, las propiedades catalíticas propias de cada zeolita.

Por estas razones resulta vital determinar las posiciones de estos cationes de equilibrio de carga dentro del armazón de las zeolitas debido a que pueden tener más de una posible ubicación en la estructura. Así pues, las ubicaciones de éstos en unas posiciones u otras pueden reducir el tamaño de los anillos y jaulas respecto a cualquier molécula entrante (Cejka y Van Bekkum; 2005).

INTRODUCCIÓN

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita es el número de equivalentes de cationes que pueden ser intercambiados por gramo de zeolita durante un intercambio. La mayor o menor capacidad de intercambio de estos materiales depende fundamentalmente de la relación Si/Al de cada material, puesto que, si cambia dicha relación, también cambiará su contenido catiónico. Es decir, cuantas más sustituciones de Si^{+4} por Al^{+3} se produzcan, mayor va a ser el exceso de carga negativa de su red y, por ende, más alta será la capacidad de intercambio iónico.

La importancia de la propiedad de intercambio iónico de las zeolitas radica en que se consiguen modificar su capacidad de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos); las propiedades ácido-base como así también, sus propiedades catalíticas para aumentar su actividad, muy importante en los procesos industriales (Cejka, 2007).

Típicamente, las zeolitas sintetizadas poseen el ión Na^+ como catión de compensación, por lo que este ión puede sustituirse fácilmente por cationes de otros tamaños y otra carga mediante una reacción de intercambio. El intercambio iónico se puede efectuar mediante la aplicación de los siguientes métodos:

- a) Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- b) Intercambio en contacto con una sal fundida.
- c) Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

El comportamiento de intercambio en las zeolitas está determinado por varios factores que conducen a la mayor selectividad de las zeolitas por unos cationes más que por otros. Entre los mismos se encuentran la naturaleza de los cationes (tamaño, carga iónica, forma); temperatura de la reacción; concentración de los cationes en solución; especies aniónicas asociadas al catión en solución; solvente (agua y solventes orgánicos) y las características estructurales de la zeolita.

1.4.3 Estabilidad Térmica

Una de las propiedades fundamentales de las zeolitas es su estabilidad térmica, la cual se modifica con el tipo de estructura porosa; pero aún más, con la naturaleza de los cationes y con la relación Si/Al en la estructura (Corma y Martínez; 1995; Mgbemere et al., 2017). Por ejemplo, al comparar una zeolita NaX con relación Si/Al = 2.5 y su estructura equivalente con mayor contenido en silicio, una zeolita NaY (Si/Al = 5.0), la zeolita de bajo contenido en Si es estable hasta 660° C, mientras que, la zeolita con mayor contenido en Si mantiene su estructura hasta 700° C. Por ende, la

INTRODUCCIÓN

estabilidad térmica en las zeolitas tiende a incrementar con el incremento de la relación atómica Si/Al, y su estructura permanecerá estable incluso a elevadas temperaturas (hasta 900°C).

1.4.4 Tamiz Molecular

La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra (Paufler, 2006).

Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de los cationes de compensación de carga. Si el agua es eliminada y las moléculas son lo suficientemente pequeñas para que puedan pasar a través de los poros hacia el interior de las cavidades, entonces serán fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Esta propiedad muy importante les permite seleccionar las moléculas que ingresan a su interior basándose en su forma y tamaño, de allí que las zeolitas actúan como verdaderos tamices moleculares.

Es posible ajustar la apertura del tamaño de poro de una zeolita para lograr la adsorción de moléculas específicas mediante la utilización de varios métodos, tales como el intercambio catiónico. Otro de las posibilidades es variar la relación Si/Al, ya que un aumento en la proporción de silicio produce una reducción en el tamaño de las celdas unitarias que constituyen las zeolitas y, por ende, una reducción de las cavidades. A su vez, este aumento en la proporción de silicio hace que los canales queden libres de cationes de compensación de carga y pasen a estar desocupados, con lo que aumentaría la capacidad de adsorción de la zeolita.

1.4.5 Selectividad de Forma

Las zeolitas poseen una estructura microporosa de tamaño uniforme cuyo diámetro de poro es de dimensión molecular, siendo éste del mismo orden de magnitud que el de muchas moléculas, lo cual hace que estos materiales presenten propiedades de selectividad de forma. Así, las zeolitas adquieren la habilidad de discriminar por tamaño y forma de los poros, controlando el acceso de determinadas moléculas. Por tanto, las moléculas cuyas dimensiones son más pequeñas que la boca

INTRODUCCIÓN

del poro pueden acceder y difundir más rápidamente en los microporos de la zeolita y reaccionar allí, mientras que, una molécula más grande no puede ingresar al interior de los poros o difunde muy lentamente a través de los canales y cavidades (Jia et al., 2019; Přeč et al., 2018).

En 1960, Weisz y Frillette (Weisz y Frillette; 1960) introdujeron el concepto de selectividad de forma y se clasificó de acuerdo con tres tipos dependiendo de si el tamaño de poro limita la entrada de la molécula que reacciona; la salida de los productos de reacción o la formación de intermediarios de reacción.

Selectividad a los reactivos: describe el fenómeno de los catalizadores microporosos que actúan como tamices moleculares habilitando sólo a moléculas de menor tamaño que difundan a través de los poros de la zeolita y participen de la transformación. De esta manera, se excluye a moléculas reactivas más voluminosas. El límite crítico de exclusión puede variarse sobre un amplio rango de diferentes zeolitas y sólidos microporosos (Figura 1.6) (Csicsery, 1984; Weitkamp y Puppe, 1999).

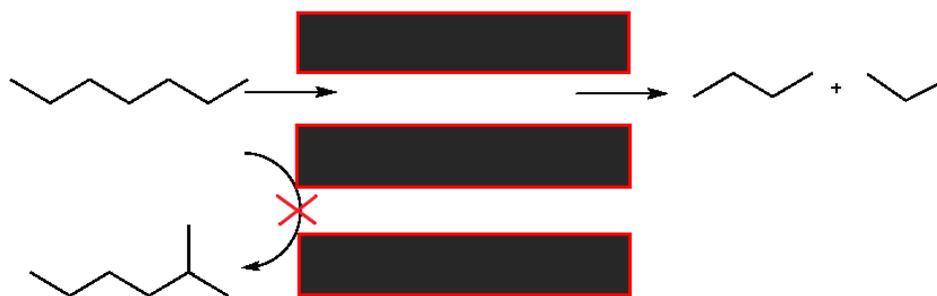


Figura 1.6. Selectividad a los reactivos.

Selectividad a los productos: se refiere a la difusividad de los productos de reacción con respecto a la arquitectura de la estructura microporosa y al tamaño del cristal de las partículas de los catalizadores. Las moléculas de producto de menor tamaño pueden abandonar fácilmente la estructura microporosa, mientras que los productos más voluminosos quedan retenidos dentro de las cavidades de las zeolitas contribuyendo a la desactivación del catalizador por bloqueo de sus poros y a la generación de coque (Jia et al., 2019). El término “control del tráfico molecular” fue utilizado por Derouane y Gabelica (1980) al describir cualitativamente el transporte de moléculas a través de diferentes formas o tamaños en las estructuras microporosas de las zeolitas con dos grupos de poros (Figura 1.7).

INTRODUCCIÓN

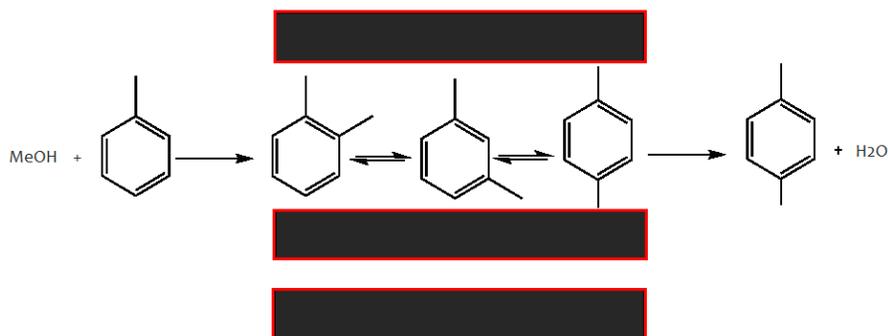


Figura 1.7. Selectividad a los Productos.

Selectividad a los estados de transición: esta ocurre cuando la configuración espacial alrededor del estado de transición o del intermediario de reacción, localizado dentro del volumen intercrystalino, es tal que sólo ciertas configuraciones son posibles. La formación de los intermediarios de reacción y/o los estados de transición están estéricamente limitados debido a la forma o tamaño de los microporos, permitiendo la interacción de las especies formadas con los sitios activos.

El primero en proponer este tipo de selectividad fue Csicsery (Csicsery, 1971), que estaba relacionada con la eliminación de las reacciones paralelas indeseadas, tales como la formación de coque. Así como la selectividad hacia ciertos productos depende del tamaño del cristal de los catalizadores, la selectividad hacia el estado de transición no depende de las velocidades relativas de difusión y reacción y, por esto, ambas selectividades pueden distinguirse fácilmente cambiando el tamaño del cristal del catalizador (Figura 1.8) (Guisnet et al, 2002).

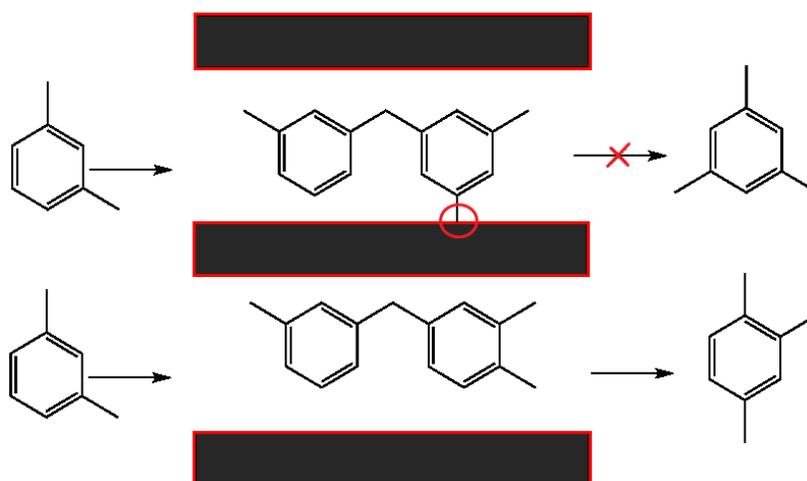


Figura 1.8. Selectividad a los estados de transición.

1.4.6 Centros Activos

Una estructura zeolítica formada únicamente por tetraedros de SiO_4 (Figura 1.9) es neutra, ya que la carga 4+ del silicio es balanceada por cuatro átomos de oxígeno con carga 2- cada uno, pertenecientes a dos tetraedros. Por tanto, las propiedades ácidas de las zeolitas proceden de la aparición de la carga negativa (carga formal -1) que se origina cuando se sustituye isomórficamente uno de los átomos de silicio (tetravalente) por un átomo de aluminio (trivalente) en la red. Esta carga negativa debe ser balanceada por un catión metálico o por un protón (H^+) para mantener la electroneutralidad dentro de la estructura cristalina generando de este modo un sitio ácido.

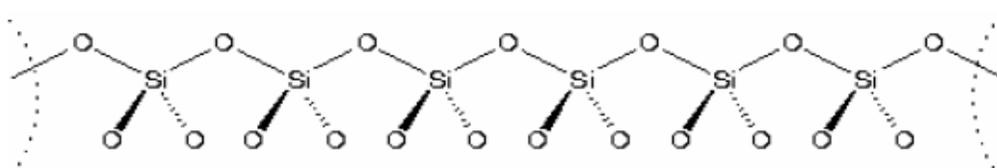


Figura 1.9. Neutralidad de la Red pura Si-O.

Los protones pueden ser incorporados en la estructura mediante un intercambio catiónico en medio ácido, en caso de que la zeolita sea estable bajo esas condiciones (sólo zeolitas con un alto contenido de silicio). En cambio, si la zeolita no es estable en disolución ácida, se reemplaza el catión de compensación con iones NH_4^+ (provenientes de una sal de amonio) mediante un intercambio iónico, seguido por un tratamiento de descomposición térmica (calcinación) para que el amoníaco se desprenda, dejando un protón como catión de compensación de la red (Deka, 1998; Corma, 2011). Este protón no está libre en la zeolita, sino que está unido covalentemente al átomo de oxígeno de la red cargado negativamente. Este último se encuentra conectado tanto a un átomo de silicio como a uno de aluminio vecinos (Si-O(H)-Al), formando el denominado “puente de grupos hidroxilo”. De este modo, permite preparar zeolitas con centros ácidos protónicos denominados “sitios de Bronsted” provenientes de la creación de estos puentes de grupos hidroxilo.

Cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial, por ende, el número máximo de sitios de Bronsted es igual al número de átomos de aluminio (tetraédrico) presentes en la estructura (Corma, 1995). Como los átomos de aluminio no pueden estar contiguos, de acuerdo a lo establecido por la regla de Loewenstein, el número máximo de centros ácidos protónicos que podrían obtenerse sería para una relación Si/Al igual a 1. Además, en virtud de un intercambio completo de

INTRODUCCIÓN

cationes, de fenómenos de deshidroxilación y desaluminación, el número real de centros ácidos protónicos es inferior al número teórico.

El número de estos sitios, como su fuerza, dependen de las características del catión, así como de la densidad estructural y pueden ser modificados y modulados variando la composición química de la red. Por lo tanto, para valores bajos de Si/Al existe un mayor número de sitios ácidos, mientras que, al aumentar esta relación, el número total de sitios de Bronsted disminuye, pero incrementa la fuerza de cada centro debido a que la densidad de carga negativa está más localizada en torno al centro. Por otra parte, si se desea modificar la densidad de carga positiva sobre el hidrógeno del grupo hidroxilo ácido, variando, consecuentemente su fuerza ácida, se deberá modificar la electronegatividad de la red debido a que a mayor electronegatividad de los átomos presentes en la red, mayor será la acidez del grupo hidroxilo (Corma, 2011).

La actividad de las zeolitas como catalizadores ácidos viene determinada por el número de centros ácidos de Bronsted y de la actividad de éstos. Por su parte, la actividad de estos sitios ácidos depende de su localización (accesibilidad), de su fuerza (un centro es más activo cuanto más fuerte es), y a veces, de su proximidad a otros centros (tal es el caso de ciertas reacciones moleculares cuya catálisis requiere de más de un centro activo).

Debido al tamaño de los cristales de la zeolita, la gran mayoría de los centros activos se encuentran distribuidos (ubicados) dentro de los microporos y su concentración en la superficie externa es despreciable. Como es evidente, la accesibilidad a estos centros va a depender de su localización y del tamaño de las moléculas del reactivo (Guisnet et al, 2004).

Además de los sitios ácidos de Bronsted, las zeolitas poseen sitios ácidos de Lewis. Estos pueden generarse por deshidratación del material a altas temperaturas (superiores a 500°C), el cual conduce a la deshidroxilación de los sitios de Bronsted quedando sitios de Si y Al en triple coordinación (Figura 1.10). A elevadas temperaturas, los protones son bastante móviles y a 550°C se pierden como moléculas de agua, lo que origina la formación de sitios ácidos de Lewis.

A su vez, la introducción de cationes polivalentes o especies con carga múltiple en los canales y cavidades de las zeolitas a través de un intercambio iónico; o como cationes que son parte integrante de la red (cationes como heteroátomos) mediante síntesis hidrotérmica, conllevan a la formación de sitios ácidos de Lewis.

Por otra parte, la existencia de átomos de aluminio extra red (EFAL), con al menos una valencia libre, que generalmente se forman durante la síntesis hidrotérmica o en el tratamiento de calcinación, pueden actuar como sitios ácidos de Lewis. Estas especies de aluminio extra red se presentan como óxidos u oxihidróxido tales como $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlO^+ , $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})^+$, Al_2O^{+4} ,

INTRODUCCIÓN

AlOOH o Al(OH)₃ (Derouane et al; 2013). A su vez, el número de centros ácidos Lewis se suele incrementar después de calcinar el material, debido a la extracción de átomos de aluminio tetraédrico de red hacia la superficie, generando especies de aluminio extra red (Corma, 1995).

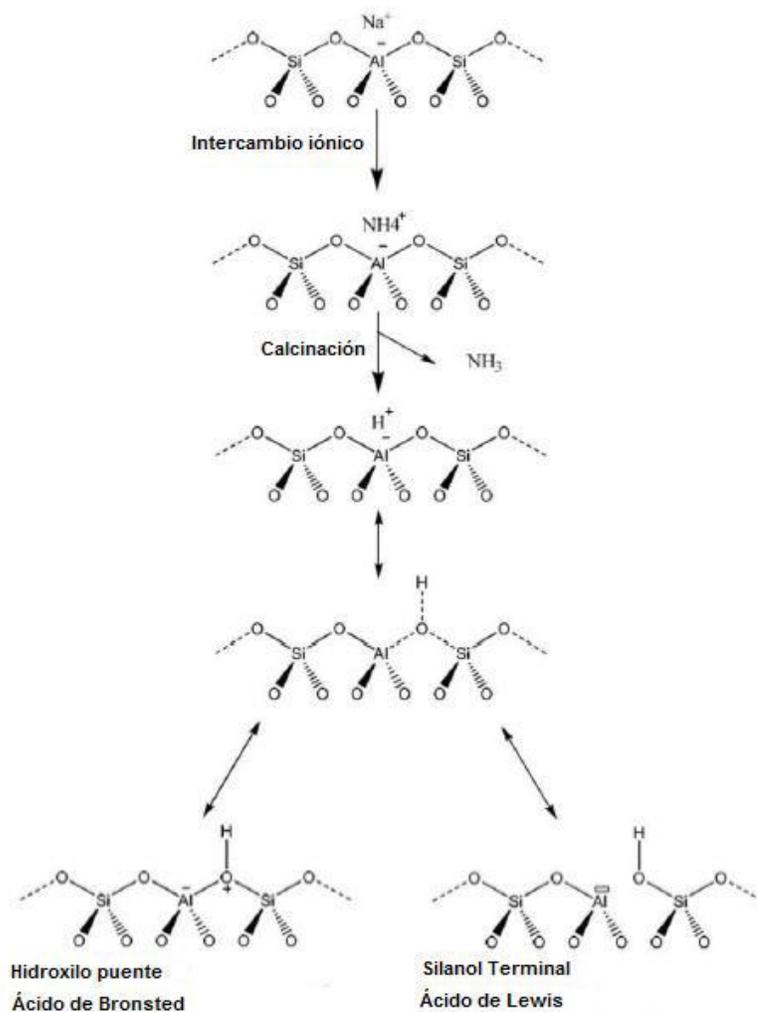


Figura 1.10. Sitios ácidos de las zeolitas.

En base a todas las características hasta aquí descritas, es posible resumir en los siguientes puntos las notables ventajas que tiene el empleo de este tipo de materiales como catalizadores sólidos:

- No existen peligros en el almacenamiento de estos materiales.
- Se pueden trabajar a altas temperaturas sin descomposición del ácido.
- Se puede controlar la acidez.
- Se pueden separar fácilmente de la mezcla de reacción una vez que ésta haya finalizado.

1.5. APLICACIONES

Las excelentes propiedades fisicoquímicas que presentan las zeolitas como su estructura única, hacen que estos materiales sean muy versátiles en cuanto a la finalidad de su uso y aplicaciones.

La capacidad de intercambio catiónico que poseen hace que estos materiales sean aprovechados para el ablandamiento de aguas domésticas e industriales, donde los cationes de compensación de carga de la red, como potasio y sodio, son liberados por la zeolita; y los cationes implicados en la dureza del agua, tales como Ca^{+2} y Mg^{+2} quedan atrapados dentro de la red porosa. Además, se han empleado estos materiales zeolíticos para extraer iones amonio (NH_4^+) de aguas residuales. A su vez, zeolitas sódicas tipo A (NaA) se añaden en pequeñas cantidades como aditivos en la formulación de detergentes industriales sustituyendo a los polifosfatos que se venían utilizando habitualmente. Estos últimos son muy nocivos para el medio ambiente, ya que inducen un crecimiento exagerado de algas (eutrofización) y son difíciles de degradar cuando son desechados al agua (Mgbemere et al; 2017). Otra de las aplicaciones relativas a esta notable capacidad de intercambio catiónico se encuentra en el campo de la remoción de isótopos radioactivos como Cs^+ y Sr^{+2} de las aguas residuales de plantas nucleares (Cejka ,2007).

Como se explicó anteriormente, las zeolitas pueden deshidratarse por calentamiento al vacío o en corriente de gas a elevadas temperaturas. Por ésto, aquellas estructuras zeolíticas que han perdido moléculas de agua actúan como agentes desecantes de manera muy efectiva, pues tienden a absorberla para volver a su punto inicial. A su vez, en este estado de deshidratación y dada la extensa área superficial interna creada, tienen la capacidad de adsorber otras sustancias además del agua que han perdido. El tamaño de los poros es el que determina qué clase de sustancias son las que van a poder ser adsorbidas, por lo que cada zeolita posee una capacidad de tamizado muy específica y selectiva que se aprovecha con buenos resultados en el secado de gases (gas natural y gas de craqueo) (Hersh, 1961) y líquidos (Hales, 1971); y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas (Methivier, 1998). Además, las zeolitas se utilizan en la separación de oxígeno del aire; para eliminar agua y CO_2 de las corrientes gaseosas; en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones de gases industriales y de automóviles; y en la separación de hidrocarburos lineales de ramificados presentes en la gasolina, que son los responsables de pequeñas detonaciones que dañan los mecanismos de propulsión de los automóviles (Corma y Martínez, 1995).

A su vez, las zeolitas son atractivas para ser utilizadas en nuevas tecnológicas tales como sensores químicos, en transformaciones fotoquímicas orgánicas y en la conversión de la energía solar,

INTRODUCCIÓN

así como, en la eliminación de olores y aditivos plásticos (Ramamurthy 2000; Vaidyalingam et al. 2001).

Otros campos de aplicación interesantes de estos materiales porosos están relacionados con el área de la salud en la formación de huesos, biosensores y en aplicaciones biomédicas, así como en la producción agrícola y ganadera (Galarneau, et al. 2001; Mgbemere et al; 2017). Las zeolitas se utilizan como liberadores de fertilizantes en el ámbito de la agricultura, ya que libera su contenido en pequeñas dosis controladas por difusión a través de sus poros de manera eficaz.

Por otra parte, el hecho de que las zeolitas presenten elevada estabilidad térmica, selectividad de forma y que sus sitios activos se encuentren localizados en los microporos, son las principales ventajas que hacen que estos materiales sean aplicados como catalizadores en una gran variedad de reacciones químicas como isomerización y alquilación de aromáticos, oligomerización, hidrogenación y deshidrogenación, transformación de derivados de biomasa en biocombustible y productos químicos (por ejemplo, obtención de surfactantes biodegradables a partir de la glucosa), entre otras (Corma, 1995; Corma, 2011). Se les da una gran importancia sobre todo en la industria petroquímica y refinerías de petróleo, fundamentalmente en el cracking, isomerización y reformado específico de hidrocarburos.

También, estos materiales zeolíticos están encontrando un uso cada vez mayor en procesos de química fina, principalmente en la obtención de aromas para la industria alimentaria y de perfumería y en reacciones de interés para productos farmacéuticos (Corma y Martínez, 1995; Mgbemere et al; 2017).

No obstante, a pesar de sus excelentes características y propiedades fisicoquímicas cuando las reacciones químicas involucran reactivos y productos más voluminosos que el tamaño de poro de las zeolitas, presentan limitaciones estéricas y difusionales que impiden y/o dificultan el acceso y transporte hacia y desde los sitios activos confinados en los microporos de la red. La difusión, como principal mecanismo de transferencia de masa, es un factor crucial en la velocidad de una reacción catalizada, ya que cuando el tamaño de las moléculas se acerca a la dimensión de los poros, la difusividad molecular cae bruscamente afectando la actividad catalítica, selectividad, vida útil y la eficiencia de utilización de las zeolitas en muchas reacciones y procesos de separación. Por ende, el transporte de un reactante voluminoso a lo largo del sistema microporoso es tan lento que no es posible continuar con los pasos de activación y reacción química deseada. Estas limitaciones de transporte ocasionan problemas de selectividad para las reacciones en las que se utilizan, ya que suelen provocar la polimerización de subproductos o intermediarios de reacción. Estos productos secundarios no deseados conducen a la desactivación de los sitios activos asociado con la formación

INTRODUCCIÓN

de precursores de coque que bloquean completamente la entrada a los microporos. En consecuencia, esta desactivación impacta negativamente sobre la efectividad de la zeolita reduciendo significativamente la velocidad de reacción y su vida útil (estabilidad); como consecuencia se registra una importante pérdida energética y económica (Feliczak-Guzik, 2018; Li et al; 2014).

Por esta razón, en la década del 90 aumentó el interés y la necesidad de utilizar otros materiales con un mayor tamaño de poro (2 – 50 nm), tales como los silíceos amorfos MCM-41, MCM-48 y MCM-50, pertenecientes a la familia de tamices moleculares M41S; sílice mesoporosa hexagonal (HMS) y SBA. Estos materiales se caracterizan por tener un sistema ordenado de mesoporos con una distribución de diámetro de poro muy estrecha y una elevada superficie específica (superiores a $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Estas características específicas han atraído notable interés para su uso como catalizadores y adsorbentes sólidos permitiendo una mejor difusión y transferencia de masa de las moléculas voluminosas en reemplazo de las zeolitas, donde su pequeño tamaño de poro es el factor limitante (Qu et al., 2020). Sin embargo, en comparación con las zeolitas, estos materiales mesoporosos poseen una estabilidad hidrotérmica y acidez relativamente baja, que pueden estar relacionadas con su estructura amorfa, limitando su aplicación en catálisis ácida y en reacciones de alta temperatura (Wei et al; 2015; Kerstens et al., 2020).

Por esto, siendo de gran importancia el potencial catalítico que poseen las zeolitas es necesario mejorar la accesibilidad y el transporte molecular, acortando la trayectoria hacia los microporos, para que estos materiales sean catalizadores más eficientes. Es por ello, que durante la última década ha sido objeto de estudio una gran variedad de estrategias para resolver estas limitaciones de transferencia de masa, maximizar la eficiencia y mejorar la conversión del craqueo catalítico de las zeolitas conservando las propiedades intrínsecas de las mismas.

1.6. ESTRUCTURAS POROSAS JERARQUIZADAS

Los materiales jerárquicos se caracterizan por tener al menos dos niveles de tamaño de poros en su estructura como micro, meso y/o macroporosidad; y su geometría individual. La interconexión entre los diferentes tamaños de sistemas de poros (por ejemplo, la aparición de mesoporos adicionales en una estructura microporosa) es de suma importancia para maximizar los beneficios de la estructura jerárquica en las reacciones catalíticas en las que participan compuestos de elevado peso molecular. En otras palabras, las zeolitas jerarquizadas no sólo tienen su microporosidad característica, sino que además tienen mesoporosidad o incluso macroporosidad en su estructura. Durante la reacción

INTRODUCCIÓN

catalítica, los reactivos ingresan al sitio activo interno de la zeolita a través del canal mesoporoso o macroporoso auxiliar para llevar a cabo la reacción y, luego, los productos obtenidos se transportan a través de dicho canal (Qu et al., 2020). Por lo tanto, si ambos niveles de porosidad están conectados se favorece el acceso de moléculas grandes a través de las vías de mayor tamaño hasta y desde los microporos casi inaccesibles sin la jerarquización (Wei et al; 2015).

En la mayoría de los casos, la porosidad secundaria en las zeolitas se encuentra en el rango de los mesoporos (2-50 nm). La mesoporosidad adicional generada en estos materiales puede ser intracristalina o intercristalina. En el primer caso, los mesoporos se generan dentro de la estructura microporosa, en cambio, los mesoporos intercristalinos se introducen en los espacios entre los cristales de zeolita de tamaño manométrico (Jia et al., 2019).

El objetivo principal de las zeolitas con estructura de poro jerarquizada es integrar dentro de un mismo material las propiedades que proporciona la estructura microporosa de las zeolitas y la mejora del acceso y el transporte de masa aportados por la introducción de un sistema de poros secundarios (en el rango de meso o macroporos) favoreciendo en gran medida la selectividad de los productos en la reacción catalítica. Por ello, la jerarquización de zeolitas resulta de gran interés en la industria debido a que esta propiedad permite el uso de estos sólidos con un mayor número de compuestos conservando tanto su propiedad térmica como sus propiedades estructurales y cristalinas.

En la Figura 1.11 se pueden apreciar los diferentes tipos de jerarquía para un material poroso.

INTRODUCCIÓN

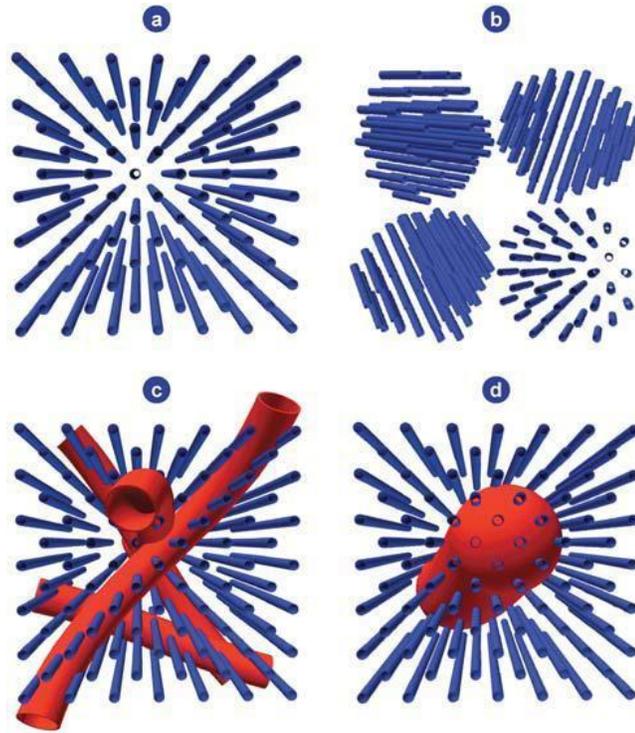


Figura 1.11. Diferentes tipos de jerarquía en materiales porosos a) zeolita microporosa no jerarquizada (canales azules representan los poros ordenados), b) zeolita fragmentada en nanocristales dando lugar a canales mesoporosos en el espacio entre cristales (el sistema está jerarquizado e interconectado); c) zeolita con porosidad secundaria en el interior de los cristales (el sistema está jerarquizado e intraconectado); d) zeolita con porosidad secundaria en el interior de los cristales (el sistema está jerarquizado e intraconectado, aunque sus vías son inaccesibles porque están ocluidas en la matriz microporosa) (Pérez Ramírez et al; 2008).

La presencia de porosidad bimodal en las zeolitas jerárquicas induce cambios en las propiedades fisicoquímicas de estos materiales en comparación con la zeolita microporosa tradicional. Entre las numerosas ventajas asociadas a las zeolitas jerarquizadas se pueden enumerar (Serrano y Pizarro, 2013; Přeč et al; 2018; Jia et al; 2019):

Propiedades texturales mejoradas: Las propiedades texturales en las zeolitas tradicionales están determinadas por su estructura microporosa, en cambio, en las zeolitas jerarquizadas tanto los microporos como los mesoporos secundarios contribuyen significativamente a la superficie específica (BET) y al volumen total de poros del material. Así, dependiendo del método de preparación y tipo de zeolita, los mesoporos pueden representar hasta el 50% del área específica BET total. Estos

INTRODUCCIÓN

cambios en las propiedades texturales permiten una mejor accesibilidad, puesto que la superficie externa (es decir, las superficies de las paredes de los mesoporos) puede interactuar y adsorber moléculas de elevado peso molecular que no pueden penetrar en los microporos.

Reducción de las limitaciones estéricas para convertir moléculas voluminosas: La jerarquización de las zeolitas da como resultado menos impedimento estérico a causa de la introducción de porosidad secundaria en la estructura. En los materiales con estructura jerarquizada pueden existir dos tipos de sitios ácidos activos, según sus diferentes ubicaciones. Por un lado, los sitios activos accesibles desde la superficie externa o del mesoporo, a través de canales secundarios a la boca de la red microporosa, los cuales no tendrán ningún impedimento estérico para interactuar con sustratos de elevado peso molecular. El segundo tipo de sitios incluye a los ubicados en la entrada de los microporos de la red, los cuales sufrirán limitaciones estéricas y afectará la accesibilidad de grandes moléculas.

Cambios en las propiedades ácidas: Como es bien sabido, las zeolitas microporosas contienen sitios ácidos de Lewis y Bronsted; y su proporción relativa depende de la relación molar Si/Al en su estructura. Por su parte, en las zeolitas con porosidad jerarquizada se consigue una mejora de la concentración de los sitios ácidos relacionados con las especies de aluminio menos estables ubicados en los mesoporos. De este modo, se favorece la conversión de sitios ácidos de Bronsted en sitios de Lewis situados en la superficie externa o del mesoporo, mediante reacciones de deshidroxilación de los grupos Si-OH-Al durante la calcinación en aire o en mufla, lo que facilita el acceso de moléculas voluminosas. A su vez, la fuerza ácida de estos nuevos sitios de Lewis generados, es menos fuerte que la de los sitios ácidos localizados en los microporos. Esto se debe a que los sitios externos son menos forzados de geometría tetraédrica perfecta que en el caso de las estructuras internas de las zeolitas. No obstante, estos sitios son aún mucho más fuertes que los materiales aluminosilicatos mesoporosos amorfos, tales como AIMCM-41 (Na et al; 2013).

Incremento de la velocidad de difusión y transporte de masa: Como se ha mencionado, la difusión molecular hacia los sitios activos localizados en el interior de los poros de las zeolitas se reduce con los sustratos voluminosos. Por el contrario, en las zeolitas jerarquizadas la difusión de grandes moléculas a través de los mesoporos adicionales es bastante rápida debido al acortamiento de la longitud de trayectoria de la difusión.

INTRODUCCIÓN

Reducción de la desactivación: Este fenómeno es muy común en la catálisis heterogénea, principalmente como resultado de la deposición o formación de coque de compuestos orgánicos de elevado peso molecular que no pueden desorberse en condiciones de reacción. En el caso de las zeolitas jerarquizadas, su vida útil se incrementa gracias a que los fenómenos difusionales se encuentran considerablemente favorecidos. Como consecuencia, presentan mayor resistencia a la desactivación por formación de precursores de coque en comparación con la zeolita microporosa. Por tanto, este efecto desactivador se atenúa en los materiales jerarquizados debido a la interconexión entre micro y mesoporos presentes en su estructura lo que reduce la extensión de los fenómenos de bloqueo de los poros cuando se deposita coque.

Obtención de materiales multifuncionales: Las zeolitas con porosidad adicional se utilizan como soportes para la incorporación y/o injerto de otras especies activas (metales, óxidos metálicos, sulfuros y fosfuros metálicos, entre otros) aprovechando su gran proporción de volumen y superficie de mesoporos, abriendo nuevas rutas para la generación de materiales multifuncionales. Diferentes metales que actúan como especies activas, pueden estar presentes en forma de nanopartículas ubicadas en los mesoporos secundarios en contacto cercano con el soporte y con una dispersión mejorada de la fase metálica en comparación con el de una zeolita microporosa.

1.6.1 Estrategias para la creación de sólidos con estructura jerarquizada

En la literatura científica de los últimos años se ha desarrollado una amplia variedad de estrategias para preparar zeolitas jerarquizadas. La introducción de porosidad secundaria en la estructura microporosa puede ser obtenida durante la cristalización de la zeolita (técnicas ascendentes, llamadas "*Bottom-up*") o mediante modificaciones posteriores a la síntesis (técnicas descendentes, conocidas como "*Top-down*"). En los últimos años, se han preparado una gran cantidad de estructuras zeolíticas con porosidad adicional que incluye prácticamente todas las familias de este grupo de materiales con aplicaciones comerciales como catalizadores.

En la técnica *Bottom-up*, la creación de porosidad adicional (mesoporosidad o macroporosidad) se genera mediante el ensamblaje de unidades precursores de zeolita nanocristales, y *templates* (plantillas) auxiliares durante la síntesis hidrotérmica. Según la naturaleza del *template* auxiliar, éstos se pueden clasificar como *Soft Templates* (plantillas blandas) y *Hard Templates* (plantillas duras). El procedimiento básicamente consiste en la preparación de la mezcla o gel de

INTRODUCCIÓN

síntesis con los precursores de zeolita, la incorporación de estas plantillas en el gel y el envejecimiento de la mezcla durante un cierto período de tiempo y temperatura, seguido de un proceso de cristalización realizado por tratamiento hidrotermal en atmósfera controlada. Durante la cristalización, las plantillas mesoporosas interactúan con las especies aluminosilicatos originando el encapsulamiento de los *templates* dentro de la estructura durante la formación de la misma. Finalmente, se procede a la eliminación de estas plantillas mediante calcinación o combustión (plantillas orgánicas) o procesos de disolución (plantillas inorgánicas) dando lugar a una red mesoporosa o macroporosa en los cristales de la zeolita (Schwieger et al; 2016).

La principal ventaja que presenta la ruta *Bottom-up* es la creación de zeolitas jerarquizadas con composiciones idénticas o similares a las zeolitas convencionales. La clave de esta técnica consiste en optimizar las interacciones entre las plantillas auxiliares y las especies de aluminosilicatos en el gel de síntesis para evitar la segregación de fase durante el tratamiento hidrotermal. La fase segregada podría mezclarse con los precursores de la zeolita y formar materiales mesoporosos amorfos compuestos de silicato o aluminosilicatos. Por ello, la forma en que estos *templates* se dispersen en la mezcla de reacción y se encapsulen durante la cristalización, afectará la pureza de la fase y la morfología de los cristales de la zeolita, como así también, la distribución, forma, tamaño e interconectividad de los mesoporos (Li et al; 2014).

El término *Hard Templates* implica la utilización de sólidos porosos o no porosos, generalmente con estructura rígida, para preparar estructuras jerárquicas durante el proceso de cristalización de la zeolita. Entre ellos se mencionan principalmente a los materiales carbonosos de diferentes tamaños, formas y porosidades como los nanotubos de carbono, nanofibras, aerogeles de carbono, carbonos mesoporosos ordenados, entre otros. Las propiedades más valiosas de las plantillas carbonosas son su diversidad estructural, inercia química y disponibilidad para ser eliminados mediante tratamiento térmico a elevada temperatura. Sin embargo, la hidrofobicidad de estos materiales limita el alcance de sus aplicaciones (Jia et al; 2019).

A su vez, compuestos inorgánicos (nanopartículas de CaCO_3 , SiO_2), microesferas de polietileno o aerogeles orgánicos (resorcinol, formaldehído) son también empleados como plantillas duras. Estos sólidos suelen ser químicamente inertes durante la síntesis, por lo que, se aplican como plantillas mesoporosas en una amplia gama de estructuras zeolíticas con diferentes topologías, tales como MFI, MEL, FAU y BEA. Sin embargo, dan lugar a una mesoporosidad limitada y algunas de ellas suelen presentar limitaciones para su uso debido a su elevado precio, lo que conlleva a un alto costo de producción, y a los riesgos para la salud asociados a su empleo. Estas limitaciones pueden aliviarse mediante la utilización de diferentes plantillas “verdes”, tales como almidón, glucosa,

INTRODUCCIÓN

celulosa, cáscara de arroz carbonizada, entre otros, los cuales son abundantes, no contaminantes, no tóxicos y pueden estar disponibles a un precio más razonable.

Por su parte, la estrategia de las plantillas blandas o *Soft Templates* es un método más generalizado y ampliamente utilizado para sintetizar zeolitas jerárquicas. La principal ventaja que ofrecen estas plantillas mesoporosas son la flexibilidad y diversidad. Los tensioactivos y polímeros macromoleculares son los dos tipos de plantillas blandas más comunes e importantes utilizadas en diferentes estructuras zeolíticas (ZSM-5, ZSM-11, BETA, Y). Estas plantillas generalmente interactúan con las especies de Si y Al a través de enlaces covalentes, enlaces puente hidrógeno e interacciones electroestáticas tipo Coulomb para lograr un mejor control de tamaño de mesoporos y una buena conectividad de poros.

El grupo de los tensioactivos o surfactantes se clasifican según la cadena del grupo polar como aniónicos (carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos), no iónicos (alquilaminas de cadenas largas) y los catiónicos. Los surfactantes catiónicos más convencionales son el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) o cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTACl), los cuales son sales cuaternarias de amonio compuestos por un grupo amonio hidrofílico (cabeza) y un grupo hidrófobo alquílico de cadena larga (cola). Durante la síntesis hidrotermal, la parte hidrofílica ayuda a dirigir la formación de la estructura zeolítica microporosa, mientras que las cadenas hidrófobas limitan el crecimiento adicional de la red de zeolita conduciendo a la formación de mesoporos después de la calcinación.

Por su parte, entre los polímeros que actúan como plantillas blandas se pueden mencionar a los organosilanos ($(\text{CH}_3\text{O})\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$), polímeros catiónicos de silanos, semillas zeolíticas silanizadas y cationes poliméricos, como cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC), entre otros.

En contraste a la técnica *Bottom-up*, la *Top-down* introduce porosidad secundaria en los materiales zeolíticos a través de diferentes tratamientos post síntesis, los cuales involucran la extracción o lixiviado selectivo de porciones estructurales de la zeolita microporosa sintetizada mediante la destrucción controlada de los cristales. Este método permite manipular las características de la materia a nivel nanoscópico mediante el control de variables como la temperatura, el tiempo o la concentración de agentes tratantes. Algunas de las estrategias *Top-down* más conocidas son la dealuminación y los tratamientos en medio básicos conocidos como desilicación.

En cuanto a la dealuminación, es el método más investigado y más utilizado para introducir meso o macroporos adicionales dentro del cristal de zeolita sintetizada. Este método provoca la ruptura de los enlaces Si-O-Al y la remoción selectiva o extracción de átomos de aluminio de la red

INTRODUCCIÓN

zeolítica conduciendo a la formación de vacantes y un colapso parcial de la estructura. Estas vacantes constituyen una porosidad secundaria adicional presente en la zeolita, por lo general, en el rango de mesoporos. La dealuminación generalmente se logra mediante tratamiento ácido utilizando solución de ácido clorhídrico o nítrico a temperaturas que oscilan entre 323-373°C, tratamiento térmico en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas (500-600°C) o por medio de tratamientos químicos con agentes quelantes como el ácido etilendiaminotetraacético también denominado EDTA. No obstante, este método se aplica solo a zeolitas ricas en aluminio; y su remoción altera la relación molar Si/Al de la zeolita original y las propiedades ácidas que contribuyen a la actividad catalítica y a la estabilidad. A menudo, se crean especies de aluminio fuera del marco zeolítico (EFAL), lo que conlleva a la formación potencial de nuevos sitios ácidos de Lewis que pueden mejorar ciertas aplicaciones catalíticas.

La dealuminación (Figura 1.12) puede ser la ruta más económica para generar poros extra grandes, además de los microporos intrínsecos dentro del marco de la zeolita. Sin embargo, este tratamiento post sintético es muy difícil de controlar, ya que en la estructura zeolítica se generan mesoporos de manera aleatoria, pobremente interconectados, lo que limita la mejora del transporte de las grandes moléculas involucradas en la reacción catalítica. A su vez, puede provocar un bloqueo parcial de los microporos a causa de la deposición de residuos de aluminosilicatos amorfos en la superficie del mesoporo o en la superficie externa de los cristales de zeolita (Schwieger et al; 2016).

INTRODUCCIÓN

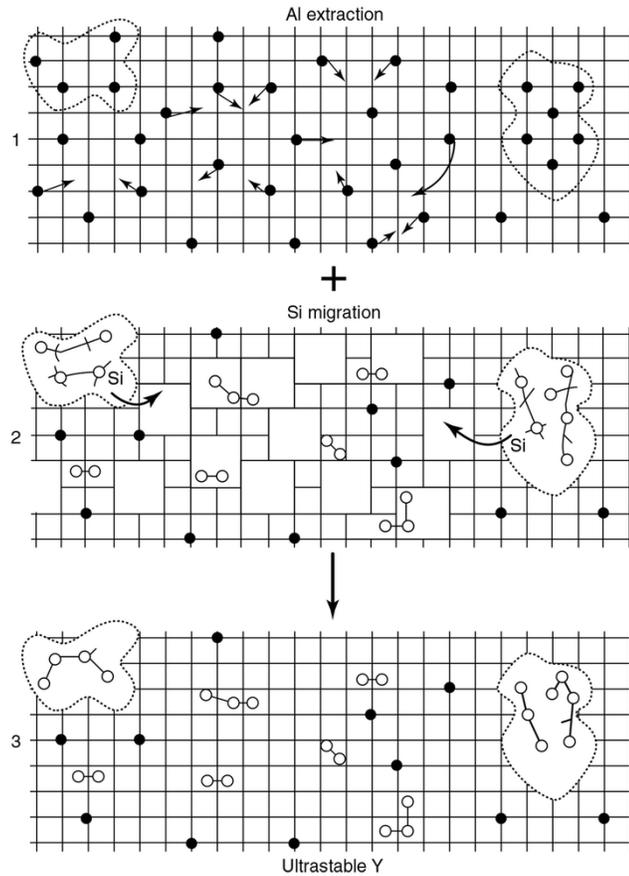


Figura 1.12. Generación de mesoporos mediante dealuminación. La cuadrícula denota el marco de la zeolita; los puntos negros representan a los átomos de aluminio en el marco; los círculos abiertos son los átomos de aluminio removidos del marco y las líneas punteadas son los mesoporos generados (Wei et al., 2015).

En contraste a la dealuminación, los tratamientos alcalinos, más conocidos como desilicación (Figura 1.13), no afectan significativamente la acidez y la estructura cristalina de las zeolitas. Este método para la generación de zeolitas jerarquizadas consiste básicamente en la extracción selectiva de átomos de silicio del marco de la zeolita, causado por la hidrólisis y disolución de dichas especies en presencia de medio alcalino. Para ello se emplean soluciones de KOH, LiOH, Na_2CO_3 , NH_4OH y NaOH, siendo esta última la más habitual. La concentración de la solución alcalina es un parámetro muy importante en la desilicación, puesto que la estructura de la zeolita puede ser totalmente destruida bajo fuertes condiciones básicas. Los mesoporos intracrystalinos inducidos mediante el tratamiento alcalino están interconectados permitiendo el acceso desde la superficie externa hasta el cristal de la zeolita, lo que supone una ventaja para las reacciones con accesos limitados y difusión impedida (Groen et al., 2007).

INTRODUCCIÓN

Para zeolitas que poseen una relación molar Si/Al menor a 20, la presencia de altas concentraciones de aluminio impiden la extracción de silicio limitando la generación de mesoporos. En cambio, las zeolitas ricas en Si (relación Si/Al superior a 50) muestran una eliminación excesiva de silicio y no selectiva, lo que conlleva a la formación de poros relativamente grandes con baja área de superficie mesoporosa. Por tanto, este tipo de tratamiento es más efectivo en zeolitas cuya relación molar Si/Al sea entre 25 y 50 para lograr un balance óptimo entre mesoporosidad y acidez (Groen et al., 2007; Li et al., 2014).

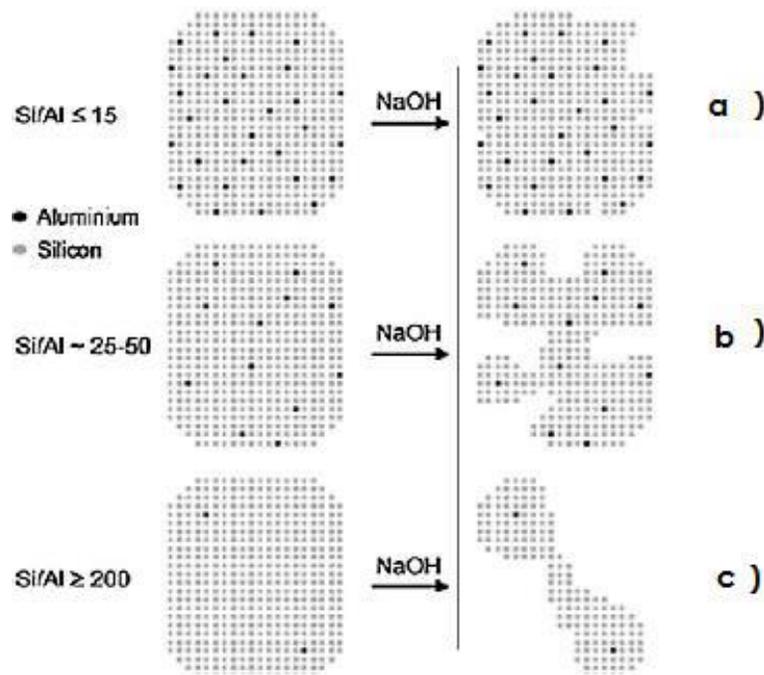


Figura 1.13. Esquema de la influencia de la relación Si/Al en el tratamiento de alcalino en zeolitas ZSM-5 con NaOH a) El aluminio previene la extracción del silicio. Formación limitada de mesoporos; b) Relación Si/Al óptima. Rango de mesoporos entre 2-50 nm; c) Disolución excesiva de silicio. Mesoporos grandes y macroporos (Zhang y Ostraat, 2016).

Otras estrategias más innovadoras para generar mesoporosidad en las zeolitas son la mesoestructuración en un solo paso y la síntesis en dos pasos, generalmente conocida como recristalización de la zeolita. Los surfactantes catiónicos o tensioactivos, como bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio (CTABr o CTACl), se emplean como plantillas para introducir porosidad secundaria en varias zeolitas como ZSM-5, ZSM-11, Y, Beta, mordenita. El procedimiento de recristalización implica, en primer lugar, la disolución parcial o total del silicio de la estructura o

INTRODUCCIÓN

amorfización. Esto provoca un cambio en la coordinación del Si generando partículas amorfas. El proceso se realiza en solución alcalina y en tiempos cortos (generalmente entre 30 min y 1h). En forma consecutiva se produce la recristalización, tras la incorporación de la plantilla de tensioactivo durante la síntesis hidrotérmica. En este punto, las especies de silicio disueltas se organizan alrededor de las micelas del tensioactivo provocando la precipitación de un material amorfo mesoporoso (Li et al; 2014). En esta síntesis de dos pasos se genera un material compuesto por dos fases, por un lado, la zeolita parcialmente disuelta y, por otro lado, la fase mesoporosa precipitada. Por tanto, la basicidad de la disolución es crucial en la formación de la estructura final de estos materiales, puesto que de ella dependen el grado de desilicación o amorfización de la zeolita. De este modo, si la recristalización se lleva a cabo bajo fuertes condiciones básicas, la estructura de la zeolita puede ser totalmente destruida y el material obtenido resultaría prácticamente un material amorfo mesoporoso (Ivanova y Knyazeva, 2013).

Por su parte, la mesoestructuración de un solo paso consiste en la adición de la zeolita en la disolución del tensioactivo en una solución alcalina a pH básico moderado (valores entre 9 y 13) seguido de un tratamiento hidrotérmico. De esta manera se obtienen zeolitas con mesoporosidad intracristalina controlada, o sea, jerarquizadas formadas por una sola fase micro-mesoporosa con una distribución de tamaño de poros estrecha. El proceso de mesoestructuración es muy sencillo y versátil con un costo moderado y, a su vez, se mantienen las propiedades intrínsecas de la zeolita inicial como los son la cristalinidad, estabilidad hidrotermal y acidez (García Martínez et al., 2012).

1.6.2 Aplicaciones de las zeolitas con estructura jerarquizada

Los sólidos jerárquicamente porosos han sido utilizados en varias aplicaciones donde muestran su superioridad en comparación con los materiales porosos simples. La conversión y almacenamiento de energía es un importante campo en el que se han utilizado estos materiales, también lo es la fotocatalisis y bioreactores fotoquímicos, puesto que se facilita el acceso de moléculas de reactivos a los sitios activos y, en consecuencia, se mejoran las actividades fotocatalíticas. De acuerdo a la literatura, los materiales semiconductores jerárquicamente porosos son recolectores de luz muy eficientes que tienen una capacidad de absorción lumínica mejorada debido a la presencia de macrocanales, los cuales permiten la penetración de la luz (Yang et al., 2017).

Por otro lado, las zeolitas jerarquizadas se han aplicado con éxito como catalizadores ácidos en una gran variedad de reacciones que involucran grandes sustratos, como es el caso de los

INTRODUCCIÓN

empleados en la química fina, la conversión de biomasa o valorización de residuos plásticos. La elevada superficie de contacto, alto volumen de poros, transporte masivo y difusión mejorada, selectividad de forma y los distintos niveles de porosidad bien controlados conllevan a una actividad catalítica superior en comparación con las zeolitas convencionales. La transformación de diferentes compuestos voluminosos provenientes de recursos de biomasa (lignocelulósicos a base de azúcar, lípidos o materiales oleaginosos) en combustibles y/o bioproductos mediante el uso de zeolitas con porosidad jerarquizada es un campo emergente y de rápido crecimiento destinado a desarrollar procesos y productos que podrían reemplazar a los que utilizan recursos fósiles. Otro avance relevante, ha sido el uso de estos materiales jerarquizados como soporte de diferentes fases metálicas como Ru y Zr depositadas en las zeolitas, ya que proporcionan la superficie necesaria para mejorar su dispersión, aumentando así la actividad catalítica. Estos materiales multifuncionales han demostrado propiedades catalíticas notables en numerosas reacciones químicas que involucran compuestos altamente funcionalizados provenientes de la biomasa.

A su vez, estas zeolitas jerarquizadas se han empleado en procesos de relevancia industrial como reacción de alquilación de Friedel Crafts, aromatización de alcanos y alcoholes ligeros para producir hidrocarburos aromáticos en la formulación de combustibles o como productos químicos puros, reacciones de isomerización y reordenamiento de diferentes sustratos como xilenos y epóxidos; hidrodesulfuración de fracciones de aceite, entre otras (Přech et al., 2018).

Por otra parte, la porosidad adicional generada en las zeolitas representa un espacio ideal para la deposición de fases metálicas (metales en estado reducido, óxidos metálicos u otros compuestos metálicos) en forma de nanopartículas, puesto que proporcionan la superficie necesaria para una alta dispersión de estas especies activas aumentando significativamente la actividad catalítica. Estos materiales bifuncionales con propiedades catalíticas mejoradas son empleados en un gran número de reacciones químicas como hidrogenación, hidroisomerización, hidrodesoxigenación e hidrodesulfuración (Čejka et al., 2020).

A su vez, otro campo interesante de aplicación de las zeolitas jerarquizadas en procesos industriales, es su uso en tratamientos catalíticos para la eliminación de contaminantes en corrientes gaseosas y líquidas. Tal es el caso de la zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 jerarquizadas modificadas con Cu como especie activa, las cuales han sido empleadas como catalizadores para la descomposición directa de NO, lo que condujo a una mejora significativa de la actividad catalítica y rendimiento con respecto a las matrices tradicionales (Přech et al., 2018).

INTRODUCCIÓN

Referencias

- Barrer, R.M. Syntheses and Reactions of Modernite. *J Chem Soc* 0 (1948) 2158–2163.
- Barrer, R.M; Denny, P.J; *Journal of the Chemical Society*, (1961) 971.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., and Olson, D. H. *Atlas of zeolite framework types*, (2007) Elsevier.
- Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, Ed. John Wiley and Sons, USA (1974).
- Cejka, J. *Introduction to zeolite science and practice* (2007) Elsevier.
- Cejka, J. and van Bekkum, H. Ion-exchange properties of zeolites. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects: The 1st FEZA School on Zeolites*, Prague, Czech Republic, 157(2005) 181.
- Čejka, J., Millini, R., Opanasenko, M., Serrano, D. P., and Roth, W. J. Advances and challenges in zeolite synthesis and catalysis. *Catalysis Today*, 345(2020) 2-13.
- Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical reviews*, 95(3) (1995) 559-614.
- Corma, A., and Martínez, A. Zeolites and zeotypes as catalysts. *Advanced Materials*, 7(2) (1995) 137-144.
- Corma, A. Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial. *Arbor*, 187(Extra_1) (2011) 83-102.
- Csicsery, S. M. The cause of shape selectivity of transalkylation in mordenite. *Journal of Catalysis*, 23(1) (1971) 124-130.
- Csicsery, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites*, 4(3) (1984) 202-213.
- Deka, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods (1998).
- Derouane, E. G., and Gabelica, Z. L. Novel effect of shape selectivity molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal (United States)*, 65(2) (1980).
- Derouane, E. G., Vedrine, J. C., Pinto, R. R., Borges, P. M., Costa, L., Lemos, M. A. N. D. A., and Ribeiro, F. R. The acidity of zeolites: concepts, measurements and relation to catalysis: a review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catalysis Reviews*, 55(4) (2013) 454-515.
- Feliczak-Guzik, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259(2018) 33-45.

INTRODUCCIÓN

- Flanigen, E. M. Zeolites and molecular sieves an historical perspective. In *Studies in surface science and catalysis*, 2 (2001) 11-25. Elsevier.
- Galarneau, A., Di Renzo, F., Fajula, F., and Vedin, J. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century: proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, (Eds.). (2001). Elsevier.
- García-Martínez, J., Johnson, M., Valla, J., Li, K. and Ying, J. Y. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, 2(5) (2012) 987-994.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., and Hristov, Y. SYNTHETIC ZEOLITES-STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS, 7(2009).
- Guisnet, M.; Guilson, J. P., *Zeolites for Cleaner Technologies*, Ed. Imperial College Press, London (2002).
- Guisnet, M.; Ribeiro, F., *Zeólitos. Um nanomundo ao serviço da catálise*, Ed. Fundacao Calouste Gulbenkian, Lisboa (2004).
- Groen, J. C., Zhu, W., Brouwer, S., Huynink, S. J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., and Pérez-Ramírez, J. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society*, 129(2) (2007) 355-360.
- Hales, G.E., Drying reactive fluids with molecular sieves, *Chem. Eng. Prog.* 67, 11 (1971) 49
- Hersh, C.E., *Molecular sieves*, Ed. Reinhold publishing Corp., New York (1961)
- Inglezakis, V. J., and Zorpas, A. Natural zeolites structure and porosity. *Handbook of natural zeolites*. Inglezakis, VJ and A. Zorpas (Eds.). Bentham Science Publisher. Sharjah UAE (2012) 133-146.
- Ivanova, I. I., and Knyazeva, E. E. Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. *Chemical Society Reviews*, 42(9) (2013) 3671-3688.
- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., and Yip, A. C. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, 30(3) (2019) 467-484.

INTRODUCCIÓN

- Kerstens, D., Smeyers, B., Van Waeyenberg, J., Zhang, Q., Yu, J., and Sels, B. F. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis. *Advanced Materials*, 32(44) (2020) 2004690.
- Kubů, M., Millini, R., and Žilková, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Catalysis Today*, 324 (2019) 3-14.
- Li, K., Valla, J., and Garcia-Martinez, J. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. *ChemCatChem*, 6(1) (2014) 46-66.
- Methivier, A. Influence of oxygenated contaminants on the separation of C8 aromatics by adsorption on faujasite zeolites. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(2) (1998) 604-608.
- Mgbemere, H., Ekpe, I., and Lawal, G. Zeolite synthesis, characterization and application areas: a review, 6 (10) (2017) 45-59.
- Na, K., Choi, M., and Ryoo, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166(2013) 3-19.
- Paufler, P. P. *Solid state chemistry: an introduction*. By Lesley E. Smart and Elaine A. Moore. Pp. 407. Boca Raton: Taylor and Francis CRC (2006) ISBN 0 748 77516 1.
- Pauling, L.; *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.*, 16, 543 (1930).
- Pérez-Ramirez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., and Groen, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11) (2008) 2530-2542.
- Přeck, J., Pizarro, P., Serrano, D. P., and Čejka, J. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chemical Society Reviews*, 47(22) (2018) 8263-8306.
- Qu, H., Ma, Y., Li, B., and Wang, L. Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. *Emergent Materials*, 3(3) (2020) 225-245.
- Ramamurthy, V. Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(2) (2000) 145-166.
- Reed, T. B., and Breck, D. W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *Journal of the American Chemical Society*, 78(23) (1956) 5972-5977.
- Serrano, D. P., and Pizarro, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 42(9) (2013) 4004-4035.
- Schwieger, W., Machoke, A. G., Weissenberger, T., Inayat, A., Selvam, T., Klumpp, M., and Inayat, A. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical society reviews*, 45(12) (2016) 3353-3376.

INTRODUCCIÓN

- Taylor, W. H. I. The structure of analcite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 74(1-6) (1930) 1-19.
- Vaidyalingam, A. S., Coutant, M. A., and Dutta, P. K. Electron-Transfer Processes in Zeolites and Related Microheterogeneous Media. *Electron Transfer in Chemistry* (2001) 412-486.
- Wei, Y., Parmentier, T. E., de Jong, K. P., and Zečević, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 44(20) (2015) 7234-7261.
- Weisz, P. B., and Frilette, V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(3) (1960) 382-382.
- Weitkamp, J., and Puppe, L. (Eds.). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media (1999).
- Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., and Flanigen, E. M. (1982). Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, 104(4) (1982) 1146-1147.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., and Chen, J. *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons (2009).
- Yang, X. Y., Chen, L. H., Li, Y., Rooke, J. C., Sanchez, C., and Su, B. L. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, 46(2) (2017) 481-558.
- Zhang, K., and Ostraat, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. *Catalysis today*, 264(2016) 3-15.

2: OBJETIVOS

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta Tesis es diseñar novedosos materiales basados en zeolitas microporosas jerarquizadas mediante diversos métodos de generación de porosidad adicional en la estructura zeolítica como modificaciones posteriores a los procesos de síntesis convencionales, o variando los procedimientos de síntesis tradicionales mediante la adición de diferentes plantillas mesoporosas durante el tratamiento hidrotérmico.

Las zeolitas meso/microporosas obtenidas por ambos métodos, serán modificadas con la incorporación de distintas especies activas y caracterizadas por diversas técnicas para su aplicación en procesos catalíticos de valorización de biomasa y en tratamiento de aguas residuales.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar aluminosilicatos cristalinos del tipo zeolitas microporosas de la familia de las pentasilíceas de poro medio, tipo ZSM-11, y poro grande, tipo BETA e Y. Para ello se empleará como método de síntesis el hidrotérmico con calentamiento convencional y se evaluará la influencia del tipo de fuentes de precursores; temperaturas y tiempos de síntesis.

2. Desarrollar materiales meso/microporosos con topologías tipo ZSM-11, BETA y/o Y. (2a) Por un lado, se propone la generación de mesoporosidad en las zeolitas microporosas mediante tratamientos alcalinos post síntesis empleando distintas bases y/o sales. A su vez, se estudiará el proceso de mesoestructuración de un solo paso el cual consiste en la incorporación de la zeolita microporosa en una disolución alcalina en presencia de un surfactante catiónico (CTAB) seguido de tratamiento hidrotérmico para la obtención de zeolitas meso/microporosas.

(2b) Por otra parte, se analizará la generación de zeolitas jerarquizadas mediante la síntesis directa por la adición un surfactante catiónico y plantillas supramoleculares inocuas durante el tratamiento hidrotérmico de síntesis tradicional.

3. Modificar los materiales sintetizados en (1) y (2) por la incorporación post-síntesis de nanoespecies de metales de transición a partir de sus sales por tratamientos de impregnación húmeda.

4. Caracterizar los materiales sintetizados y modificados en (1), (2), (3) mediante diversas técnicas instrumentales como difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM-EDAX), TEM, Área Superficial BET, Absorción atómica (AA) o plasma de acoplamiento inductivo (ICP), Reducción

OBJETIVOS

y Oxidación a temperatura programada (TPR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), entre otras.

5. Evaluar los materiales previamente sintetizados y caracterizados como catalizadores sólidos en reacciones de valorización de residuos agrícolas y en tratamiento de aguas residuales.

3: TÉCNICAS FISICOQUÍMICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3.1. INTRODUCCIÓN

Son muchas las razones que justifican la caracterización de los catalizadores. Por una parte, surge de una necesidad comercial, ya que aquel que fabrica catalizadores necesita demostrar que sus productos siguen determinadas especificaciones. Por otra parte, es un componente integral de un programa global de investigación y desarrollo en el área de la catálisis. Realizar una investigación en catálisis sin tener caracterizado el catalizador en cuestión es como estudiar una reacción química cuando uno de los reactivos es desconocido.

La caracterización de un catalizador provee información sobre tres aspectos distintos, pero relacionados. Estos son: composición química y estructura química, textura y propiedades mecánicas, y actividad catalítica. Uno de los mayores desafíos en el desarrollo de nuevos materiales es poder determinar las características de las nuevas estructuras; para lo cual es necesario comparar los resultados obtenidos de la caracterización de los novedosos materiales con los de aquellas estructuras conocidas.

Una caracterización exhaustiva del catalizador permite realizar mejoras futuras mediante un trabajo de rediseño de materiales catalíticos en función de las necesidades finales.

Por consiguiente, el presente Capítulo tiene como objetivo la descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las zeolitas microporosas (ZSM-11-ZSM-5, BETA e Y) y los materiales preparados mediante los métodos post-síntesis y síntesis directa empleados en esta tesis para lograr la jerarquización en los mismos. A su vez, se detallan las especificaciones de cada equipo y las condiciones de uso en cada uno de ellos.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y determinación del grado de cristalinidad de las zeolitas microporosas y las jerarquizadas preparadas en este trabajo doctoral se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Esta técnica de caracterización brinda información cualitativa y cuantitativa sobre las fases presentes en un sólido.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y, más concretamente, sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud.

Cada material cristalino presenta un patrón de difracción único que depende de la estructura atómica. Se puede decir que el patrón de difracción es como una huella dactilar del mismo. Dado que existe una relación biunívoca entre cada sustancia y su patrón de difracción, dicha técnica permite la identificación de sustancias cristalinas por comparación con patrones conocidos.

Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra el ánodo de un metal duro. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente (10^{-6} Torr). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. Normalmente los ánodos son de cobre.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta ángulos 2θ altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados, esto se esquematiza en la Figura 3.1. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

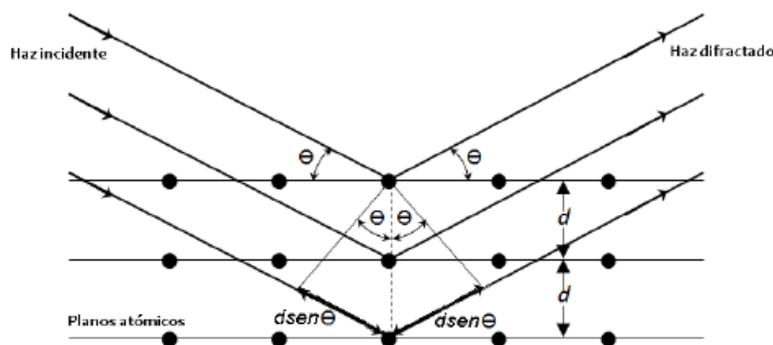


Figura 3.1. Difracción de rayos X sobre la estructura cristalina de un sólido.

El ángulo al cual el haz de rayos X de una longitud de onda determinada difracta sobre la superficie cristalina, lo descubrieron Willian y Lawrence Bragg, por lo que se conoce como la ley de Bragg (Eq. 1). Esta ecuación relaciona el ángulo en el que un haz de rayos X es difractado por un material cristalino donde λ es la longitud de onda, d_{hkl} el espaciado interplanar cristalino de la familia de planos (hkl) que ha dado lugar a esa difracción, θ el ángulo del haz de rayos X difractado y n un número entero.

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{sen}(\theta) < 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Al representar la intensidad de la radiación difractada por la muestra frente al ángulo del haz incidente se obtiene un difractograma representativo del sólido cristalino.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que el ancho del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir, al aumentar el tamaño del cristal. La ecuación que nos permite calcular el tamaño de los cristales (dp) (Debye and Scherrer, 1916) es la ecuación de Scherrer (Eq. 2):

$$dp = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Siendo dp es el diámetro de los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación X, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y B es el ancho del pico a altura media expresada en radianes.

Esta técnica de caracterización se utiliza generalmente para determinar la estructura de un sólido cristalino, pero a su vez es posible emplearla para el estudio de sólidos amorfos que presenten porosidad que se repite periódicamente. De este modo, la disposición regular de los poros en un material amorfo produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción.

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra. Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino y el difractómetro está configurado según la geometría de Bragg-Brentano. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma de polvo es el espaciado interplanar, índices de Miller de las reflexiones, dimensiones de la celda y del tipo de red, intensidad relativa de las difracciones, identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la medición por difracción.

Los análisis de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro analítico Philips X'pert PAN con radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron como una fracción de ángulo 2θ , en el rango 5-60°, con un paso de 0.026° y a una velocidad de 5° por minuto (5°/min). Con la finalidad de determinar la presencia de material amorfo en las zeolitas jerarquizadas, las muestras preparadas fueron caracterizadas por bajo ángulo en un rango 2θ entre 1.2 – 10°, con un paso de 0.05° y a una velocidad de 10° por minuto; empleando un detector proporcional de Xe con monocromador de haz difractado. Las mediciones se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQ), Universidad Nacional de Córdoba –CONICET.

A su vez, se realizaron mediciones en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX)- FAMAF, Universidad Nacional de Córdoba en un equipo Philips PW1800/10 provisto de un tubo con ánodo de $\text{Cu K}\alpha$ cuya longitud de onda λ es de 1,5406Å, paso 0.04 y un tiempo de conteo de 1 s por paso, en el rango de ángulos 2θ de 5 a 60°.

3.3. ANÁLISIS POR SORTOMETRÍA

3.3.1 Determinación de las propiedades texturales: Isotermas de adsorción y desorción

La sorción es la operación unitaria de transferencia de materia en la que el soluto contenido en una fase fluida se transfiere hacia una fase sólida. El estudio de la adsorción de gases en la superficie de un sólido es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales porosos. La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas, las que dan lugar a la adsorción física, denominada fisisorción, y la química, conocida como quimisorción.

La adsorción física se debe a interacciones débiles entre la superficie de un sólido con un gas, denominadas fuerzas de Van der Waals. Estudia el proceso por el cual las moléculas de un gas, que se denomina adsorbato, quedan acumuladas sobre la superficie de un sólido adsorbente en donde la especie adsorbida no cambia su estructura química, es decir, la individualidad del adsorbato y el adsorbente se conservan. Por el contrario, en la adsorción química es un tipo de adsorción que ocurre cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente. Las fuerzas intermoleculares involucradas en la adsorción química (quimisorción) dan lugar a la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, la naturaleza de dicho enlace puede ser intermedia entre iónico y covalente (Thommes et al., 2015).

En este trabajo de tesis doctoral, se utilizó la adsorción física o fisisorción para determinar los parámetros texturales de los materiales (Figura 3.2).

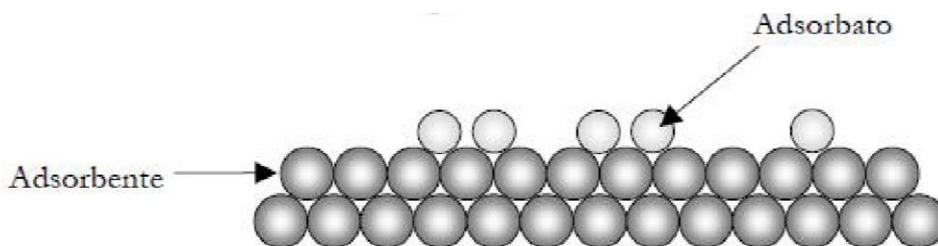


Figura 3.2. Esquema de la adsorción física entre las moléculas de gas (adsorbato) y la superficie sólida (adsorbente).

En este punto cabe mencionar que, el término adsorción se usa para denotar el proceso de interacción física con la superficie del sólido, por lo que su equivalente es desorción, lo que indica el proceso inverso en el que la cantidad adsorbida disminuye progresivamente. Ambos términos se usan para indicar la dirección desde la cual se van aproximando las curvas de adsorción y desorción (Thommes et al; 2015).

La representación de la cantidad de gas adsorbido en la superficie del sólido, expresada en unidades de masa o volumen del gas, frente a la presión relativa de equilibrio del gas (P/P_0), donde P representa la presión parcial y P_0 la presión de vapor del adsorbato a una temperatura constante, se denomina *isoterma de adsorción*. Los gases empleados son, principalmente, nitrógeno (N_2), así como argón (Ar), kriptón (Kr) y dióxido de carbono (CO_2). Sin embargo, el nitrógeno es el adsorbato más utilizado por presentar numerosas ventajas, como lo son su abundancia (más del 70% del aire); bajo costo; baja interacción con la mayoría de los sólidos, por lo que no presenta adsorción específica (versatilidad); tamaño lo suficientemente pequeño (0.35 nm) como para entrar en la mayoría de los poros; presenta un momento cuadrupolar permanente responsable para la formación de una monocapa bien definida en la mayoría de los sólidos y, por último, la medición se puede realizar desde bajas presiones hasta la presión atmosférica donde ya el nitrógeno a la temperatura de trabajo $-196^\circ C$ (77 K) condensa (Cychosz et al., 2017; Thommes et al., 2015).

El estudio de las propiedades texturales de los sólidos mediante esta técnica de caracterización permite determinar los valores de área específica BET (o superficie específica), volumen de poros, volumen de microporos, distribución de tamaño de poros, entre otros. Los parámetros texturales son muy relevantes en el momento de analizar las propiedades de un catalizador, puesto que una elevada área superficial BET implica una mayor superficie de contacto con las sustancias reaccionantes para generar los productos en una reacción química determinada. Por otro lado, el tamaño de los poros tiene un rol crucial en la actividad catalítica, ya que sólidos con un tamaño de poro pequeño, como es el caso de las zeolitas microporosas

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS

(ZSM-11, ZSM-5, BETA e Y) estudiadas en esta tesis doctoral, restringen la difusión a través de sus poros de una importante cantidad de moléculas voluminosas. Por consiguiente, para obtener los valores de todos los parámetros texturales se utilizan las isothermas de adsorción/desorción antes mencionadas.

En la literatura se pueden encontrar muchos ejemplos de isothermas medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. La mayoría posee una forma determinada que permite la clasificación del material según su porosidad, las cuales pueden ser agrupadas convenientemente en seis tipos, de acuerdo a la clasificación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* (Thommes et al; 2015).

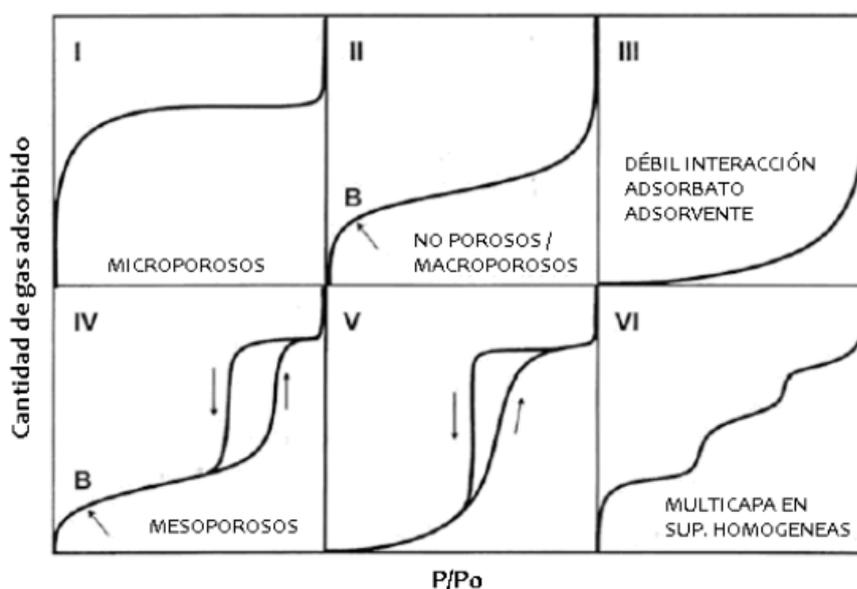


Figura 3.3. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 acorde a la clasificación de IUPAC.

La isoterma tipo I es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \cdot 10^{-3}$) y posteriormente alcanza un máximo de adsorción (*plateau* de saturación horizontal). Este tipo de isothermas es característica de materiales microporosos (diámetro de poro menor de 2 nm). La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos, la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado *plateau*.

Las isothermas tipo II reversible están dadas por la fisisorción de los gases en superficies no porosas o sólidos macroporosos, con diámetro de poro mayor a 50 nm. Este tipo de isoterma representa la adsorción monocapa y multicapa. El punto B indica que se ha completado la

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS

formación de la capa monomolecular o monocapa y el comienzo de la adsorción de múltiples capas (multicapa).

Por su parte, la isoterma tipo III es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica es poco común encontrarse con este tipo de isoterma.

La isoterma tipo IV a bajas presiones se asocia al llenado de la monocapa, similar a lo que ocurre en la del tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo o ciclo de histéresis. Este tipo de isoterma es característica de los sólidos mesoporosos, con diámetros de poro entre 2 y 50 nm. Esta isoterma presenta un aumento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias atribuido a la condensación capilar dando lugar la aparición de un lazo de histéresis. Los mesoporos se llenan a través del fenómeno de condensación. Este proceso representa la transición de fase gas-líquido en el cual el gas se condensa en una fase tipo líquido en los poros a una presión menor que la presión de saturación (P_0) del líquido (Cychosz et al; 2017). Una característica típica de esta isoterma, es una meseta final de saturación de longitud variable.

A baja presión relativa, la forma de la isoterma tipo V es muy similar a la del tipo III y esto se atribuye a que las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son muy débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final (P/P_0 bajas) no es asintótico. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Por último, la isoterma de Tipo VI, reversible por pasos o isoterma escalonada, es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema. Es característica de sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

En las isotermas de los materiales mesoporosos, debido al proceso de condensación capilar, la desorción se produce de forma diferente a la adsorción, ya que la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Los ciclos de histéresis se clasifican en cuatro grupos (H1, H2, H3 y H4) según la IUPAC.

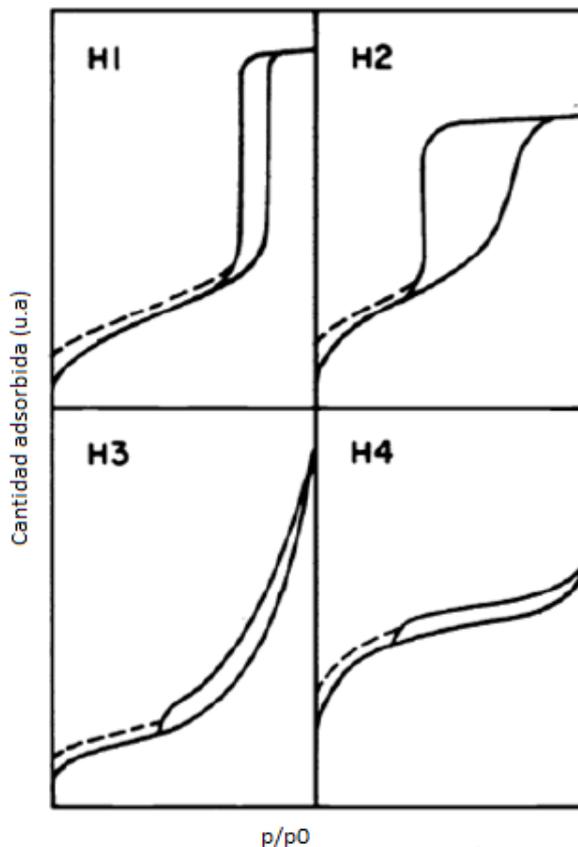


Figura 3.4. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

El tipo de histéresis **H1** muestra un ciclo angosto con ramas de adsorción y desorción casi verticales y aproximadamente paralelas entre sí. Este tipo de histéresis corresponde a materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas. Es decir, en materiales que tienen una distribución de tamaño muy estrecha y mesoporos completamente accesibles. También es característica de materiales que poseen poros cilíndricos abiertos y cerrados con un tamaño de poro uniforme.

En contraste, la tipo **H2** se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. La rama de desorción muy empinada, característica de este tipo de histéresis, corresponde a materiales que tienen poros tipo cuello de botella o a materiales en los cuales ocurre el bloqueo de poros debido a los efectos de interconexión en la red de poros. A su vez, se presenta en materiales con tamaño y forma no uniforme. Este tipo de histéresis fue observado en óxidos inorgánicos porosos.

Los lazos de histéresis tipo **H3** son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas. Por su parte, la histéresis **H4** es característica de materiales porosos que tienen poros estrechos en forma de rendija y la rama de adsorción resulta de la unión de isothermas tipo I y II. Los agregados de cristales microporosos o materiales micro/mesoporosos suelen presentar este tipo

 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS

de lazo de histéresis. No obstante, la distribución de tamaño de poros es diferente para ambos tipos de histéresis. En el caso del lazo de histéresis tipo H3 la distribución de tamaño de poros es no uniforme, mientras que la distribución de tamaño de poros es uniforme para el caso del tipo de histéresis tipo H4.

Como se ha mencionado previamente, las isotermas y los tipos de *loops* de histéresis brindan información sobre las características texturales de los materiales sólidos porosos. Si se conoce la cantidad de moléculas que entran al material, se puede calcular el volumen que ellas ocupan, o sea, el volumen de poros. A su vez, si se tiene información sobre el mecanismo de llenado de poros en función de la presión relativa y la forma de dichos poros, se puede conocer qué tamaño de poros se llena a una determinada presión, por lo que se puede determinar la distribución de tamaño de poros. Por otro lado, si se conoce el tamaño de las moléculas y la cantidad que ocupan una monocapa, se puede calcular la superficie específica del sólido poroso.

Se han desarrollado numerosos métodos de análisis matemáticos para interpretar los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción y de ese modo estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como superficie específica (método de BET), volumen de poros, diferenciando entre micro y mesoporos (método t-plot), así como la distribución de tamaño de poros (método BJH).

El método más común para la medición del área superficial o superficie específica se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Mediante esta técnica se puede obtener información acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales (Unger, 1972).

Generalmente se determina la cantidad de gas (comúnmente nitrógeno) adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8° C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas gaseosas sobre la superficie sólida. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Brunauer, Emmett y Teller propusieron un método de análisis e interpretación de los resultados (Brunauer et al., 1938; Brunauer, 1945).

Este modelo desarrollado por los autores en la década del 40 sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. Se basa en que conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa y, a partir de ello, el número de moléculas que forman la monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P_0/P)} = \frac{1}{Vm C} + \frac{C-1}{Vm C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq.3})$$

Siendo V la cantidad adsorbida a una determinada presión relativa (P/P_0), V_m es el volumen de la monocapa. El término C corresponde a una constante que está relacionada con la entalpía de adsorción de la primera monocapa. La ecuación representa una recta donde el término $1/(V_m C)$ es la ordenada al origen y $(C-1)/(V_m \cdot C)$ es la pendiente. A partir de ello, se puede calcular el valor de C y V_m , en el intervalo de linealidad a valores de P/P_0 entre 0.05 a 0.3.

La ecuación de BET se puede aplicar a muchas isoterms de tipo II y tipo IV. Sin embargo, es necesario tener en cuenta ciertas precauciones en los sólidos con estructuras microporosas que presentan isoterms tipo I y combinación de isoterma tipo I y IV. Para ello, es necesario tener en cuenta ciertos criterios en el cálculo del área BET para estos sólidos y de este modo evitar cualquier subjetividad en la evaluación de esta propiedad textural. El procedimiento se basa en que el valor de C siempre debe ser positivo, es decir, cualquier intercepción negativa en la ordenada al origen en el gráfico BET implica que está fuera del rango válido de la ecuación BET, y valores más altos de dicha constante conllevan a una mejor determinación de la superficie BET. A su vez, la aplicación de la ecuación BET debe limitarse al rango $P/P_0 = 0.05 - 0.3$ donde el término $V(1 - P/P_0)$ crece continuamente con P/P_0 (Cychosz et al; 2017; Thommes et al., 2015).

El valor del área superficial específica se calcula a partir del volumen adsorbido en la monocapa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Área (BET)} = \frac{V_m L A_m}{M} \quad (\text{Eq.4})$$

Donde L es el número de Avogadro (moléculas/ mol), A_m es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida (0.162 nm^2 a 77 K) y M es la masa del gas adsorbido (mol/g).

En cuanto al volumen de poros, se deriva de la cantidad adsorbida de gas a una presión relativa P/P_0 cercana a la unidad (por ejemplo $P/P_0 = 0.95 - 0.97$), suponiendo que los poros están llenos de adsorbato (Thomes et al; 2015).

Por otro lado, el método desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda se utiliza más comúnmente para calcular el tamaño medio de los mesoporos basándose en la aplicación de la ecuación de Kelvin:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2 \gamma w_m \cos \theta}{R T r_c} \quad (\text{Eq.5})$$

Donde r_c representa el radio de los poros cilíndricos, λ la tensión superficial, w_m el volumen molar y θ el ángulo de contacto, teniendo en cuenta los fenómenos de condensación

capilar que comienzan en los mesoporos a presiones relativas superiores a 0.4 (Leofanti et al., 1998). A su vez, el método BJH calcula la distribución de tamaños de poro de los materiales, corregida para adsorción en multicapa.

También se empleó el método (t-plot) para la medición del volumen de microporo de la zeolita, mientras que el volumen de mesoporo se calculó por diferencia $V_{\text{Total}} - V_{\text{micro}} = V_{\text{meso}}$ (Lippens y De Boer, 1965).

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 realizadas a todos los materiales preparados mediante las diferentes técnicas de jerarquización se llevaron a cabo empleando un equipo Micromeritics ASAP 2000 operando a -196°C de SeCeGrin- CONICET y del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX).

Antes de realizar cada medición, es necesario eliminar todo aquello que pudiese estar adsorbido físicamente en la superficie y sistema de poros de la muestra a analizar, para evitar interferencias durante el experimento de adsorción. La desgasificación bajo vacío es el método recomendado para sólidos con estructura microporosa, como por ejemplo, las zeolitas (Cychosz et al; 2017).

Los sólidos analizados mediante esta técnica fueron previamente desgasados a 300°C durante 2- 4 h. Las zeolitas ZSM-5, ZSM-11, como BETA al presentar una elevada porosidad adsorben gran cantidad de humedad del ambiente, por eso es muy importante realizar este tratamiento previo, ya que las moléculas de agua pueden interferir en la medición.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-AES)

Los avances tecnológicos en la espectroscopia de emisión óptica han hecho posible la utilización de esta técnica para la cuantificación de los elementos metálicos en una sola muestra, al introducir las fuentes de excitación por plasma. La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se basa en la radiación emitida (característica para cada elemento) cuando un átomo o ión metálico excitado por absorción de energía de una fuente caliente, se relaja a su estado fundamental. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes del metal correspondiente. El primer paso, por tanto, es la atomización de la muestra. Para excitar los átomos se utiliza plasma de argón a altas temperaturas constituido por una mezcla gaseosa conductora de argón, electrones y cationes de la muestra a analizar.

Para determinar la concentración, esencialmente, se necesita un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante calentamiento (plasma)

produzca átomos o iones independientes. Así, basta con un sistema de excitación térmico (la propia fuente de atomización) y un detector. Para determinar la concentración de los metales se realizan en primer lugar las curvas de calibración correspondientes a cada metal en el intervalo de concentración comprendido entre 0 y 10 mg/L.

Los espectros de emisión obtenidos de esta manera aportan resultados cualitativos y cuantitativos acerca de la composición elemental de la muestra analizada. En el presente trabajo de tesis doctoral, se empleó esta técnica para determinar la composición elemental porcentual de silicio (Si) y aluminio (Al) que conforman la estructura cristalina de todas las muestras preparadas. Para ello, las muestras fueron analizadas en un espectrómetro 2100.DV. Perkin Elmer en el Instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica (INCAPE).

Cabe mencionar que, previo a cada medición, las muestras sólidas fueron sometidas a un tratamiento de digestión por microondas para favorecer la disgregación completa de todos los componentes antes de realizar el análisis y, de esta manera, asegurar una correcta cuantificación elemental.

3.5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica cuantitativa que se utiliza para determinar diferentes elementos presentes en los materiales (análisis elemental). Esta técnica de caracterización se basa en que una fuente de excitación de rayos X de alta intensidad impacta sobre una muestra, éstos pueden absorberse o dispersarse sobre el material. Mediante el efecto fotoeléctrico, los rayos X absorbidos por el átomo transfieren su energía a un nivel electrónico interno. Los electrones expulsados pueden generar vacancias, si la radiación incidente tiene suficiente energía, y cuando el átomo vuelve a su estado más estable, los electrones de las capas más externas se transfieren a las capas internas y en el proceso emiten rayos X característicos, llamados secundarios o emisión fluorescente. Los rayos X característicos se denominan k, l, m ó n de acuerdo con las capas donde se han originado. Como cada elemento produce rayos X en una zona única de energías, permite así determinar la composición elemental de la muestra analizada.

Esta técnica de caracterización se ha empleado para verificar el porcentaje de zirconio incorporado en las zeolitas tradicionales y jerarquizadas. Para ello, las muestras preparadas fueron medidas en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu en el Instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica (INCAPE).

3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica de caracterización de materiales permite obtener información sobre morfología de superficies sólidas (rugosidad, porosidad, forma de cristales y partículas), determinación y distribución de tamaño de las partículas en un material, determinación de estructura cristalina de fases o compuestos, así como también, la composición química elemental (presencia de elementos químicos, distribución de los elementos en el volumen analizado) mediante la detección de los rayos X que se producen por la interacción de electrones con la materia, o mediante el análisis de cómo los electrones son difractados.

La microscopía electrónica tiene su fundamento en el bombardeo mediante un haz de electrones extremadamente fino que es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola. Este haz de electrones, enfocado por lentes electromagnéticas a través de una columna de alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios, estos tienen energías bajas (10-50 eV) y se originan en la superficie de la muestra. Los electrones que son rebotados procedentes de capas más profundas proporcionan información de la composición de la muestra. El tratamiento de los electrones dispersos o emitidos es lo que conduce a la obtención de la imagen. Todos los microscopios electrónicos cuentan con detectores que recogen a los electrones dispersos o emitidos, los cuales son proyectados sobre una pantalla que registra una imagen tridimensional del material.

Para la obtención de las micrografías de las muestras bajo estudio se utilizó un microscopio de barrido electrónico (SEM) Carl Zeiss Sigma operado con un voltaje de aceleración entre 3 y 5 kV en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX). Para preparar las muestras, los polvos se colocaron sobre una cinta adhesiva de carbón sobre una punta de aluminio y luego se metalizaron con oro.

3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Este tipo de microscopía electrónica permite la observación de la muestra en cortes ultrafinos. La técnica consiste en irradiar una muestra sólida con un haz de electrones, con una densidad de corriente uniforme en el rango de 100 a 300 keV. Una parte de los electrones son transmitidos, otros difractados y otros producen interacciones que dan lugar a distintos fenómenos (emisión de luz, auger y electrones secundarios, rayos X).

Los electrones transmitidos y/o dispersados se utilizan para obtener imágenes de alta calidad, con resoluciones del orden de unos pocos nanómetros. La difracción de electrones

permite obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X permite determinar la composición elemental de regiones bien localizadas de la muestra (espectroscopia EDX o EDS). Se realizaron micrografías de transmisión electrónica en un microscopio marca Tecnai modelo T20 del Instituto de Nanociencias de Aragón.

3.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja, como todas las técnicas espectroscópicas en el intervalo de frecuencias correspondientes al infrarrojo (IR), está fundamentada en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio a temperatura ambiente. Cuando la radiación infrarroja penetra en un material puede ser absorbida por éste y estimular la vibración de los enlaces químicos presentes. La amplitud (0.01-0.1 Å) y la frecuencia (1.012-1.014 Hz) características de estas vibraciones, hacen factible la interacción de la radiación IR con las oscilaciones de los átomos.

Las transiciones vibracionales se inducen cuando se expone a la muestra a una radiación electromagnética que tenga una frecuencia igual a alguna de las frecuencias naturales del sistema. La energía que se absorbe en el proceso ΔE es la energía del fotón E_p de la radiación:

$$\Delta E = E_p = h\nu \quad (\text{Eq. 6})$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. La medición de la absorción como una función de la frecuencia produce un espectro vibracional para el material.

Al analizar una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la superficie de la misma, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto se logra escaneando el espectro con un rayo monocromático, que cambia de longitud de onda a través del tiempo, o empleando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. De este modo, se puede trazar un espectro de absorbancia o transmitancia, el cual indica a qué longitudes de onda la muestra absorbe radiación IR, y así poder realizar una interpretación de los enlaces presentes.

Por medio de una correlación entre la frecuencia a la que una molécula absorbe radiación infrarroja y su estructura, se puede identificar la misma en muestras desconocidas a partir de su espectro de infrarrojo.

Esta técnica de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ha sido realizada en espectrofotómetro Thermo Nicolet iS10 de THERMO SCIENTIFIC.

3.8.1 Determinación de la naturaleza, cantidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores

Para determinar la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos (Bronsted y Lewis) de los materiales preparados, así como su cuantificación se utilizó la técnica de adsorción de piridina sobre pastillas autoportadas de los mismos y posterior evaluación por FTIR. La técnica se basa en la observación de las perturbaciones que ocurren cuando este tipo de moléculas se adsorben sobre los sitios ácidos (Busca, 1999).

La selección de la piridina como molécula sonda para el estudio de la acidez se fundamenta en que esta base interacciona en forma diferencial sobre los sitios ácidos de Bronsted y Lewis y, de este modo, pueden ser identificados y estimados por la técnica de espectroscopía infrarroja. Las especies que se forman entre la piridina y los sitios ácidos son: ión piridonio ($C_5H_5NH^+$), para la interacción con los sitios Bronsted por la protonación de las moléculas de piridina; mientras que con los sitios Lewis es C_5H_5N .

La técnica consiste en preparar pastillas autoportadas del material puro (10-20 mg), las cuales se colocan dentro de una celda con ventanas de CaF_2 . Dicha celda es posteriormente conectada a una línea de alto vacío para realizar un pretratamiento de desorción de agua. Para ello se la mantiene a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 10^{-4} Torr durante 6 h.

Posteriormente se adsorbe piridina (3 Torr) a temperatura ambiente durante toda la noche y se desorbe la cantidad de piridina retenida durante 1 h a 10^{-4} Torr a cada una de las temperaturas de desorción 250, 350 y $400\text{ }^\circ\text{C}$. Esto permite definir, además del tipo de sitios (Bronsted y Lewis), la energía de interacción entre la piridina y la zeolita, arribando a conclusiones sobre la fuerza de la acidez de los sitios ácidos. Así, una determinación arbitraria nos llevaría a definir sitios ácidos débiles, medios y fuertes en función de la cantidad de piridina retenida después de haber calentado a 250, 350 y $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Las mediciones se llevaron a cabo en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)- CONICET-UTN, Córdoba.

La cuantificación de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis para cada material se realizó utilizando los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados correspondientes (Emeis, 1993). En el Anexo (A1) se detalla la forma de cuantificar los distintos tipos de sitios ácidos mediante esta técnica

3.9. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) EN SÓLIDOS

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medición de la absorción de radiación electromagnética, por parte de los núcleos atómicos, en la región de radio-frecuencia de 4 a 900 MHz. Esta técnica estudia la interacción de momento magnético de los átomos (con número cuántico de espín distinto de cero) cuando son expuestos a un campo magnético intenso.

La intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de RMN de los núcleos absorbentes está estrechamente relacionada con la estructura molecular del compuesto en estudio. Cada núcleo se ve afectado por el campo magnético aplicado y por el campo de la creación por los núcleos de los alrededores. En diferentes ambientes químicos, el mismo tipo de núcleo sufre un ligero apantallamiento respecto al campo magnético aplicado que depende de la distribución electrónica que lo rodea. Para un campo externo constante existen diferentes factores de apantallamiento que provocan en el núcleo frecuencias de resonancia ligeramente distintas. Estas frecuencias de resonancia son las que se denominan desplazamientos químicos (δ) y se miden en Hz o ppm.

En una muestra líquida las interacciones se promedian debido al continuo y rápido movimiento de las moléculas; en cambio, en un material sólido, la movilidad está mucho más restringida. La resolución de los espectros de RMN de sólido se aumenta significativamente utilizando la espectroscopía de resonancia magnética nuclear con giro en el ángulo mágico (MAS-NMR, del inglés Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance), el cual consiste en hacer rotar a la muestra sólida a una frecuencia mayor que 2 kHz en un soporte especial mientras se mantiene en un ángulo de $54^{\circ} 74'$ respecto del campo magnético aplicado. Con ello se consigue promediar el ensanchamiento producido por las interacciones anisotrópicas del desplazamiento químico y del acoplamiento dipolar, características de muestras sólidas (Duer, 2007).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear por polarización directa con desacople de protones y rotación de ángulo mágico en estado sólido (RMN MAS) se empleó para determinar el estado de coordinación del aluminio en la estructura de las zeolitas microporosas y con porosidad adicional obtenidas. Los espectros RMN Al^{27} MAS se obtuvieron en un espectrómetro 7T Bruker Avance II-300 equipado con una sonda de giro de ángulo mágico a temperatura ambiente mediante un solo pulso, con una frecuencia de rotación de 10 kHz. Los desplazamientos químicos del Al se refirieron a ppm de una disolución de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Las mediciones se efectuaron en el Laboratorio LANAIS RMN, en la Facultad de Matemáticas, Astronomía, Física y Computación (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba- CONICET.

3.10. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

El Análisis termogravimétrico consiste en registrar la masa de una muestra que se coloca en el interior de un horno termostatzado y se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera controlada. En esta técnica se determinan las variaciones de masa de una muestra de forma continua y cuantitativa a medida que aumenta la temperatura en forma programada, o bien, en función del tiempo a una temperatura fija. Los resultados de estos análisis se representan en un termograma, que consiste en graficar la evolución de la masa, o su porcentaje, en función de la temperatura o del tiempo, según el caso.

Esta técnica de caracterización brinda información sobre la estabilidad de la muestra original, los compuestos intermediarios y los productos finales, mostrando las temperaturas a las cuales ocurren los cambios de peso.

Otra forma de representar estas variaciones de masa es lo que se conoce como DTG o Termogravimetría Diferencial, que consiste en la primera derivada matemática con respecto a la temperatura de la curva de TG. Mediante este artilugio matemático, los cambios de pendientes en las curvas TG se transforman en picos que permiten ver más fácilmente la temperatura a la cual ocurren los cambios de masa.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza analítica sensible; ii) un horno; iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera controlada y iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

El análisis termogravimétrico del surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) empleado como plantilla mesoporosa en la jerarquización de las zeolitas, se determinó en una termobalanza modelo TGA/SDTA851e/SF/1100°C Mettler Toledo. La muestra se calentó bajo atmósfera inerte de N₂, con un flujo de 75 ml/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de 10 °C/min. Las mediciones se efectuaron en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQ), Universidad Nacional de Córdoba -CONICET.

Referencias

- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2) (1938) 309-319.
- Brunauer, S. The adsorption of gases and vapors. *Physical adsorption*, 1(1945).
- Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(5) (1999)723-736.
- Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., and Thommes, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2) (2017) 389-414.
- Debye, P., and Scherrer, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, (1916) 1-15.
- Duer, M. J. The Basics of Solid-State NMR. In *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*. Blackwell Science Ltd, (2007) 1-72.
- Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2) (1993) 347-354.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. J. C. T. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3) (1998) 207-219.
- Lippens, B. C., and De Boer, J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis*, 4(3) (1965) 319-323.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10) (2015) 1051-1069.
- Unger, K. Structure of porous adsorbents. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 11(4) (1972) 267-278.

*4: SÍNTESIS HIDROTÉRMICA Y
CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS
MICROPOROSAS*

4.1. INTRODUCCIÓN

La síntesis hidrotérmica ha permitido la obtención de más de un centenar de tipos de zeolitas diferentes, algunos muy similares a los existentes en la naturaleza y otros, totalmente novedosos. El término hidrotérmico incluye la cristalización de zeolitas en un medio acuoso que contiene los componentes químicos necesarios. Las principales ventajas que presentan las zeolitas sintéticas en comparación con las naturales es que pueden diseñarse con una amplia variedad de propiedades químicas y tamaños de poros, y poseen una elevada estabilidad térmica.

La síntesis de zeolitas implica la transformación de una mezcla de precursores de silicio y aluminio, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua, generalmente en un medio básico, en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo (aluminosilicato metálico hidratado) en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 150° C, en el interior de autoclaves cerrados a la presión autogenerada del sistema, es decir, la presión de vapor saturada del agua a la temperatura de trabajo. El tiempo requerido para la cristalización varía desde pocas horas hasta varios días. Los geles de aluminosilicato difieren en su apariencia, desde los más firmes y translúcidos hasta los precipitados gelatinosos opacos o mezclas de un sólido amorfo disperso en una solución acuosa.

Aunque las zeolitas se descubrieron alrededor del año 1750, no fue hasta finales de la década de 1940, cuando Barrer y Milton lograron hacer las primeras síntesis de zeolitas en un laboratorio empleando la síntesis hidrotermal, que continúa siendo el método más utilizado en la actualidad. La síntesis hidrotermal de las zeolitas se ve generalmente influenciada por varios factores, algunos de los más importantes son (Barrer, 1988; Petrov y Michalev, 2012; Zaarour et al; 2014):

- Naturaleza de los reactantes y su pretratamiento: se emplean materiales de partida muy reactivos como geles coprecipitados puros o sólidos amorfos.
- Composición de la mezcla inicial de reacción: fuentes de silicio y aluminio; relación molar Si/Al, concentración de los iones hidróxido (OH⁻), cationes incorporados (orgánicos e inorgánicos) y agua (solvente).
- La fuente de silicio y aluminio empleada puede provocar diferencias en el contenido y la homogeneidad del Al incorporado en el cristal, lo que afecta la relación molar Si/Al. Este valor modifica las propiedades ácidas de las zeolitas y sus características de hidrofiliidad.

Por su parte, los iones hidróxidos pueden alterar el tiempo de nucleación al influir en el transporte de los silicatos desde la fase sólida a la acuosa.

- Sembrado y/o agregado de aditivos especiales en el medio de síntesis. La adición de cristales ya formados del material que se desea obtener en el gel de síntesis conlleva a una disminución del tiempo requerido en el período de inducción, reduciendo considerablemente el tiempo de cristalización.
- Elevados valores de pH (generalmente $\text{pH} > 10$) en la mezcla de reacción mediante la incorporación de un hidróxido alcalino y/o una base orgánica.
- Temperatura y presión del proceso: bajas temperaturas hidrotérmicas (menor a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión atmosférica, o altas temperaturas hidrotérmicas (entre $140\text{-}300^{\circ}\text{C}$) y presión autogenerada.
- Alto grado de sobresaturación de los componentes en el gel de partida para la nucleación de un gran número de cristales.
- Tiempo de cristalización: este parámetro puede ajustarse para obtener la fase cristalina deseada

Cabe destacar que el orden de agregado de los reactivos y la agitación son factores adicionales que pueden influir en el proceso de cristalización de las zeolitas. El tipo de agitación empleada (magnética o con un motor) afecta en la obtención de la fase deseada. A su vez, la cristalización puede llevarse a cabo en condiciones estáticas o dinámicas, lo que también influye en obtención de la zeolita deseada.

Normalmente los tamices moleculares cristalinos se obtienen por cristalización hidrotérmica de geles heterogéneos con una fase líquida y otra sólida. El medio de reacción contiene fuentes de los cationes que forman parte de la estructura (Si,Al), agentes mineralizantes (HO^- , F^-), cationes minerales o especies orgánicas (cationes o moléculas neutras) y solvente (generalmente, agua).

Las vías para la obtención de las zeolitas cristalinas a partir de un gel aluminosilícico son procesos complejos de auto ensamblado que envuelven numerosos, simultáneos e interdependientes pasos de equilibrio y condensación. La estructura de este gel se debe a una reacción de polimerización, en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas. La composición y estructura del gel están controladas por el tamaño y disposición de las especies que se polimerizan.

Diferencias en la composición química y el peso molecular de los precursores, conducen a diferencias en las estructuras del gel y, por ende, a diferencias mayores en las fases zeolíticas generadas.

4.1.1 Mecanismo de formación de las zeolitas

La mezcla de gel de síntesis se prepara a partir de precursores inorgánicos tales como aluminato de sodio y sílice como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, agentes mineralizantes, agua (solvente) y la incorporación de moléculas orgánicas cargadas positivamente tales como: hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH), hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Estas últimas actúan como agente director de estructura (ADE) orientando la formación de sólidos en torno a ellas. Por su parte, el agua actúa como medio de transporte de las especies que dan lugar al sólido poroso y, a su vez, favorece la hidrólisis de los enlaces T-O-T de los precursores zeolíticos siendo T= Si, Al.

Para la cristalización se necesita la presencia de un agente mineralizante, los cuales pueden ser aniones hidroxilo (hidróxido de metal alcalino, como hidróxido de sodio o potasio), en cuyo caso la síntesis se lleva a cabo en medio básico; o aniones fluoruro, por lo que la síntesis se realiza a pH más moderado, próximo a la neutralidad. Estos agentes no sólo disuelven las especies precursoras de la zeolita incorporadas en la mezcla de síntesis facilitando su transporte hacia otras partes del medio, sino que promueven y catalizan la ruptura y formación de enlaces Si-O-T. Por todo ello su elección es muy importante, ya que permiten dirigir la síntesis hacia diferentes fases cristalinas (Cambor et al; 1999; Weitkamp y Puppe, 2013).

La cristalización de las zeolitas describe una curva sigmoidea como se puede apreciar en la Figura 4.1 donde están representadas las 4 etapas que se distinguen en la formación de las zeolitas: período de inducción, período de nucleación, período de crecimiento cristalino y período de decaimiento o agotamiento de reactivos.

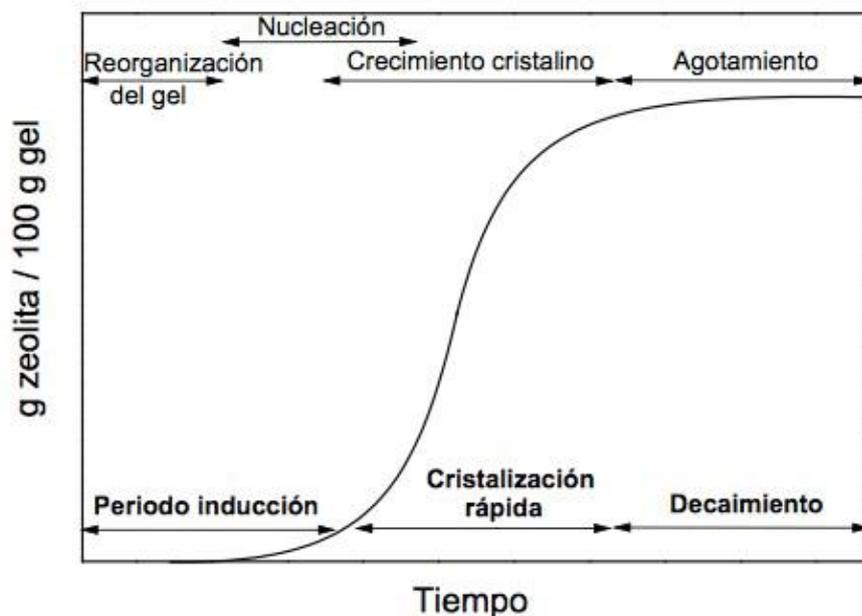


Figura 4.1. Cinética de cristalización de una zeolita. Fuente: Fernandez Vázquez, A (2020).

En estas síntesis hidrotérmicas, el gel suele mantenerse cierto tiempo a una temperatura generalmente inferior a la de cristalización, en lo que se llama *período de inducción*. Antes de ese tiempo, sólo existen los precursores individuales (aluminio y silicio). El periodo de inducción es la etapa inicial en la cual los precursores de aluminio y silicio se reordenan formando el gel de síntesis (oligoméros de silicato) durante el calentamiento inicial, desde el tiempo entre que se prepara y calienta la mezcla de reacción hasta el punto en que aparecen los pequeños cristales de zeolita formados (Cundy y Cox, 2005).

Durante este período, en el medio de reacción ocurre la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por los iones hidroxilos presentes en la mezcla reactiva, consiguiéndose un aumento de la concentración de la misma en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman condensan dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, que se encuentra como Al(OH)_4^- produciendo la estructura del aluminosilicato. Barrer (Barrer, 1982) propuso que la condensación y la polimerización de estas unidades oligoméricas son etapas esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño.

En la **etapa de nucleación** se forman de manera espontánea núcleos de cristalización de zeolitas (pequeñas agrupaciones cristalinas) que han superado un tamaño crítico y son estables.

Esto significa que el equilibrio de polimerización-despolimerización de las especies de silicato se desplaza hacia la formación de cristales debido a que los núcleos cristalinos alcanzan un tamaño suficiente para que no se produzca la redisolución de los núcleos latentes que existen en el medio de cristalización.

Estos núcleos pueden ser pequeñas agrupaciones cristalinas, generalmente no detectables mediante difracción de rayos X (DRX), pudiendo crecer espontáneamente, mientras que agrupaciones más pequeñas son inestables en el medio de síntesis y se disuelven antes de crecer.

Se cree que los núcleos de cristalización de zeolitas se forman en la interfase entre la disolución y el sólido amorfo, que se produce durante la etapa de reorganización del gel, existiendo transporte de nutrientes de la disolución hacia el cristal. No obstante, existen evidencias de que podría producirse una nucleación espontánea en la disolución, así como ocurrir una transformación directa del gel en zeolita.

El crecimiento cristalino ocurre una vez que los núcleos que se han formados alcanzan suficiente tamaño como para ser estables en el medio de cristalización, obteniéndose cristales de mayor tamaño. La *etapa de crecimiento* se inicia antes de finalizar la nucleación, es decir, la velocidad del proceso de crecimiento se solapa con el de nucleación. Esto hace que la curva de nucleación presente un valor máximo. La distribución de tamaño de cristal de zeolita y el tamaño promedio de los mismos dependerá de la competencia entre las etapas de nucleación y de crecimiento. La distribución final será tanto más estrecha (cristales más uniformes) cuanto mayor sea la velocidad de nucleación. Por otro lado, cuanto mayor sea el número de núcleos que se formen, menor será el tamaño de cristal (cristales más pequeños, picos más anchos por DRX) (Corma et al, 2002).

Numerosos estudios se han focalizado en el mecanismo de cristalización de las zeolitas. Barrer y colaboradores (Barrer et al, 1959), sugirieron que en el medio de síntesis existen unidades de anillos tetraédricos que se ensamblan para dar lugar a las diferentes estructuras cristalinas. En este mecanismo propuesto, la nucleación y crecimiento de los núcleos cristalinos son resultado de reacciones de condensación entre especies solubles. Por otra parte, Breck descubrió que el crecimiento de zeolitas ocurre a partir de los núcleos formados por la condensación de unidades de construcción secundarias presentes en el gel. En la etapa inicial, se forma un gel estructurado que es despolimerizado por los cationes hidratados presentes en el medio de síntesis. Esas unidades se reordenan alrededor del catión, formándose finalmente las unidades básicas de construcción de la estructura zeolítica (Breck, 1964).

El mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la formación de la zeolita microporosa ZSM-5 (Figura 4.2), se basa en la incorporación de compuestos orgánicos (catión de tetrapropilamonio) que actúan como agentes directores de estructura en la mezcla de síntesis.

Las especies orgánicas cargadas positivamente son rodeadas por moléculas de agua durante la síntesis, quedando ordenadas alrededor del catión. El intercambio de esas moléculas de agua por especies silicato presentes en la disolución, proceso favorecido termodinámicamente, permite mediante la condensación de las especies dar lugar a estructuras aisladas protozeolíticas que, tras unirse, forman la estructura de la zeolita correspondiente (Burkett y Davis, 1994).

En la actualidad, a pesar de que el mecanismo de cristalización de zeolitas no está completamente establecido, la situación que parece adaptarse más a la realidad es aquella que involucra tanto a las especies en disolución como a la fase sólida. De acuerdo, a este mecanismo los monómeros de sílice pueden incorporarse a partir de la sílice en disolución o por migración de la sílice constituyente del sólido amorfo, y estos monómeros se unen al punto de crecimiento y crecen ordenadamente alrededor de las especies orgánicas cargadas positivamente (ADE) hasta rodearlo. Para continuar el crecimiento, se requiere la unión sucesiva de estas especies catiónicas a la superficie del sólido hasta completar el proceso de transformación de un sólido amorfo en uno cristalino (Cundy y Cox, 2005).

Finalmente, la *etapa de decaimiento o agotamiento de los reactivos* ocurre cuando la concentración de reactivos en disolución no es lo suficientemente alta para continuar con el proceso de cristalización. El perfil de la curva de cristalización tiene una forma sigmoideal como consecuencia del solapamiento de todos los procesos involucrados en la síntesis de zeolitas.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, es decir, la concentración de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y presión.

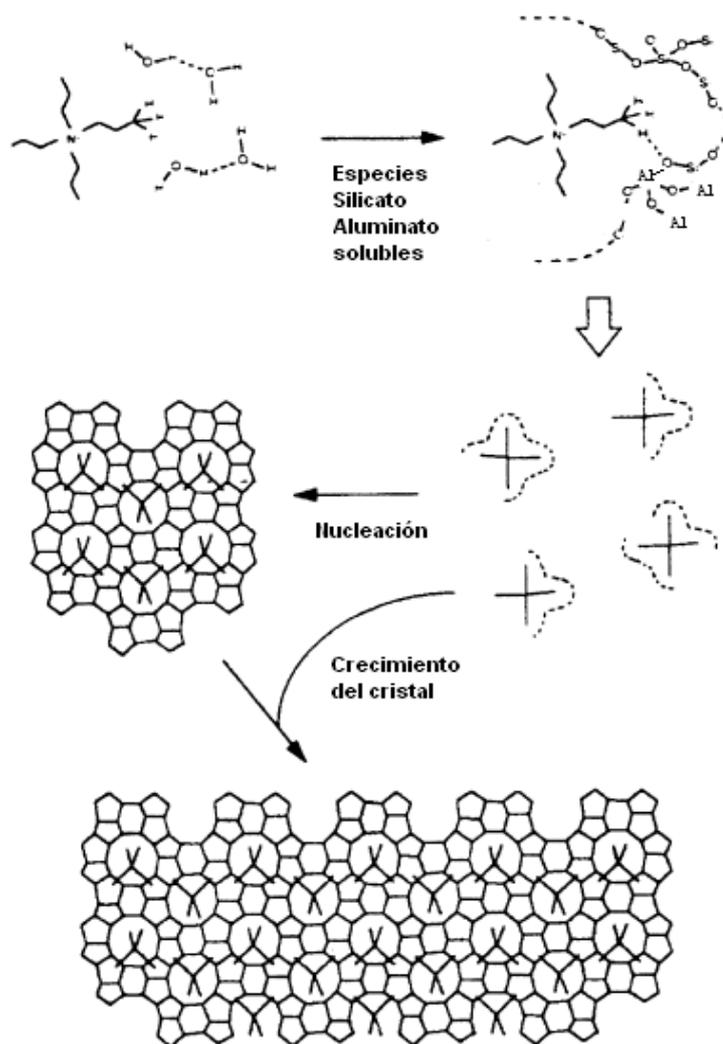


Figura 4.2. Representación esquemática del mecanismo de formación de las zeolitas ZSM-5 por Burkett y Davis (1994).

Experimentalmente, en una síntesis hidrotérmica los reactantes amorfos que contienen la fuente de sílice y aluminio se mezclan con el agente director de estructura en un medio básico a pH alto. El gel de síntesis se introduce en un reactor de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón y se lleva a estufa a temperaturas superiores a los 100°C a la presión generada por el propio sistema (presión autógena) durante el tiempo deseado donde se lleva cabo el tratamiento hidrotérmico. Los reactivos permanecen amorfos durante un cierto tiempo después de elevarse a la temperatura de tratamiento hidrotérmico hasta detectar la formación del sólido cristalino. El reactor utilizado en este trabajo de tesis para la síntesis hidrotérmica se muestra en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Reactor de síntesis de las zeolitas

El material resultante se retira del reactor una vez finalizado el tiempo de síntesis. El sólido obtenido se recupera de la solución sobrenadante por filtración. Posteriormente se lava hasta pH neutro de modo de eliminar de la estructura porosa los compuestos que no hayan reaccionado y se deja secar en estufa.

4.1.2 Agente director de estructura (ADE)

El empleo de un determinado agente director de estructura influye notablemente en la síntesis de estos materiales, ya que se ha conseguido obtener el mayor número de estructuras nuevas gracias a la evaluación de otras especies. Estos compuestos que se incorporan en el gel de síntesis pueden ser cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos o moléculas orgánicas cargadas positivamente, que generalmente son cationes cuaternario de amonio, por ejemplo, cationes de tetraalquilamonio (Zaarour et al; 2013).

Antes de la década de 1960, las primeras zeolitas se sintetizaban empleando solo reactivos inorgánicos. El gel de síntesis resultante de mezclar los precursores de sílice y alúmina, NaOH o KOH como agentes directores de estructura en agua, se calentaba a la temperatura para la cristalización de la zeolita. De esta manera fue posible obtener zeolitas con una baja relación molar Si/Al y con propiedades hidrofílicas debido al gran contenido en aluminio en su estructura (Wakihara y Okubo; 2005).

Barrer fue el primero en utilizar compuestos orgánicos como agentes directores de estructura en la síntesis de estos materiales cristalinos (Barrer, 1982). Él observó que la cantidad de agente plantilla incorporada en la mezcla reactante determinaba la relación Si/Al. El motivo es que las cargas positivas que incorporan estas plantillas deben ser compensadas por las cargas negativas aportadas por las especies poliméricas inorgánicas. El uso de moléculas orgánicas permitió obtener zeolitas con relaciones Si/Al más altas (superiores a 10) y estructuras hidrofóbicas con menor contenido de aluminio (Wakihara y Okubo, 2005).

Este fue un avance importante en la síntesis, permitiendo la posibilidad de diseñar y utilizar diferentes compuestos orgánicos que podrían estabilizar nuevas y diferentes estructuras zeolíticas. El uso de cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como catión tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, han sido ampliamente estudiados en la síntesis de materiales microporosos, como los son las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 (Jury et al., 2014).

Los agentes plantillas orgánicos se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material. Entre los requisitos que debe presentar un compuesto orgánico para poder ser utilizado como agente director de estructura, se destacan:

- Su estabilidad química en el medio de reacción.
- Su solubilidad en agua.
- Su volumen.
- Su interacción específica con el precursor del sólido.
- La posibilidad de ser eliminado una vez que finaliza la reacción de síntesis.

Durante la síntesis hidrotermal se reorganiza el arreglo de tetraedros de SiO_4^- y AlO_4^- alrededor del catión orgánico para formar la estructura correspondiente. Estas especies catiónicas quedan alojadas dentro de los huecos microporosos del material sintetizado contribuyendo a la estabilidad energética de la médula mineral. La interacción estabilizante entre las moléculas plantilla y el precursor inorgánico a través de fuerzas electroestáticas, puente hidrógeno o tipo Van der Waals, favorece la repetición espacial de las unidades básicas de construcción del sólido, lo que finalmente produce sólidos porosos ordenados una vez eliminadas estas plantillas durante tratamientos post síntesis (purificación, extracción o calcinación). No obstante, la remoción del agente director de estructura ocluido dentro del esqueleto inorgánico puede ocasionar efectos no deseados en el sólido como el colapso parcial o completo de la estructura de poros y el marco zeolítico y la liberación parcial del aluminio en la estructura cristalina (Zaarour et al, 2013).

Es importante destacar que estas moléculas orgánicas no solo contribuyen a la estabilidad de la estructura, sino que son claves en el momento de determinar la cantidad de elementos trivalentes que se incorporan en la red zeolítica, las dimensiones que tendrán los

poros o el volumen y forma de las cavidades internas de la zeolita generada. Por su parte, la incorporación de elementos trivalentes (como B^{+3} , Ga^{+3}) genera defectos de carga en la estructura, que son compensados por estos cationes orgánicos utilizados como agentes directores de estructura. Todo ello dependerá del tamaño y forma de la molécula de agente plantilla utilizada, su naturaleza química, morfología, carga, grado de hidrofobicidad, entre otros parámetros.

Como normalmente se pretende usar agentes directores de estructura muy específicos que solo conduzcan hacia una estructura determinada, estas moléculas orgánicas juegan verdaderamente un rol de plantillas o molde alrededor del cual se construye el esqueleto mineral deseado. En definitiva, una única “plantilla” conduce a la cristalización de una única estructura, y a su vez ésta sólo puede ser obtenida utilizando ese catión orgánico.

4.2 TIPOS DE ZEOLITAS EVALUADAS

De las múltiples estructuras zeolíticas existentes, para este trabajo de tesis se seleccionaron zeolitas microporosas de poro medio tipo ZSM-5 y ZSM-11; y poro grande tipo BETA e Y.

4.2.1 Zeolitas de poro medio: ZSM-11 y ZSM-5

Las zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 se encuentran dentro del grupo conocido como zeolitas de “poro medio” y su nombre proviene de las siglas de Zeolite Synthetic Mobil. A esta familia de estructuras de armazón tridimensional se le ha dado el nombre genérico de pentasil (serie continua de protecto silicatos), ya que se encuentran conformadas por unidades pentasil, cadenas o láminas (Kokotailo et al., 1978).

Las zeolitas ZSM-11 corresponden a estructuras tipo MEL (Mirror Enlasep Layer; Mobil eleven). Mientras que, las ZSM-5 corresponden a la estructura tipo MFI (Mirror Framework Inversion, Zeolita Socony Mobil-Five). Ambas se caracterizan por poseer un elevado porcentaje de Si (relación Si/Al entre 15 e infinito), llamando silicalita a la puramente silíceas. Esta elevada relación Si/Al es responsable de ciertas propiedades como la estabilidad térmica y el carácter hidrofílico, aunque desde el punto de vista industrial resultan más interesantes las relacionadas con su utilización como catalizador ácido (actividad y selectividad).

La fórmula empírica por celda unidad es la siguiente:



Con $n < 27$ para la ZSM-5 y $n < 16$ para la ZSM-11. Este tipo de materiales zeolíticos son contruidos a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros cada uno (Figura 4.4)

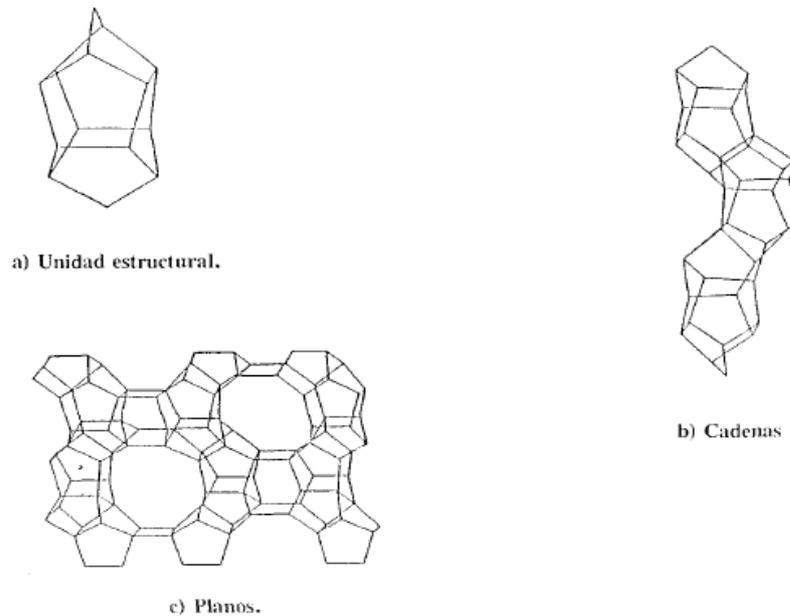


Figura 4.4. Estructura de las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11, a) unidad de 8 anillos de 5 miembros, b) formación de cadenas, c) esqueleto de la cara [010] de la celda unidad (Kokotailo et al., 1978).

La agrupación de estas estructuras por sus bordes conduce a la formación de cadenas que al combinarse generan láminas características de la zeolita pentasil. Por último, éstas al interrelacionarse producen las estructuras de redes tridimensionales, describiendo un sistema de intersección de canales conteniendo numerosos espacios libres donde se pueden llevar a cabo las interacciones moleculares.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los dos conjuntos de canales rectos (horizontales y verticales) de la zeolita ZSM-11, mientras que la estructura de la zeolita ZSM-5 implica dos tipos de canales, uno recto y el otro sinusoidal. Invariablemente, los canales paralelos a las capas son rectos.

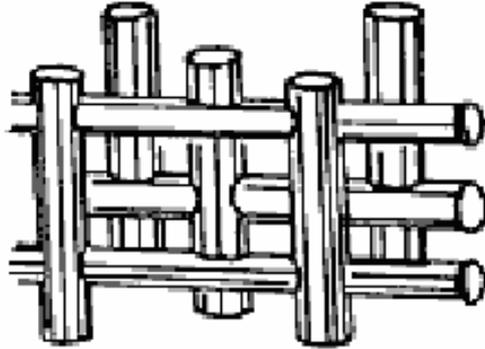


Figura 4.5. Esquema de los canales interconectados en las zeolitas pentasil ZSM-11 (Kokotailo et al., 1978).

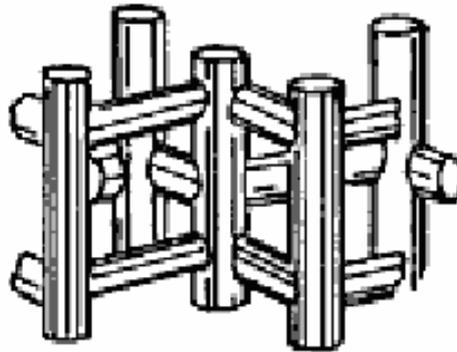


Figura 4.6. Esquema de los canales interconectados en las zeolitas pentasil ZSM-5 (Kokotailo et al., 1978).

Para la zeolita ZSM-11 la unión de las capas se hace de forma tal que existe una relación de reflexión entre todas las capas vecinas. Esto conduce a una estructura tridimensional de simetría tetragonal y cuya celda unitaria es: $a = b = 20.12 \text{ \AA}$ y $c = 13.44 \text{ \AA}$. Su densidad de red es $17.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. Su estructura presenta dos sistemas de canales rectilíneos que se entrecruzan perpendicularmente, con aberturas formadas por 10 átomos de oxígeno, de diámetro $5.3 \times 5.4 \text{ \AA}$ siendo estos poros idénticos en las direcciones cristalográficas [100] y [010]. La extinción sistemática $h+k+l = 2n+1$ para las reflexiones hkl y la fusión de los dobletes en singletes provee dos grandes indicios de diferenciación entre la zeolita ZSM-11 y ZSM-5 (Kokotailo et al; 1978; Kubu et al., 2018).

Para el caso de la zeolita ZSM-5 en la combinación de láminas existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas (Kubu et al., 2018). De este

modo, las aberturas están conformadas por anillos de 10 átomos de oxígeno a lo largo de la dirección [010], permanecen prácticamente inalterables. Mientras tanto, a lo largo de la dirección [100] el conjunto de poros rectos desaparece y son reemplazados por un grupo de poros sinusoidales, intersectándose con los rectos de forma perpendicular.

La estructura tridimensional resultante es de simetría ortorrómbica, con una celda unitaria similar a la ZSM-11 ($a = 20.10 \text{ \AA}$, $b = 19.90 \text{ \AA}$, $c = 13.40 \text{ \AA}$) y su densidad de red es $17.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. Los dos sistemas de canales se entrecruzan, uno es rectilíneo a lo largo de la dirección cristalográfica [010] y otro sinusoidal a lo largo de la dirección [100], a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno, de diámetro $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ (aproximadamente circulares) y $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ (elípticos), respectivamente (Kokotailo et al., 1978).

4.2.2 Zeolita de poro grande BETA

La zeolita BETA de grandes poros y con un elevado contenido de sílice fue la primera zeolita sintetizada por Mobil Oil Corporation en 1967 (Wadlinger et al., 1967). Es incluso anterior a la aparición de la familia ZSM y se obtuvo mediante la incorporación de cationes orgánicos de tetraetilamonio en la mezcla de síntesis. Este sólido sintetizado fue descrito para ser empleado como adsorbente y catalizador altamente activo (Treacy et al., 1988)

La zeolita BETA posee una estructura tetragonal: $a = b = 12.7$, $c = 26.4 \text{ \AA}$; (Newsam et al., 1988). La fórmula empírica por celda unidad es:



Con $n < 7$ y una densidad de red de $15.0 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

Este sólido posee la topología BEA según la clasificación de la IZA (Asociación Internacional de Zeolitas), que consiste en un intercrecimiento híbrido de dos estructuras diferentes, denominadas polimorfos A y B. Los polimorfos están constituidos a partir de la misma unidad de construcción terciaria centrosimétrica, creciendo con láminas en dos dimensiones. Estas láminas se alternan al azar, formando una red tridimensional de sistemas de canales rectos interconectados con poros, que están formados por anillos de 12 miembros elípticos. El diámetro de estas aberturas es de $6.4 \times 7.6 \text{ \AA}$, a lo largo de la dirección [001]. Un canal sinusoidal de $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$ aparece paralelo en la dirección [100] (Figura 4.7). El intercrecimiento de los polimorfos no afecta significativamente a los poros en las dos dimensiones, pero en algunas direcciones pueden ocurrir defectos, produciendo tortuosidad en los mismos, sin llegar a ser bloqueados (Treacy et al., 1988).

El interés en este material se debe principalmente a que se utiliza industrialmente como catalizador en varias reacciones de transformación de hidrocarburos, incluido el craqueo, hidrocrqueo, alquilación, isomerización y en la conversión de biomasa (Lu et al., 2019).

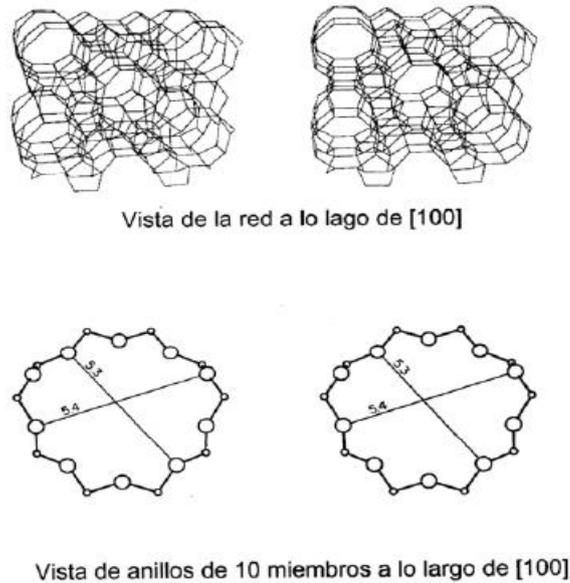


Figura 4.7. Diagrama del esqueleto y de la apertura de poros de la zeolita con estructura BEA.

4.2.3 Zeolita de poro grande Y

La zeolita Y pertenece al grupo de las Faujasitas (FAU), siglas asignadas por la IZA. Su estructura es cúbica y se forma mediante las unidades secundarias que se pueden definir en la estructura como ventanas tetragonales, compuestas por cuatro átomos T en los cuatro vértices del tetraedro y cuatro oxígenos en el centro de cada borde lateral. Además, posee ventanas hexagonales situadas entre las cajas sodalitas y supercajas, compuestas por seis átomos T y seis átomos de oxígeno. Su diámetro es aproximadamente 2.2 Å.

El prisma hexagonal que une las cajas de sodalita se compone de dos hexágonos de seis átomos T y seis átomos de oxígeno en cada caso, interconectados por los puentes formados por un átomo de oxígeno unido a un átomo de cada hexágono. Estos se representan en la Figura 4.8 a.

Las supercajas poseen un diámetro de 12.5 Å. Cada una de éstas está conectada a cuatro supercajas a través de una ventana dodecagonal, de mayor diámetro (7.4 Å) formando un tetraedro. La ventana también está conectada a cuatro cajas sodalitas mediante una ventana

hexagonal. Las cajas sodalita tienen un diámetro de 6.5 Å y están conectadas a las otras cajas sodalita mediante un prisma hexagonal (Figura 4.8 b).

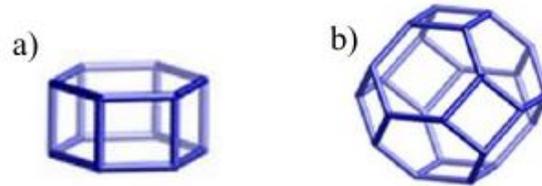


Figura 4.8. Unidades secundarias de la estructura Faujasita. a) Prisma hexagonal (D6R). b) Caja sodalita (SOD).

4.3 SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE ZEOLITAS

En esta sección se describe el procedimiento experimental de síntesis hidrotérmica, las modificaciones realizadas en las mismas y los parámetros estudiados. A su vez, se presentan los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones efectuadas a las zeolitas evaluadas en esta tesis.

4.3.1 Síntesis de zeolita ZSM-11

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se prepararon zeolitas tipo ZSM-11 mediante el método hidrotérmico siguiendo el procedimiento propuesto por Chu (Chu, 1973) pero con modificaciones relevantes realizadas en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ).

Para la síntesis de estos materiales se emplearon relaciones molares de sílice/alúmina muy inferiores a las informadas por otros autores, con la consecuente variación de pH de las soluciones reactivas, geles intermedios y finales. De este modo, la cristalización resultó alterada.

Los materiales de partida que se emplearon para la síntesis de la zeolita ZSM-11 fueron:

- Aluminato de Sodio (NaAlO_2) como fuente de aluminio
- Sílice (SiO_2) como fuente del silicio
- Solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio al 40% p/p (TBAOH) como agente director de estructura (ADE)
- Agua como solvente.

El procedimiento general de síntesis consiste en la despolimerización de la sílice activa para formar aniones silicato monoméricos (paso limitante de la reacción), originando así un pequeño número de monómeros cargados negativamente. Estos monómeros condensan con las especies aluminato para formar complejos de aluminosilicato o interaccionan directamente con el catión del agente director de estructura utilizado en la síntesis, iones tetrabutilamonio (TBA^+) en este caso. Luego se produce un reordenamiento alrededor del silicato tetraédrico para formar núcleos estables. El crecimiento de los cristales de la ZSM-11 se va produciendo con la incorporación de aluminio. El número de cristales iniciales permanece casi constante durante todo el proceso de síntesis, dado que la cristalización de los núcleos ricos en silicio ocurre más rápidamente que las nucleaciones posteriores.

Las partículas irán creciendo a una velocidad relativamente lenta, a expensas del gel aluminosilicato presente que se va incorporando en el crecimiento del cristal. En la medida que las especies de silicato disponibles en la disolución se consuman, el gel continuará disolviéndose y brindando especies ricas en aluminio soluble, para una posterior etapa de crecimiento de la partícula. En definitiva, por esta técnica descrita se obtienen cristales grandes y bien definidos de zeolita ZSM-11 con una distribución radial de aluminio no homogénea.

Experimentalmente, el procedimiento tradicional consistió en preparar una solución acuosa de aluminato de sodio (NaAlO_2 , STREM CHEMICAL), que se añadió a otra formada por anhídrido silícico (SiO_2 , pureza del 99.8%, Aldrich) disuelto parcialmente en una solución de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH 40% p/p en agua, Fluka) con agitación magnética suave para homogeneizar la mezcla a temperatura ambiente (25°C). El gel obtenido alcanzó un pH entre 10 y 11. La composición molar de la mezcla resultante fue:

- SiO_2 : 33.9
- Al_2O_3 : 1
- Na_2O : 1.25
- $(\text{TBA})_2\text{O}$: 3.2
- H_2O : 700

La mezcla resultante fue introducida en un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón y se mantuvo en estufa en forma estática a 140°C bajo presión autogenerada (4 atm) para el proceso de cristalización durante 14 días.

Considerando que uno de los factores claves que definen la factibilidad de un material para ser empleado en forma masiva es el tiempo de síntesis, se trabajó en la reducción del tiempo de cristalización para la obtención de estos materiales microporosos. Para ello, se prepararon zeolitas ZSM-11 siguiendo el mismo procedimiento de síntesis tradicional detallado

SINTESIS HIDROTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS MICROPOROSAS

anteriormente, pero en un período de cristalización de 2 días, es decir, con una reducción del 86% en los tiempos de síntesis.

Después de la cristalización, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente, los productos sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 110°C durante 24 horas.

Los sólidos fueron luego sometidos a un tratamiento térmico para eliminar el agente director de estructura retenido en los poros. De acuerdo a lo expuesto por Serrano y colaboradores (Serrano et al., 2012), la calcinación directa en atmósfera oxidante es un procedimiento simple para remover el agente director de estructura. Sin embargo, la combustión del compuesto orgánico, que es un proceso exotérmico, puede originar la formación de puntos calientes, que podrían afectar las propiedades de las zeolitas. En cambio, si se realiza primero una desorción térmica con flujo de nitrógeno gran parte de los compuestos orgánicos ocluidos en los poros de las zeolitas son eliminados mediante un proceso de descomposición endotérmica en lugar de por combustión. Seguidamente, la muestra se somete a una calcinación bajo atmósfera de aire a temperatura y tiempo programado para remover la materia orgánica y los residuos de carbono, aún presentes en el material, y así liberar los poros de la zeolita. De este modo, se consigue reducir los daños en el material causados por la combustión del agente plantilla. Por todo ello, se empleó una primer etapa de desorción bajo corriente de nitrógeno (N₂) con un flujo de 20 ml/ min. El calentamiento fue de 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C. La temperatura final se mantuvo durante 8 horas. Por último, las muestras se calcinaron en atmósfera estática oxidante (mufla) a la misma temperatura durante 8 h y de este modo se obtuvieron las formas sódicas de las zeolitas Na-ZSM-11 (Figura 4.9).

Los materiales sintetizados fueron nombradas acorde al tiempo de cristalización como Na-ZSM-11 (14 días) y Na-ZSM-11 (2 días).



Figura 4.9. Esquema del procedimiento de síntesis de las zeolitas ZSM-11.

4.3.1.1. Caracterización fisicoquímica de las matrices ZSM-11 microporosas sintetizadas

Las zeolitas sintetizadas por método hidrotérmico fueron caracterizadas por diversas técnicas tales como difracción de Rayos X (DRX), área superficial mediante método BET, espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de Al²⁷. Los equipos utilizados así como las condiciones de operación para la caracterización de todos los materiales preparados fueron detallados en el Capítulo 3. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

En la Figura 4.10 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las matrices ZSM-11 en su forma sódica sintetizadas acorde al tiempo de cristalización. Como se puede apreciar, los materiales obtenidos poseen la estructura cristalina típica de la topología ZSM-11, puesto que exhiben los picos de difracción característicos de estas zeolitas ($2\theta = 7-9^\circ$ y $2\theta = 23-24^\circ$) bien resueltos e intensos (<http://www.izastructure.org/databases>). A su vez, no se observa ensanchamiento de la base (bandas anchas) de los picos en el rango de ángulos altos ($2\theta = 23-24^\circ$) que aparecen cuando hay sólido amorfo presente en la muestra (halo amorfo). Este resultado evidenció que la reducción del tiempo de tratamiento hidrotérmico de 14 a 2 días, no afectó la formación de la estructura cristalina, ya que no se apreciaron diferencias destacables

en los patrones de difracción de ambas muestras. De este modo, se consiguió preparar zeolitas ZSM-11 de poro medio con una elevada cristalinidad en un corto período de cristalización (2 días) en comparación con la síntesis tradicional de 14 días.

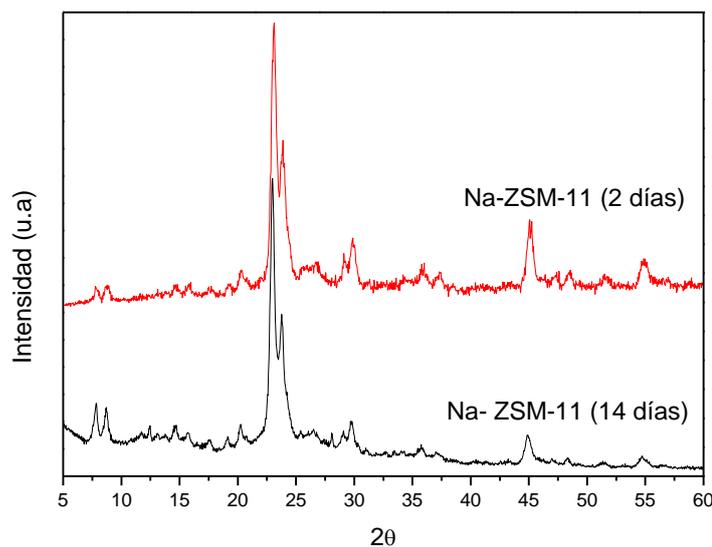


Figura 4.10. Patrones de DRX de las zeolitas Na-ZSM-1 sintetizadas según el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Con respecto a los parámetros texturales se encontró que la reducción en el tiempo de cristalización no afectó significativamente los valores de área superficial específica, obtenidas por el método BET, ya que los mismos rondaron los 286 m²/g, para la zeolita Na-ZSM-11 (14 días), y 283 m²/g, para el caso de la muestra Na-ZSM-11 (2 días).

Por otra parte, en la Figura 4.11 se exponen los espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos del Al²⁷ de ambos materiales. Como se informó para zeolitas convencionales (Klinowski, 1984; Shetti et al, 2008; Morales Pacheco et al; 2007), la región espectral comprendida entre los 50 y 70 ppm es atribuida a los átomos de aluminio que están incorporados dentro de la red con una coordinación de Al cuádruple, es decir Al (IV). A su vez, la presencia de un pico en la región entre los 0 y cerca de los 20 ppm es asignado a las especies de Al fuera de la red tetraédrica (conocidas como EFAL: *extraframework aluminum*) en la posición octaédrica (Al (VI)), presentes como cationes oxo-hidroxo-Al poliméricos como [Al(H₂O)₆]⁺³, AlO⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ (Gola et al., 2000; Morales Pacheco et al., 2007). Esta señal es también asignada a los átomos de aluminio en posición tetraédrica localizados en la

superficie externa de la zeolita (superficie no microporosa) originando sitios de defectos o imperfecciones en la estructura (Shetti et al., 2008; Serrano et al., 2012).

Como se aprecia en la figura, la muestra con menor tiempo de cristalización exhibe un pico amplio centrado a los 52.8 ppm y la zeolita Na-ZSM-11(14 días) uno próximo a los 54 ppm. Ambos valores de desplazamiento químico son atribuidos a la posición tetraédrica del aluminio dentro de la matriz. A su vez, se observa que este último pico es más agudo que el de la muestra sintetizada en 2 días, lo que indica una buena integración de las especies de aluminio en la red zeolítica como consecuencia del crecimiento de los cristalitos (Morales Pacheco et al; 2007).

Además, en el espectro de la zeolita Na-ZSM-11(2 días) se detecta otra pequeña banda con menor intensidad alrededor de 1.97 ppm correspondiente a los cambios químicos isotrópicos (δ) que son característicos de Al con coordinación octaédrica Al (VI). La presencia de este pico adicional sugiere que los enlaces entre el Al y O en los tetraedros de aluminio (AlO_4)⁻ formados en el sólido cristalino en un corto tiempo de síntesis parecen ser más débiles que los de la zeolita obtenida a los 14 días de cristalización. (Morales Pacheco et al; 2007). Este resultado confirmó que en la muestra Na-ZSM-11(2 días) la mayoría de los átomos de aluminio están coordinados tetraédricamente, por lo que se encuentran incorporados principalmente dentro del marco de la zeolita. El estudio de RMN del Al^{27} mostró una integración progresiva de las especies de aluminio dentro de la estructura zeolítica a lo largo del periodo de cristalización.

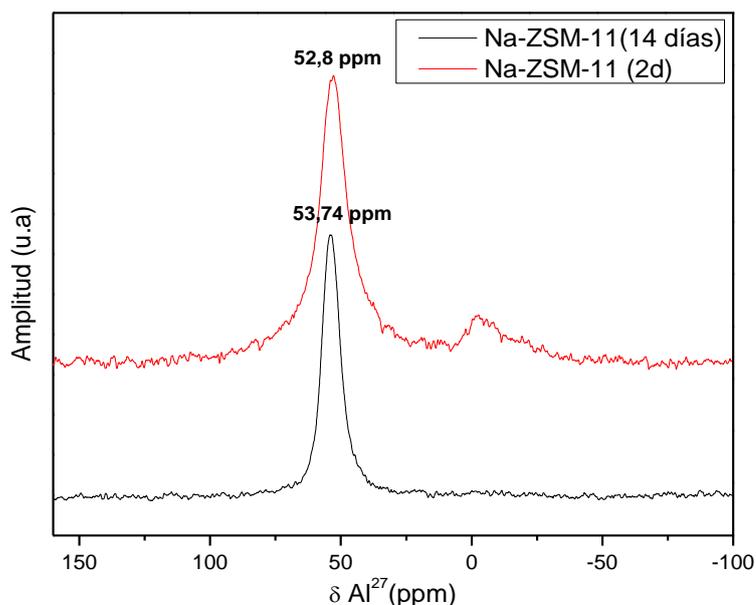


Figura 4.11. Espectros de RMN de Al^{27} de las zeolitas Na-ZSM-11 según el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

En cuanto a la composición elemental de Silicio y Aluminio en los materiales preparados, por medio de la técnica analítica de ICP se confirmó que la relación molar Si/Al de las zeolitas sintetizadas fueron 19.36 para la muestra Na-ZSM-11(14 días) y 23.88 para la zeolita Na-ZM-11(2 días), respectivamente. Este último resultado, sumado a los anteriormente comentados, sería una confirmación de que el tiempo de cristalización favorecería la incorporación del Al en la estructura.

4.3.2 Síntesis de zeolita ZSM-5

Las zeolitas ZSM-5 se obtuvieron mediante síntesis hidrotermal siguiendo los lineamientos generales propuestos por Gabelica (Técnica A) (Gabelica et al., 1984), pero con modificaciones importantes introducidas en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ).

Experimentalmente, el procedimiento y los materiales de partida son los mismos al de la zeolita ZSM-11 descrito anteriormente, pero el agente director de estructura (ADE) utilizado en esta síntesis es el hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH al 20% p/p en agua, Fluka).

La composición molar del gel del obtenido fue:

- SiO₂: 33.9
- Al₂O₃: 1
- Na₂O: 1.25
- (TPA)₂ O: 3.2
- H₂O: 700

La mezcla reactiva se transfirió a un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón y se mantuvo en estufa en forma estática a 140 °C bajo presión autogenerada (4 atm) para cristalización durante 10 días.

Con el objetivo de acortar el tiempo de tratamiento hidrotermal en la obtención de estos materiales se efectuaron importantes cambios en la síntesis (fuente de silicio, composiciones molares, temperatura y tiempo de agitación) con respecto al procedimiento tradicional desarrollado en el laboratorio. Para ello se siguió el protocolo de síntesis publicado por Wang (Wang et al., 2009), pero con modificaciones propias. El mismo consistió en mezclar NaAlO₂ (STREM CHEMICAL) como fuente de aluminio, tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 20%, Fluka) en agua destilada bajo agitación magnética vigorosa a 80 °C durante 180 min para eliminar el etanol producido por la hidrólisis del TEOS y, de este modo, obtener un gel espeso claro. La composición molar

de la mezcla resultante fue $1\text{SiO}_2:0,05\text{NaAlO}_2$. Para el proceso de cristalización, dicho gel se transfirió a un reactor tipo autoclave recubierto de teflón a $140\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos de síntesis (2 días y 6 horas).

En ambos procedimientos de síntesis, los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados en estufa a 110°C durante 12 horas. Finalmente, los sólidos obtenidos fueron tratados térmicamente mediante el mismo procedimiento descrito en la sección 4.3.1 (desorción con flujo de N_2 y calcinación en mufla a 500°C por 8 horas) para eliminar el agente plantilla retenido en los poros. Las zeolitas en su forma sódica fueron designadas según el tiempo de cristalización como: Na-ZSM-5(10 días); Na-ZSM-5(2 días) y Na-ZSM-5(6 h).

4.3.2.1 Caracterización fisicoquímica de las matrices ZSM-5 microporosas sintetizadas

Los materiales preparados por ambos procedimientos de síntesis hidrotermal fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX), área superficial determinado por método BET, espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos de Al^{27} . A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

En la Figura 4.12 se presentan los resultados obtenidos de difracción de rayos X de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas en función del período de cristalización. En los difractogramas se evidencia que al reducir el tiempo de síntesis de 10 días a 6 h se consigue la estructura cristalina en todas las muestras, ya que presentaron las señales características bien definidas asociadas a las zeolitas ZSM-5 en el rango de bajo ángulos $2\theta = 7^\circ\text{-}9^\circ$ y en el intervalo $23^\circ < 2\theta < 24^\circ$. Si bien todos los materiales poseen cristalinidad, en las muestras Na-ZSM-5(2 días) y Na-ZSM-5(6h) se aprecia claramente una disminución de la intensidad de las señales en la región de bajo ángulos en comparación con los de la zeolita obtenida mediante el método tradicional. Según Morales Pacheco (Morales Pacheco et al; 2007) esta observación podría atribuirse a un favorecimiento de los planos de índice alto a $2\theta = 23^\circ\text{-}24^\circ$ frente a los de índice bajo en el intervalo $7^\circ < 2\theta < 9^\circ$ durante el crecimiento de los cristalitos, sin modificar la distancia interplanar.

A su vez en el patrón de DRX es posible observar que cuando el tiempo de cristalización se redujo de 2 días a 6 h, la intensidad de los picos en el intervalo de ángulos altos disminuyó considerablemente lo que indica una menor cristalinidad en la muestra preparada en un corto periodo de síntesis. Sin embargo, es importante destacar que la disminución de la cristalinidad en la zeolita Na-ZSM-5(6h) no se debió a la aparición de una fase amorfa durante

el tratamiento hidrotérmico, pues no se observó el ensanchamiento de los picos o la aparición de un hombro a $21,5^\circ$ de 2θ , típico de fases amorfas. Este resultado obtenido evidencia el impacto del tiempo de síntesis en la cristalinidad de los materiales preparados.

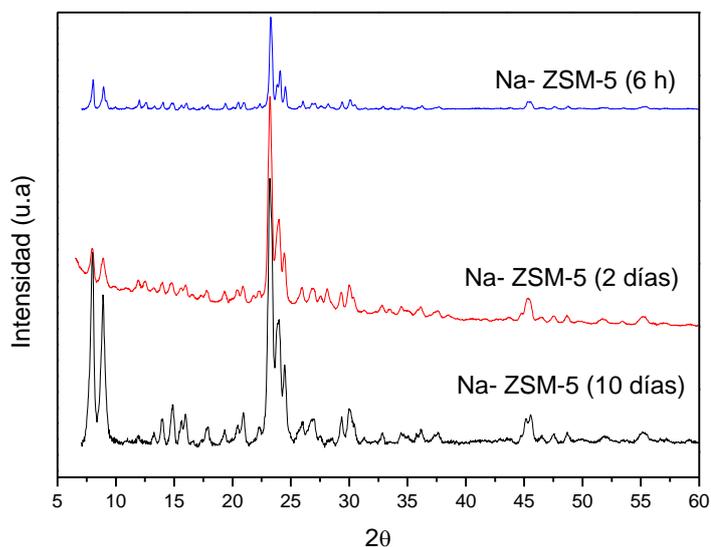


Figura 4.12. Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas Na- ZSM-5 a diferentes períodos de cristalización.

Por el método BET se obtuvieron las áreas superficiales de las muestras. Los valores determinados para las zeolitas sintetizadas en 2 días y en 6 h fueron levemente superiores (alrededor de $274 \text{ m}^2/\text{g}$) en ambos casos con respecto a la tradicional ($266 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos resultados revelaron que no existen diferencias destacables en cuanto a las propiedades texturales de los materiales sintetizados por ambos procedimientos a diferentes tiempos de cristalización.

En la Figura 4.13 se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de Al^{27} de las zeolitas en función del tiempo de cristalización. Como se observa, ambas muestras presentan un pico intenso y agudo. En el caso del procedimiento tradicional dicho pico está centrado a los 52.66 ppm , mientras que para la zeolita Na-ZSM-5(2 días) se centra a 55.22 ppm . Dichas señales son atribuidas a la coordinación tetraédrica del aluminio dentro de la red zeolítica. Cabe destacar que en ambos espectros no se observa la presencia de otro pico alrededor de los 0 ppm , lo que indica una buena integración de los átomos de aluminio en la estructura a lo largo del proceso de cristalización.

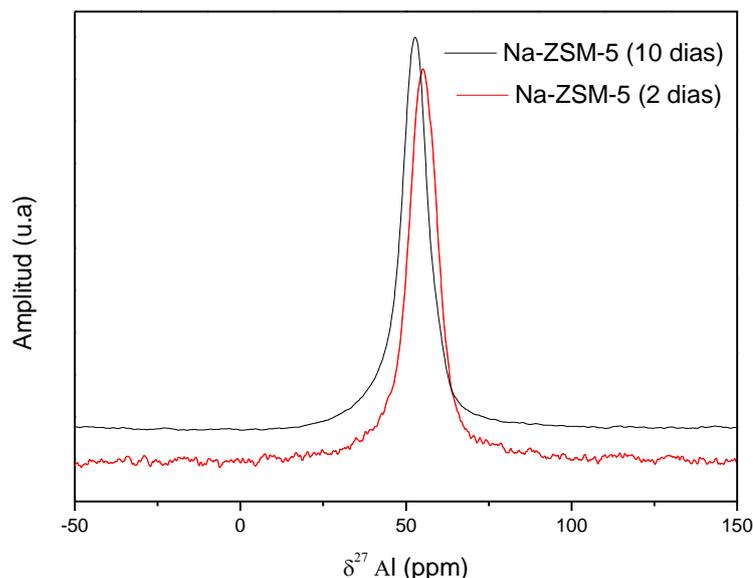


Figura 4.13. Espectros de RMN de Al^{27} de las zeolitas Na-ZSM-5 según el período de cristalización.

Por ICP se confirmó una relación molar Si/Al de 17 para la zeolita Na-ZSM-5 (10 días) y para el caso de la muestra Na-ZSM-5(2 días) próxima a 25.

Por otra parte, es sabido que las zeolitas son conocidas a nivel mundial por presentar excelentes propiedades fisicoquímicas, entre ellas, su alta estabilidad térmica, y su uso como catalizadores en una amplia variedad de reacciones químicas bajo condiciones de temperaturas extremas es masivo. En este sentido y considerando que la reducción del tiempo de cristalización de días a horas podría afectar esta importante propiedad, la muestra Na-ZSM-5 obtenida en el menor tiempo de cristalización (6 h) se desorbió con flujo de N_2 a 500°C por 8 h y luego se calcinó bajo atmósfera estática y oxidante (mufla) a 900°C con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 2 h. El material obtenido se caracterizó mediante difracción de Rayos X y se comparó con el tratamiento térmico efectuado a 500°C por 8h. La muestra tratada térmicamente a mayor temperatura mantiene la estructura cristalina propia de este material, puesto que en el difractograma (Figura 4.14) se pueden apreciar claramente todas las señales típicas de las MFI bien resultas, pero menos intensas en comparación al tratamiento térmico convencional. Esta observación confirma la estabilidad térmica que posee la zeolita Na-ZSM-5 microporosa sintetizada en un corto período de cristalización.

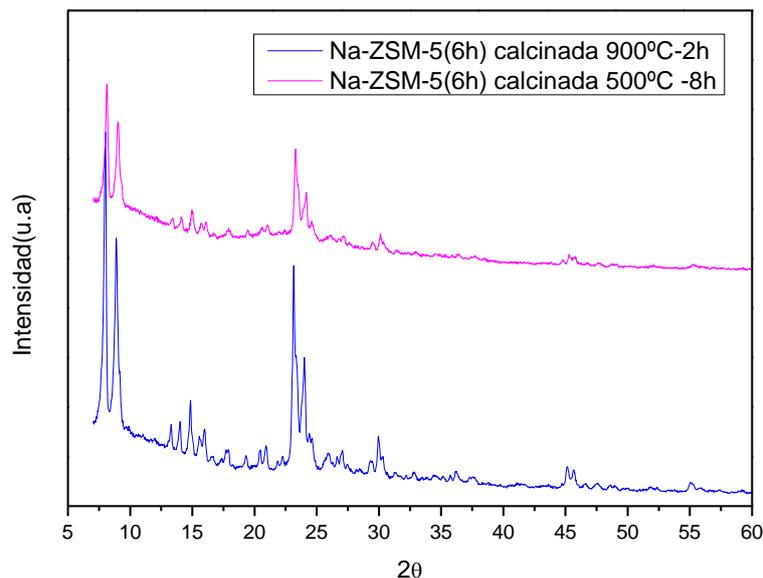


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X de las zeolitas Na- ZSM-5 sintetizada a 6 h con diferentes tratamientos térmicos.

4.3.3 Síntesis de zeolita BETA

La zeolita BETA fue sintetizada por primera vez en 1967 por Wadlinger (Wadlinger et al., 1967) mediante tratamiento hidrotermal a partir de una mezcla de reacción que contenía óxidos de silicio (silica), óxido de aluminio y sodio e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como agente director de estructura. La cristalización se llevó a cabo entre 78°C y 180° C en tiempo de síntesis que varió entre 6 a 60 días. Si bien la relación molar Si/Al de esta zeolita suele estar comprendida entre 10 y 100, se pueden llegar a obtener muestras con relaciones tan elevadas como 150. En los últimos años se han desarrollado métodos que permiten obtener muestras puramente silíceas de zeolita Beta (Van Der Waal et al., 1994).

No obstante, la determinación la estructura cristalina se llevó a cabo en 1988 por Newsam y colaboradores (Newsam et al., 1988), quienes informaron que en el marco de la zeolita coexisten tres canales que se cruzan mutuamente.

La mayoría de los trabajos sobre la síntesis de esta zeolita han estudiado la incorporación del aluminio a la estructura del material o la reducción de los elevados tiempos de cristalización requeridos. En cuanto a la incorporación del aluminio, ésta resultaba favorecida por la presencia de sodio en el gel de síntesis.

En lo que a la reducción del tiempo de síntesis se refiere, podía realizarse empleando geles de síntesis que combinen potasio y sodio con el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Además, la presencia de potasio ayuda a obtener distribuciones más estrechas de tamaños de cristal (Van Der Waal et al., 1994).

Tras observar el efecto de los cationes potasio en el aumento del tamaño de cristal, Cambor y colaboradores sintetizaron muestras altamente cristalinas con tamaños de cristal próximos a los 50 nm en ausencia de cationes alcalinos (Cambor et al., 1997). Estos autores demostraron, contrariamente a lo que se pensaba hasta entonces, que era posible la cristalización de zeolita BETA en un medio completamente libre de cationes alcalinos y sin la utilización de siembra de núcleos de zeolita. Por este método se obtienen suspensiones coloidales estables de zeolita BETA con partículas de tamaños comprendidos en el intervalo de los nanómetros (10-100 nm). Además, estos cristales se pueden separar de las aguas madres de cristalización mediante centrifugación después de adicionar agua para disminuir la viscosidad del medio y aumentar la velocidad de sedimentación. Según estos autores, la variable clave que determina tanto el tamaño de cristal como el tiempo necesario para la cristalización es el contenido de aluminio del gel de síntesis. Así, conforme aumenta la relación Si/Al, aumenta el tamaño de cristal y disminuye el tiempo de cristalización.

En la presente Tesis se preparó zeolita BETA por el método hidrotérmico, siguiendo el procedimiento de síntesis que se describe a continuación. En primer lugar, se emplearon virutas de aluminio metálico, como fuente de Al, las cuales se pusieron en contacto con el agente director de estructura, hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 20% p/p en agua, Sigma Aldrich) hasta disolución total (solución A).

Por otro lado, se preparó una solución B disolviendo sílice (SiO₂), empleada como fuente de silicio, en una cierta cantidad del mismo agente director TEOH hasta disolución parcial.

Ambas soluciones previamente preparadas se mezclaron bajo agitación a temperatura ambiente hasta la formación de un gel homogéneo, que luego se transfirió a un reactor de acero inoxidable recubierto de teflón para tratamiento hidrotermal. La cristalización se llevó a cabo en estufa a 140° C durante 10 días con agitación constante. El gel obtenido alcanzó un pH entre 10 y 12.

Después de cristalización, el reactor se enfrió a temperatura ambiente, los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta pH neutro y secado en estufa durante 12 h a 110 °C. Por último, se realizó una desorción en corriente de nitrógeno y luego en atmósfera estática y oxidante (mufla) a 500 °C durante 8 horas para eliminar el agente plantilla retenido en los poros para obtener la forma sódica de la zeolita Na-BETA.

4.3.3.1 Caracterización fisicoquímica de las matrices BETA microporosas sintetizadas

A continuación, se presentan los resultados de caracterización de las zeolitas microporosas de poro grande BETA obtenidas mediante tratamiento hidrotérmico.

En la Figura 4.15 se exhibe el patrón de difracción de Rayos X de la matriz BETA en su expresión sódica. En la misma, se aprecia que la intensidad y la posición de los picos de difracción característicos ($2\theta = 6-8^\circ$ y $2\theta = 22-24^\circ$) coincide con los del patrón de difracción propio de las zeolitas con estructura cristalina BEA (<http://www.izastructure.org/databases>).

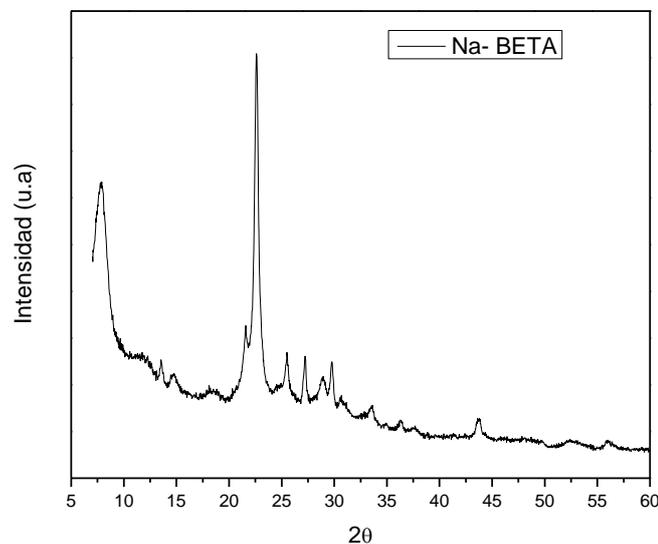


Figura 4.15. Diffractograma de Rayos X de la zeolita Na-BETA.

El valor de área superficial obtenida por el método BET fue superior a $580 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el resultado arrojado de relación molar Si/Al determinado por ICP para esta matriz fue de 17.

4.3.4 Zeolita Y

La zeolita Y (comercial) de estructura FAU fue adquirida a Sigma Aldrich en su forma sódica (Na-Y). A continuación, se exponen los resultados obtenidos de difracción de rayos X (XRD), área superficial BET e ICP.

En la Figura 4.16 se pueden observar las señales características para esta matriz. La intensidad de las mismas y sus posiciones angulares (2θ) corresponden a las que se encuentran

en su patrón característico JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (JCPDS N° 73-2311); revelando así la presencia de fases cristalinas únicas con orientación preferencial de los cristalitas a lo largo del plano (111).

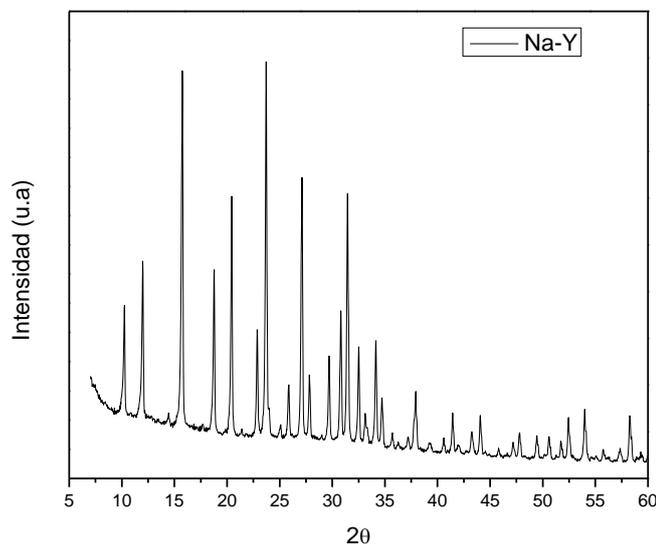


Figura 4.16. Patrón de difracción de Rayos X de la zeolita Na-Y.

El área superficial determinada por el método BET fue cercana a los 485 m²/g. En cuanto a la composición elemental cuantificada por ICP, esta matriz presentó la relación molar Si/Al más baja, en comparación con las otras zeolitas estudiadas, alrededor de 2.4.

4.4. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se han presentado los resultados de síntesis hidrotérmica de los materiales catalíticos de tipo ZSM-5, ZSM-11 y BETA y las modificaciones que se efectuaron en los procedimientos tradicionales con la finalidad de reducir el tiempo de preparación. Los materiales sintetizados, así como las zeolitas Y comerciales luego de acondicionadas, fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas, entre ellas: difracción de rayos X (DRX), Área superficial BET, Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos de Al²⁷.

Por un lado, se prepararon zeolitas ZSM-11 siguiendo el mismo procedimiento de síntesis tradicional desarrollado por el grupo de trabajo en diferentes tiempos de cristalización (14 y 2 días). Por difracción de rayos X (DRX) se demostró que la reducción del tiempo de

síntesis no afectó la formación de la estructura, puesto que ambas zeolitas poseen elevada cristalinidad sin la presencia de una fase amorfa. A su vez, no se evidenció diferencias destacables en cuanto a los valores obtenidos de área superficial por método BET, ya que los mismos rondaron los 286 m²/g para ambos materiales. Los resultados de resonancia magnética nuclear del Al²⁷ confirmaron que la incorporación de los átomos de aluminio dentro del marco zeolítico en ambos materiales. No obstante, en el espectro de la muestra sintetizada en 2 días se observó la presencia de otra pequeña señal atribuida a las especies de aluminio fuera del marco de la zeolita.

Por otra parte, se prepararon zeolitas de poro medio ZSM-5 mediante el procedimiento de síntesis tradicional desarrollado en el laboratorio en un tiempo de cristalización de 10 días. Se trabajó en la reducción del tiempo de tratamiento hidrotermal de 10 días a 6 h. Para ello se realizaron importantes cambios en los parámetros de síntesis como la fuente de silicio, composiciones molares, temperatura y tiempo de agitación del gel de síntesis, con respecto al método tradicional. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) confirmaron que las zeolitas sintetizadas mediante ambos procedimientos de síntesis y a diferentes períodos de cristalización poseen estructura cristalina. Cabe destacar que la zeolita obtenida después de 6 h de tratamiento hidrotermal fue la que presentó menor cristalinidad. Sin embargo, no se evidenció presencia de fase amorfa en su estructura. Este resultado sugiere que la reducción del tiempo de síntesis de días a horas genera un impacto en la cristalinidad de los materiales. De acuerdo a las evaluaciones de estabilidad térmica realizadas, la misma no se vió afectada por la variación de los parámetros antes mencionados.

En cuanto a los parámetros texturales, no se observaron diferencias significativas de las zeolitas sintetizadas mediante ambos procedimientos a distintos tiempos de cristalización. Por resonancia magnética nuclear del Al²⁷ se confirmó la incorporación de los átomos de aluminio dentro la estructura zeolítica sin la aparición de especies de aluminio extra red.

Referencias

- Barrer R.M, Baynham J.W, Bultitude F.W, Meier W.M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1959) 195-208.
- Barrer R.M, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London (1982).
- Barrer, R. M. Zeolite synthesis: an overview. *Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis*, (1988) 221-244.
- Breck, D. W. Crystalline molecular sieves, 41 (12) (1964) 678-689.
- Burkett, S. L., Davis, M. E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ¹H-²⁹Si CP MAS NMR. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(17) (1994) 4647-4653.
- Cambor, M. A., Corma, A., Mifsud, A., Perez-Pariente, J., Valencia, S. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105 (1997) 341-348.
- Cambor, M. A., Villaescusa, L. A., Diaz-Cabanias, M. J. Synthesis of all-silica and high-silica molecular sieves in fluoride media. *Topics in Catalysis*, 9 (1) (1999) 59-76.
- Chu P, U.S Patent No. 3,709,979, Washington, DC: U.S., Patent and Trademark Office (1973).
- Corma, A., Peña López, M. L., Rey García, F., Valencia, S. Patente N° ES 2 160 058 B1. Síntesis de zeolitas. Universidad Politécnica de Valencia (2002).
- Cundy, C. S., Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and mesoporous materials*, 82 (1-2) (2005) 1-78.
- Fernandez Vázquez. A. Tesis Final de Master en Química Sostenible: Control de las propiedades ácidas de las zeolitas MFI y RTH sintetizadas con agentes directores de estructura fosforados Universidad Politécnica de Valencia (2020).
- Gabelica, Z., Derouane, E. G, Blom, N. Factors affecting the synthesis of pentasil zeolites. *American Chemical Society*, (1984) 219-251.
- Gola, A., Rebours, B., Milazzo, E., Lynch, J., Benazzi, E., Lacombe, S., Fernandez, C. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 40(1-3) (2000) 73-83.
- Jury, F. A., Polaert, I., Estel, L., and Pierella, L. B. Enhancement of synthesis of ZSM-11 zeolite by microwave irradiation. *Microporous and mesoporous materials*, 198 (2014) 22-28.

- Klinowski, J. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 16 (1984) 237-309.
- Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., Meier, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272.5652 (1978) 437-438.
- Kubů, M., Millini, R., Žilková, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. *Catalysis Today*, 324 (2018) 3-14.
- Lu, T., Yan, W., Xu, R. Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6 (8) (2019) 1938-1951.
- Morales-Pacheco, P., Alvarez-Ramirez, F., Del Angel, P., Bucio, L., Dominguez, J. M. Synthesis and structural properties of zeolytic nanocrystals I. MFI type zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6) (2007) 2368-2378.
- Newsam, J. M., Treacy, M. M., Koetsier, W. T., Gruyter, C. D. Structural characterization of zeolite beta. *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences*, 420(1859) (1988) 375-405.
- Petrov, I., Michalev, T. Synthesis of zeolite A: a review. *Научни трудове на русенския университет*, 51 (2012) 30-35.
- Serrano, D. P., García, R. A., Linares, M., Gil, B. Influence of the calcination treatment on the catalytic properties of hierarchical ZSM-5. *Catalysis today*, 179(1) (2012) 91-101.
- Shetti, V. N., Kim, J., Srivastava, R., Choi, M., Ryoo, R. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures. *Journal of Catalysis*, 254(2) (2008) 296-303.
- Treacy, M. M. J., Newsam, J. M. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature*, 332(6161) (1988) 249-251.
- . Van der Waal, J. C., Rigutto, M. S., Van Bekkum, H. Synthesis of all-silica zeolite beta. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (10) (1994) 1241-1242.
- Wadlinger R.L, Kerr G.T and E. J. Rosinski, US Pat., 3793385 (1967).
- Wakihara, T., Okubo, T. Hydrothermal synthesis and characterization of zeolites. *Chemistry letters*, 34(3) (2005) 276-281.
- Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Liu, S., Du, Y., Xiao, F. S. Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340(1-3) (2009) 126-130.

- Weitkamp, J., Puppe, L.(Eds.). Catalysis and zeolites: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media (2013).
- Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., Mintova, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 189 (2014) 11-21.

*Parte 1: JERARQUIZACIÓN DE ZEOLITAS
MEDIANTE LA TÉCNICA BOTTOM-UP*

*5: GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN
ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN
MEDIO BÁSICO*

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se describió detalladamente en el Capítulo 1, una de las técnicas más empleadas para sintetizar zeolitas microporosas con porosidad secundaria es mediante la incorporación del agente director de estructura (ADE) y de diferentes plantillas auxiliares mesoporógenas (*Soft Templates* y *Hard Templates*) en el gel de síntesis, para luego llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico bajo condiciones de presión autogenerada y temperatura controlada. La estrategia del empleo de doble plantilla durante la síntesis radica en que las plantillas auxiliares se utilizan como molde para la generación de mesoporos adicionales en las zeolitas, mientras que el agente ADE dirige la formación de la estructura microporosa durante la cristalización obteniéndose materiales meso- microporosos.

Durante la cristalización, estas plantillas auxiliares interactúan con las especies aluminosilicatos disueltas en la solución mediante diferentes tipos de atracciones (fuerzas de Van der Waals, enlace puente hidrógeno e interacciones electrostáticas del tipo Coulomb) originando su retención en el interior de los poros durante la formación de la estructura zeolítica. Por consiguiente, la remoción de estas plantillas por medio de tratamientos térmicos (desorción y calcinación) o por procesos de disolución (extracción con solventes) conduce a la generación de mesoporos en la matriz microporosa de las zeolitas.

El uso de plantillas supramoleculares, como es el caso de los tensioactivos o surfactantes catiónicos de cadena más larga, ha atraído cada vez más interés debido a su buena compatibilidad con los precursores de la zeolita y alta eficiencia en la generación de materiales meso-microporosos (Wang et al; 2017; Liu et al., 2018; Kadja et al; 2020; Velaga et al; 2021). Entre los tensioactivos catiónicos más comúnmente empleados se menciona el bromuro de cetiltrimetilamonio o hexadeciltrimetilamonio respectivamente, conocido como CTAB. El bromuro de hexadeciltrimetilamonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br) es una sal cuaternaria de amonio cuya estructura química está compuesta por una cabeza polar o hidrófila, cargada positivamente, y una larga cadena alquílica o cola de naturaleza hidrofóbica. En soluciones acuosas las moléculas de surfactante tienden a formar agregados denominados micelas, cuya forma y tamaño dependen de la naturaleza y composición química del tensioactivo, su concentración, pH, temperatura, entre otros factores. Este agente tensioactivo se utiliza ampliamente en la síntesis de silicatos mesoporosos de la familia M41S (Sohrabnezhad et al., 2018; Ghorbani et al., 2013). Es importante destacar que el agente director de estructura microporosa (ADE) y estos tensioactivos catiónicos deben trabajar de manera cooperativa en lugar de competitiva, para evitar la formación simultánea de dos tipos diferentes de materiales,

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

como son los mesoporosos amorfos y las zeolitas, que se generan fácilmente con el empleo de doble plantilla durante la síntesis hidrotérmica (Chen et al., 2014). Si bien estas plantillas individualmente han demostrado ser exitosas para la preparación de zeolitas microporosas y de tamices moleculares mesoporosos, el ensamblaje cooperativo de las mismas durante la síntesis continua siendo un desafío para la jerarquización de las zeolitas microporas (Do et al., 2014).

En esta tesis, la selección del CTAB como plantilla mesoporosa en la síntesis de zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 meso-microporosas se fundamenta en su bajo costo, en comparación con otras plantillas blandas y duras, disponibilidad comercial y alta eficacia en la formación de materiales mesoporosos.

El objetivo principal del presente capítulo es la preparación de zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 con porosidad adicional, en el rango de los mesoporos, mediante síntesis hidrotérmica empleando CTAB como agente director de mesoporos bajo condiciones alcalinas.

A la zeolita meso-microporosa que presentó las mejores características en cuanto a cristalinidad y mesoporosidad, preservando la microporosidad intrínseca de estos materiales, se le realizaron modificaciones post-síntesis mediante incorporación de especies metálicas para evaluar su actividad catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

5.2 SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE ZEOLITAS ZSM-11 CON POROSIDAD ADICIONAL

El objetivo de este apartado es el estudio de la generación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-11, mediante el empleo de CTAB como plantilla mesoporosa, y el efecto de diferentes variables de síntesis como tiempo de cristalización, temperatura de tratamiento hidrotérmica, contenido de surfactante catiónico, tipo y contenido de base en la formación de la estructura y cristalinidad, morfología y propiedades texturales de los materiales sintetizados. Finalmente, se determinaron las condiciones óptimas de síntesis a fin de generar mesoporos adicionales en las matrices microporosas mediante el empleo de un surfactante catiónico como el CTAB.

5.2.1 Preparación de zeolitas ZSM-11 meso-microporosas

Para la síntesis de estos materiales se consideraron los procedimientos reportados para la preparación de zeolitas ZSM-11 microporosas (Chu, 1973) sobre los cuales se efectuaron algunas modificaciones.

Los materiales utilizados para la síntesis directa de zeolitas meso/microporosas fueron: aluminato de sodio (NaAlO_2 , Strem Chemical) como fuente de aluminio; dióxido de silicio (SiO_2 , pureza del 99.8%, Aldrich) como fuente de silicio; hidróxido de tetrabutil amonio (TBAOH, 40 % solución en agua, Fluka) como agente director de estructura, hidróxido de sodio (NaOH, proanálisis, Cicarelli), hidróxido de potasio (KOH, Strem Chemical), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Cicarelli), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Purest), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, ≥ 98 %, Sigma) como plantilla mesoporógena, agua destilada y cloruro de amonio (NH_4Cl , Biopack).

La síntesis se llevó a cabo mediante el método de cristalización hidrotermal mezclando aluminato de sodio, dióxido de silicio, TBAOH en agua destilada bajo agitación continua a temperatura ambiente (25°C) hasta obtener un gel homogéneo. La composición molar del gel de síntesis fue $16.95 \text{ SiO}_2:0.625\text{NaAlO}_2$. Posteriormente, la mezcla resultante se añadió a una solución acuosa que contenía diferentes cantidades de CTAB ($x = 0.4, 0.76, 1$ y 1.5 g) y la base seleccionada para ajustar el pH del gel de síntesis a un valor de 13 y se mantuvo con agitación magnética vigorosa durante otras 2 horas a la misma temperatura.

Finalmente, la mezcla resultante se transfirió a un reactor de tipo autoclave de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a diferentes temperaturas ($110 - 170^\circ\text{C}$) durante varios períodos de tiempo (2, 4, 5, 8 días) para cristalización.

Transcurrido el proceso de cristalización, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y los productos sólidos obtenidos fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. En forma posterior se secaron en estufa a 110°C durante toda una noche. Los sólidos obtenidos fueron desorbidos con flujo de nitrógeno de 20 ml/min bajo una rampa de calentamiento de 20°C/min hasta 500°C y, por último, calcinados en mufla a la misma temperatura por 8 horas bajo atmósfera oxidante estática para remover las plantillas orgánicas ocluidas en la estructura zeolítica. En esta síntesis, las zeolitas con porosidad adicional se obtuvieron cuando se eliminaron el ADE (TBAOH) y el surfactante catiónico (CTAB) durante la calcinación. Los materiales sintetizados se designaron ZSM-11-x-y, en donde x indica el tiempo de cristalización e y el contenido de CTAB agregado en la mezcla de síntesis, respectivamente.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

Por otra parte, se preparó ZSM-11 tradicional (ZSM-11 T) siguiendo el método de tratamiento hidrotermal para poder compararla con las zeolitas meso-microporosas, pero en ausencia de surfactante catiónico (CTAB) e NaOH a 140 °C durante un tiempo de cristalización de 14 días.

La forma amonio de las zeolitas (NH₄- Zeolita) se obtuvo mediante intercambio iónico con una solución acuosa de NH₄Cl 1M a 80 °C durante 40 h. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos de desorción bajo flujo de N₂ (20 ml/min) a 500 °C y, por último, se calcinaron en una atmósfera estática de aire a la misma temperatura durante 8 h para liberar los poros de la zeolita y activar así el catalizador. La forma protónica del material final se denominó como H-Zeolita.

5.2.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX) a alto y bajo ángulo.

Las propiedades texturales se determinaron mediante isothermas de adsorción y desorción de N₂: área superficial específica mediante método BET, volumen de poro (a P/P₀= 0.974) y microporo (método t-plot), área de superficie externa (S_{EXT}) derivada del método de t-plot) y distribución de tamaño de poro con el método BJH a partir de la rama de adsorción.

A su vez fueron analizados por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); microscopia electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear por polarización directa con desacople de protones y rotación de ángulo mágico en estado sólido de (RMN MAS) de Al²⁷.

Para la determinación y cuantificación de los sitios ácidos, los materiales fueron analizados mediante espectrografía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con piridina.

Por otra parte, se realizó un análisis termogravimétrico al surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) empleado como plantilla mesoporosa en la jerarquización de las zeolitas ZSM-11.

Los equipos utilizados así como las condiciones de operación para la caracterización de todos los sólidos fueron descritos en el Capítulo 3.

5.2.3 Resultados y Discusión

5.2.3.1 Efecto del tiempo de cristalización sobre la estructura y propiedades texturales de las zeolitas meso-microporosas.

Es bien sabido que el tiempo de síntesis y el consumo de energía durante el tratamiento hidrotérmico son factores claves que afectan los costos de las zeolitas. Para ello, se sintetizaron una serie de muestras manteniendo constante la cantidad de CTAB (0.76 g) e NaOH, pero variando el tiempo de cristalización (8, 5, 4 y 2 días).

Para confirmar el efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico sobre la estructura y cristalinidad de las zeolitas meso/microporosas se caracterizaron los materiales por difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 5.1 se presentan los difractogramas de las zeolitas ZSM-11 tradicional y las meso-microporosas sintetizadas. Como puede observarse, los materiales sintetizados a diferentes tiempos de cristalización exhiben los picos de difracción característicos de la zeolita ZSM-11 tradicional, que se encuentran en el rango $2\theta = 7 - 9^\circ$ y $23 - 24^\circ$. Sin embargo, el patrón de la muestra ZSM-11-2d-0.76 mostró los picos característicos con la presencia de una fase amorfa (ensanchamiento de la base del pico) en la región de ángulo 2θ comprendida entre los $23 - 24^\circ$, indicando que la cristalinidad de la estructura zeolítica disminuyó cuando el tiempo de tratamiento hidrotermal fue de 2 días. Este resultado demostró que 2 días de cristalización no fue suficiente para completar la formación de la estructura MEL. Además, como se muestra en los patrones de DRX, cuando el tiempo de síntesis se prolongó de 2 a 8 días, la intensidad de las señales características aumentó considerablemente. Estos resultados confirman que el incremento del tiempo de cristalización mejoró gradualmente las características de cristalinidad de los sólidos meso - microporosos.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

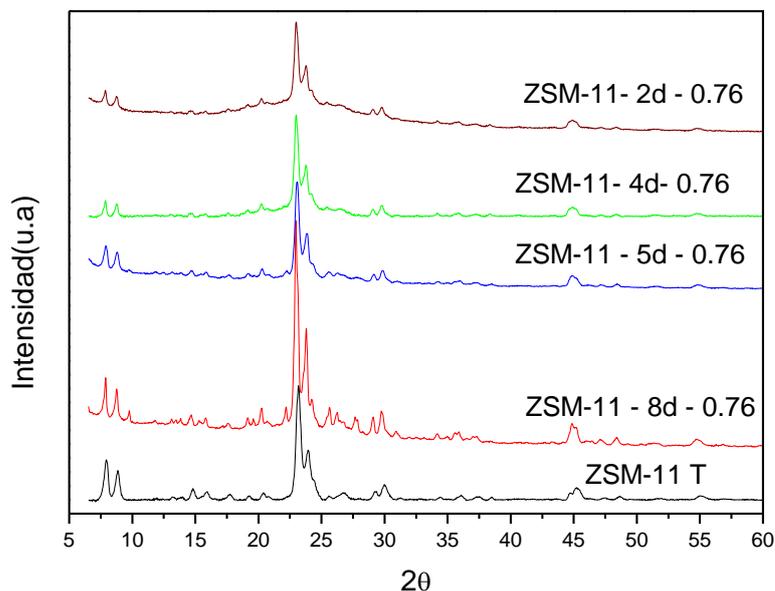


Figura 5.1. Patrones de difracción de las zeolitas ZSM-11 Tradicional y las meso-microporosas en función del tiempo de cristalización.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción y desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para los sólidos sintetizados evaluando el tiempo de cristalización. En la misma se aprecia que la zeolita ZSM-11 tradicional exhibe una típica isoterma tipo I, de acuerdo a la clasificación de IUPAC, sin lazo de histéresis, que es una característica de los materiales con estructura microporosa (Thommes et al., 2015). Este tipo de isoterma es cóncava con respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a presiones relativas bajas y posteriormente alcanza un *plateau* de saturación horizontal largo hasta un valor límite de 1, propio de los sólidos con estructura microporosa. Por su parte, las zeolitas ZSM-11 sintetizadas con CTAB presentan una combinación de isotermas tipo I (en el rango de baja presión) y tipo IV (en el rango de presión intermedia y alta) característica de los materiales mesoporosos, según clasificación de IUPAC. A su vez, el bucle de histéresis a presión relativa P/P_0 entre 0.4 y 0.97 se atribuye al relleno de microporos y la condensación capilar en los mesoporos abiertos, lo que confirma la generación de porosidad adicional en la estructura microporosa. Como se evidencia en la figura, la isoterma de la muestra ZSM-11-4d-0.76 exhibe un lazo de histéresis más pronunciado en comparación con la de los otros materiales y un aumento notable en el volumen adsorbido alrededor de $P/P_0 = 0.4$, típico de materiales mesoporosos de tamaño uniforme. Este resultado indica que 4 días es el tiempo óptimo de cristalización.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

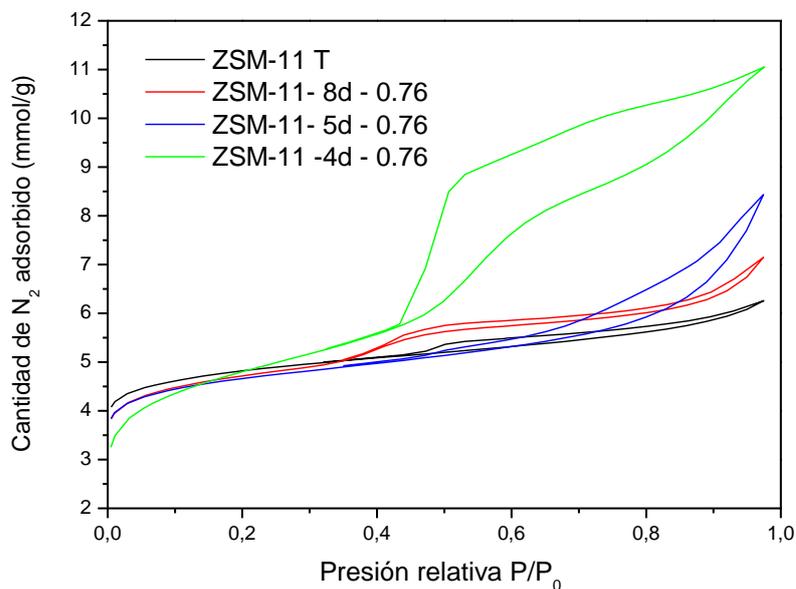


Figura 5.2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de los materiales meso-microporosos sintetizados a diferentes tiempos de cristalización y la ZSM-11 tradicional.

Los parámetros texturales como área superficial, superficie externa y volumen de poro (micro, meso y macroporos) se estimaron a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en un amplio rango de presiones relativas (P/P_0). En la Tabla 1 se presenta un resumen de las propiedades texturales y la relación de volumen de microporos a volumen total de poros (V_{Micro}/V_{Total}) de los materiales obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico.

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas meso-microporosas obtenidas en función del tiempo de síntesis.

Muestra	S_{BET}	S_{EXT}	V_{Micro}	V_{Meso}	V_{Total}	V_{Micro}/V_{Total}
	(m^2/g)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	
ZSM-11 T	282.9	85.2	0.129	0.066	0.195	0.661
ZSM-11-8d-0.76	299.7	111.7	0.114	0.133	0.247	0.461
ZSM-11-5d-0.76	280.7	100.4	0.117	0.175	0.292	0.400
ZSM-11-4d-0.76	320.1	212.9	0.073	0.310	0.383	0.190

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Acorde a los resultados de BET, las áreas superficiales de las zeolitas tratadas con CTAB son muy similares o superiores a las del material de partida (ZSM-11 T). El aumento de la superficie específica de las muestras se atribuiría al incremento de la superficie mesoporosa. Además, el volumen total de poros y el de mesoporos de las muestras sintetizadas son mayores en comparación con los valores obtenidos para la zeolita ZSM-11 tradicional. De los resultados aquí presentados se evidencia que la reducción del tiempo de síntesis de 8 a 4 días condujo a una disminución progresiva del volumen de microporos, a la vez que se incrementó el volumen total, así como el de mesoporos en la estructura zeolítica. Estos resultados son consistentes con la cristalinidad de las zeolitas meso-microporosas observadas en los patrones de DRX (Figura 5.1). Por tanto, el tiempo de tratamiento hidrotermal tiene un efecto importante sobre la estructura y propiedades texturales de las zeolitas meso-microporosas que se sintetizaron.

En este punto es interesante destacar que el sólido con 4 días de cristalización hidrotermal presentó las mejores propiedades texturales conservando la cristalinidad de la estructura MEL y microporosidad características de las matrices ZSM-11. Por este motivo se considera 4 días de cristalización como un tiempo adecuado a los fines de obtener la estructura zeolítica meso-microporosa deseada.

Aplicando el método BJH se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poros de los materiales sintetizados en función del tiempo de tratamiento hidrotermal. En base a los resultados de los parámetros texturales de los materiales, en la Figura 5.3 se exponen a modo comparativo las distribuciones de tamaño de poro de las zeolitas meso-microporosas sintetizados en el mayor y menor tiempo de cristalización. En la misma se aprecia claramente que el material sintetizado con el mayor tiempo de cristalización (ZSM-11-8d-0.76) mostró una distribución más estrecha y con una menor dispersión de tamaño de poros comprendida entre 1.7 y 4.9 nm, centrada alrededor de los 3 nm. Sin embargo, en el caso de la muestra obtenida en un menor tiempo (ZSM-11- 4d- 0.76), la amplitud del rango de distribución fue superior, con un tamaño de poros entre 1.7 y 7.6 nm, centrado en 4.6 nm. Estos resultados son coincidentes con lo observado la Figura 5.2 que indicaba una mayor apertura del *loop* de histéresis para este material. Es posible concluir que el tamaño y la cantidad de poros se incrementan progresivamente con la disminución del tiempo de cristalización.

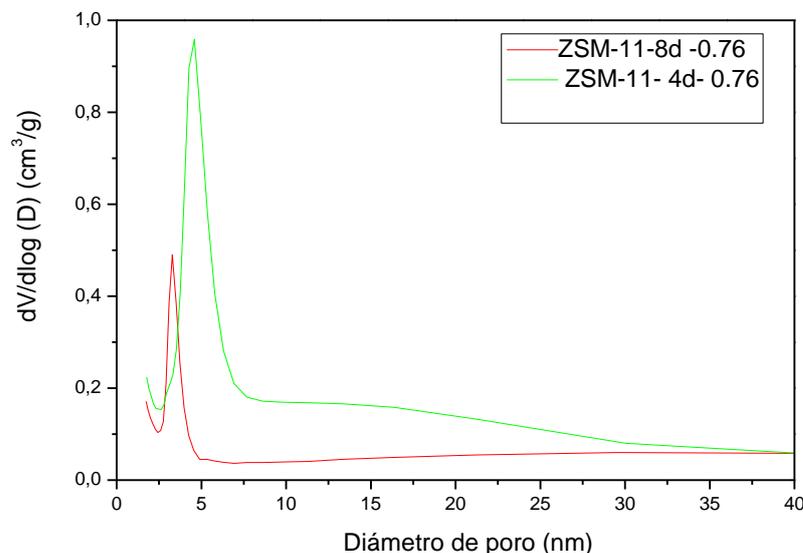
GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.3. Efecto del tiempo de cristalización sobre la distribución de tamaño de poros de las zeolitas meso-microporosas obtenidas en 8 y 4 días.

Es bien sabido que la ubicación de las especies de aluminio en el marco zeolítico tiene un papel fundamental en la actividad catalítica, puesto que sirven como sitios activos cuando el material es empleado como catalizador sólido ácido en una reacción química (Kim et al; 2019). Por tal motivo, los sólidos obtenidos fueron analizados por resonancia magnética nuclear (RMN) ángulo MAS para estudiar los posibles cambios en el estado de coordinación del Al durante la síntesis hidrotérmica en presencia de CTAB. Para ello se seleccionó la muestra ZSM-11-4d-0.76, por presentar las mejores parámetros texturales, y se la comparó con la zeolita ZSM-11 tradicional. En la Figura 5.4 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de Al^{27} de ambos materiales. En el mismo, se aprecia que ambas muestras exhiben la presencia de un pico bien intenso centrado en 54 ppm correspondiente a la especie de aluminio coordinada tetraédricamente en el marco de la zeolita (Klinowski; 1984). Es importante destacar que en el espectro de la zeolita sintetizada con CTAB no se detectó la presencia de la señal $\delta = 0$ ppm, asignada a la posición octaédrica del aluminio extrared (Kamil y Cheralathan; 2020).

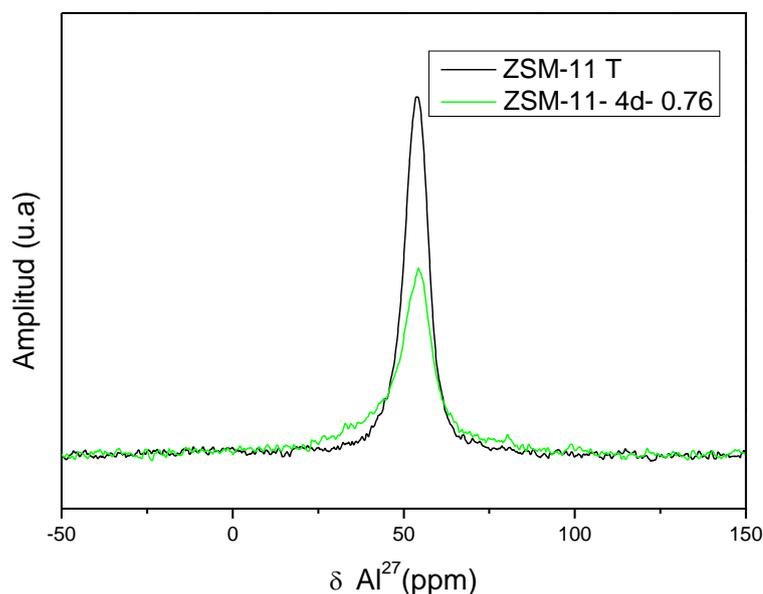


Figura 5.4. Espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos de Al^{27} de las muestras ZSM-11 T y ZSM-11-4d-0.76.

De acuerdo a lo informado Velaga y col. (2021), el ancho de línea en los espectros de resonancia de Al^{27} brindan información sobre el grado de cristalización y heterogeneidad del entorno local alrededor del átomo de aluminio en el marco zeolítico. En los espectros puede verse que la banda tetraédrica de Al se agudiza para el caso de la zeolita tradicional, mientras que la muestra tratada con CTAB (ZSM-11-4d-0.76) exhibe una banda ligeramente más ancha y menos intensa, indicando un entorno local menos uniforme del aluminio a causa de la disminución de la cristalinidad en su estructura (Kadja et al., 2020). Esta observación es consistente con los resultados de DRX (Figura 5.1) donde se demostró que la cristalinidad de las zeolitas ZSM-11 meso-microporosas sintetizadas disminuye gradualmente cuando el tiempo de tratamiento hidrotermal se reduce de 8 a 4 días. A pesar de esto, los resultados de RMN confirman que en la muestra ZSM-11-4d-0.76 los átomos de aluminio están totalmente incorporados dentro la estructura zeolítica.

En cuanto a la composición elemental de las especies de Si y Al en la red determinadas por la técnica experimental ICP, la relación Si/Al en la matriz ZSM-11 tradicional y la meso-microporosa (ZSM-11-4d-0.76) fueron 19.36 y 18.12, respectivamente. Estos resultados sugieren una composición similar de aluminio para ambos materiales, siendo consistente con los espectros de resonancia magnética nuclear de Al^{27} de las muestras (Figura 5.4), discutidos anteriormente.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

La morfología de los sólidos sintetizados se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 5.5 se presentan las micrografías SEM de las zeolitas ZSM-11 tradicional y las meso-microporosa sintetizadas en función del tiempo de cristalización.

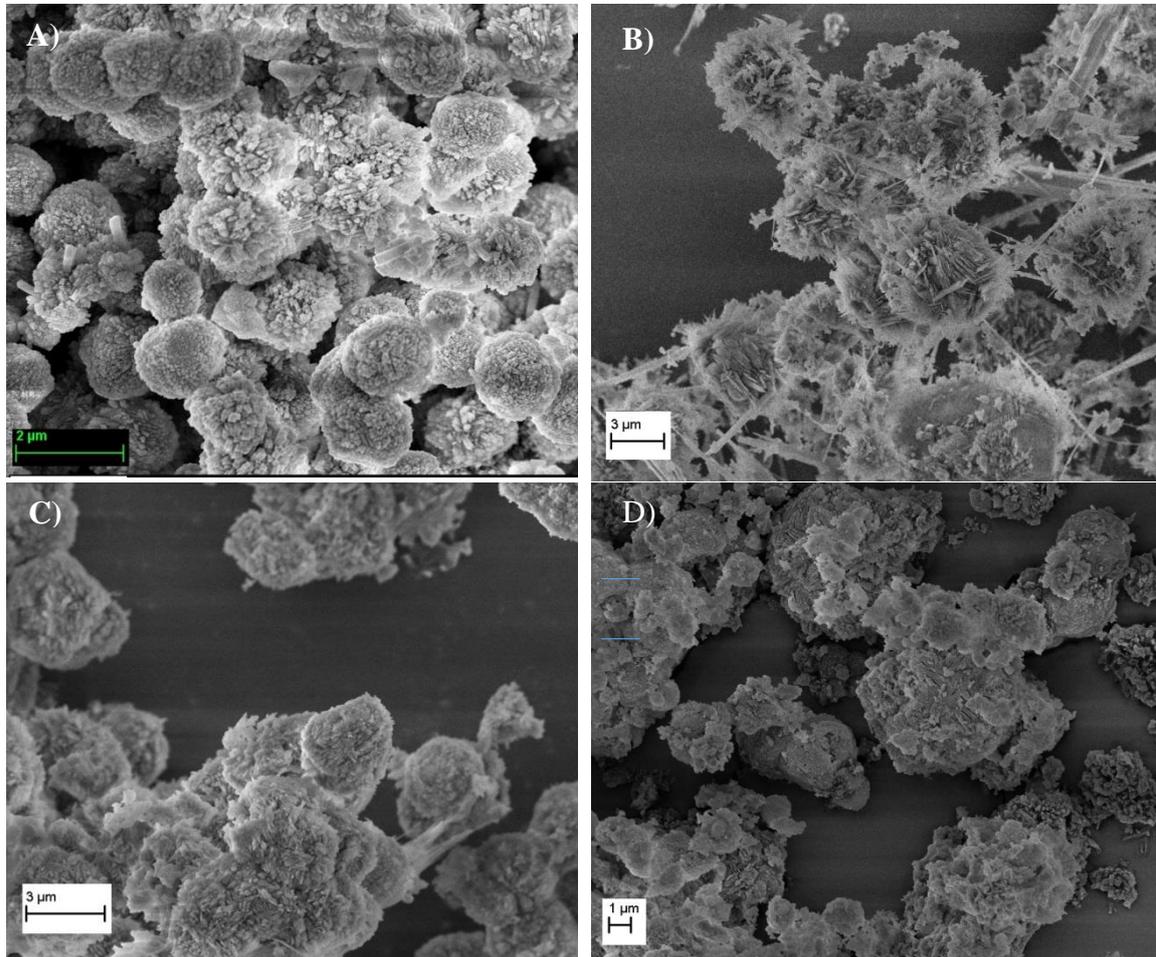


Figura 5.5. Imágenes de SEM de las zeolitas sintetizadas A) ZSM-11 T; B) ZSM-11-8d-0.76; C) ZSM-11-5d-0.76 y D) ZSM-11-4d-0.76.

En la imagen de SEM correspondiente a la zeolita ZSM-11 tradicional se observan claramente los cristales hexagonales típicos de la morfología MEL. En cambio, las micrografías de las zeolitas tratadas con CTAB a diferentes periodos de tratamiento hidrotermal (Figuras 5.5 B- D) muestran una estructura morfológica diferente. A partir de las imágenes de SEM se pudo observar la presencia de cristales y material amorfo, característico de los materiales mesoporosos. La fase amorfa se hace más evidente cuando el tiempo de cristalización disminuye de 8 a 4 días. Estos resultados son concordantes con los patrones de DRX (Figura 5.1), que muestran una reducción en la cristalinidad en los sólidos con la disminución del tiempo de cristalización, y con las propiedades texturales (Tabla 1) obtenidas a partir de las

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

isotermas de adsorción y desorción de N_2 . De este modo, se demostró la influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmal en la cristalinidad y generación de mesoporosidad en los sólidos sintetizados.

5.2.3.2 Efecto de la temperatura de tratamiento hidrotérmal

La temperatura de cristalización es otro parámetro clave a estudiar en la síntesis de estos materiales. La influencia de la misma en la estructura meso -microporosa de las zeolitas ZSM-11 se evaluó sobre la cristalinidad y propiedades texturales. Para ello se trabajó a 110, 140 y 170 °C en un tiempo de cristalización de 4 días manteniendo constante la cantidad de CTAB incorporada en el gel de síntesis (0.76 g). Las muestras se denominaron según la temperatura hidrotérmal empleada como ZSM-11-4d-110C, ZSM-11- 4d- 140C y ZSM-11- 4d-170C.

Para evaluar el efecto de este parámetro sobre la formación de la estructura y cristalinidad, las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX). La Figura 5.6 muestra los difractogramas de los materiales sintetizados según la temperatura de cristalización utilizada.

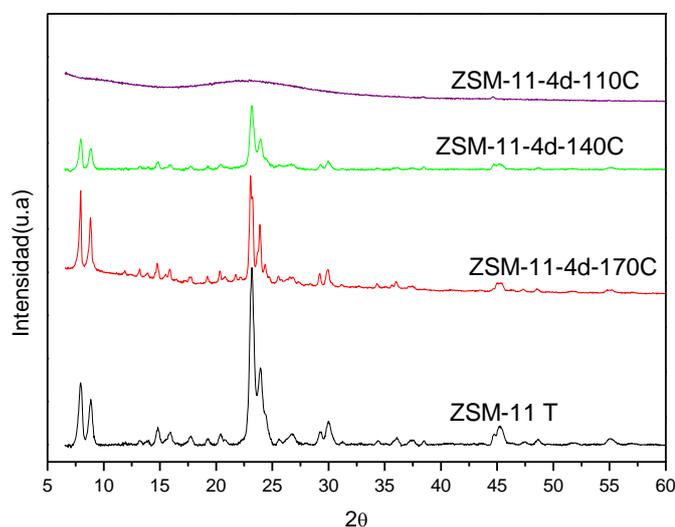


Figura 5.6. Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas meso-microporosas preparadas a diferentes temperaturas de cristalización.

En la figura se aprecia con claridad que los materiales obtenidos a 140 °C y 170 °C poseen los picos de difracción característicos asociados a la matriz ZSM-11 y que dichas reflexiones mantienen su posición. Para el caso de la muestra sintetizada a menor temperatura

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

(110°C), se obtuvo el patrón de un sólido amorfo, sin la presencia de señales características. A partir de DRX, también es posible observar que cuando la temperatura de síntesis se redujo de 170°C a 140°C, la intensidad de los picos de difracción disminuyó, lo que indica una menor cristalinidad. Esta observación podría sugerir la formación de porosidad adicional en la estructura de la zeolita (ZSM-11-4d-140C).

Para corroborar esta hipótesis, los sólidos fueron analizados mediante isothermas de adsorción y desorción de N₂. La Figura 5.7 presenta las isothermas de los materiales estudiados en función de la presión relativa (A) y las distribuciones de tamaño de poro (B). A su vez, las propiedades texturales se listan en la Tabla 2.

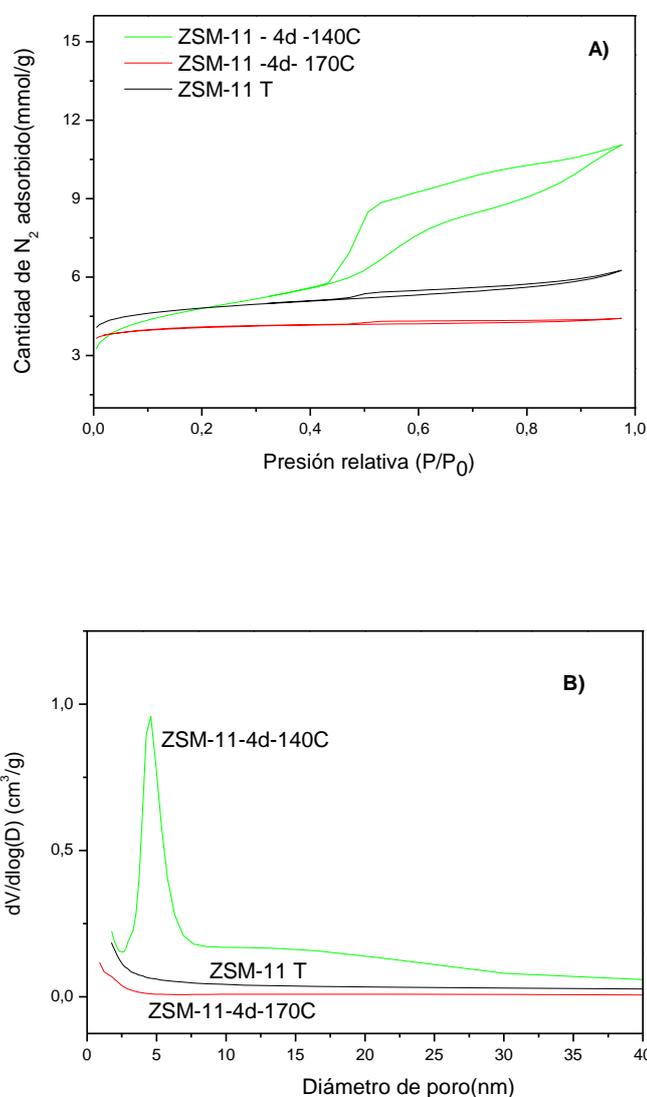


Figura 5.7. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ (A) y curvas de distribución de tamaños de poros (B) en función de la temperatura de cristalización.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Con respecto a las isothermas se puede observar que la muestra ZSM-11-4d sintetizada a 170 °C presenta isoterma tipo I, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. En el caso de la zeolita obtenida a 140 °C se encontraron ramas de adsorción y desorción paralelas con un lazo de histéresis grande ($P/P_0 = 0.44 - 0.97$). Este comportamiento indica la presencia de micro y mesoporos en este material.

Como puede apreciarse en la Figura 5.7 (B), la distribución de tamaño de poros de la muestra ZSM-11-4d-170C es similar a la del material ZSM-11 tradicional. Por el contrario, la zeolita sintetizada a 140 °C muestra una distribución de tamaño de poros entre 1.7 y 7.6 nm, centrada en 4.6 nm.

Estos resultados podrían atribuirse a la competencia entre el tensioactivo catiónico (CTAB) y el agente director de estructura (TBAOH) por la interacción electrostática con las especies de aluminosilicatos que depende de la temperatura. A menores temperaturas la interacción electrostática entre el catión TBA^+ y las especies aluminosilicatos aniónicas es más débil que la del CTAB, lo que favorece la formación de MCM-41. En cambio, las temperaturas de cristalización más altas favorecen la interacción entre las especies de aluminosilicato con el catión TBA^+ , lo que conduce a la formación de la estructura ZSM-11 (Yu et al., 2016).

La Tabla 2 resume los parámetros texturales de la zeolita tradicional y de los materiales sintetizados con CTAB a diferentes temperaturas de cristalización durante 4 días.

Tabla 2. Propiedades texturales de las zeolitas meso-microporosas en función de la temperatura de cristalización.

Muestras	S_{BET}	S_{EXT}	V_{Micro}	V_{Meso}	V_{Total}
	(m^2/g)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)
ZSM-11 T	282.9	85.2	0.129	0.066	0.195
ZSM-11-4d-140C	320.1	212.9	0.073	0.310	0.383
ZSM-11-4d-170C	232.9	43.9	0.121	0.032	0.153

Analizando las propiedades texturales de cada material, se observa que la muestra ZSM-11-4d sintetizada a 140 °C posee mayor área específica BET ($320.1 m^2/g$) y mayor volumen total de poros ($0.383 cm^3/g$) que la obtenida a 170 °C. A su vez, puede apreciarse claramente que tanto la superficie externa como el volumen de mesoporos aumentaron, al mismo tiempo que el volumen de microporos disminuyó cuando la temperatura hidrotermal se redujo de 170 °C a 140 °C. Según lo reportado por Chen y col. (2014), estos resultados podrían explicarse

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

considerando que a menores temperaturas se favorece el proceso de nucleación, por sobre el de crecimiento cristalino, cuya energía de activación es superior. Este hecho también se ve confirmado por las propiedades texturales de la zeolita ZSM-11-4d-170C, las cuales son similares a las de la ZSM-11 tradicional.

Los resultados obtenidos mediante los diferentes estudios de caracterización (DRX, Isotermas de adsorción y desorción de N₂) demuestran que la temperatura de tratamiento hidrotermal es un parámetro importante en la generación de materiales meso-microporosos. Por lo tanto, 140 °C es una temperatura hidrotermal óptima para favorecer la formación de porosidad adicional en la matriz ZSM-11.

5.2.3.3 Efecto del contenido de surfactante catiónico (CTAB) sobre la porosidad en los materiales sintetizados

Para estudiar el papel de la plantilla mesoporosa sobre la cristalinidad y propiedades texturales de las zeolitas meso-microporosas, se prepararon una serie de muestras con diferentes cantidades de CTAB ($x = 0.4, 0.76, 1$ y 1.5 g) agregadas a la mezcla de síntesis bajo las mismas condiciones detalladas en la sección 5.2.1 y manteniendo constante la cantidad de NaOH. En todos los casos se empleó un tiempo de cristalización de 4 días. Las zeolitas obtenidas se designaron según la cantidad de CTAB como ZSM-11-4d-0.4, ZSM-11-4d-0.76, ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5, respectivamente.

En la Figura 5.8 se muestran los patrones de difracción (DRX) a altos y bajos ángulos correspondientes a esos materiales. A partir de los difractogramas puede concluirse que todas las zeolitas sintetizadas con diferentes cantidades de plantilla mesoporosa exhiben los picos característicos correspondientes a la estructura MEL, en ausencia de señales que indiquen otras fases cristalinas (Figura 5.8 A). Sin embargo, cuando se incrementó el contenido de tensioactivo catiónico la intensidad de las señales características disminuyó significativamente, indicando cierta pérdida de cristalinidad en los materiales, que podría adjudicarse a la formación de poros adicionales de mayor tamaño en la estructura zeolítica. Además, en el patrón de la muestra ZSM-11-4d-1.5 se visualiza claramente el ensanchamiento de la base del pico en la región de alto ángulo ($2\theta = 23-24^\circ$) indicativo de la presencia de una fase amorfa.

Como se mencionase anteriormente, el tratamiento hidrotermal en presencia del surfactante catiónico en medio alcalino puede favorecer la formación de un material compuesto zeolita/material amorfo mesoporoso. En la Figura 5.8 B puede visualizarse la ausencia de los picos de difracción en la región de bajo ángulo en las muestras ZSM-11-4d-0.4 y ZSM-11-4d-0.76, lo que permite descartar la formación de fase mesoporosa ordenada o material tipo MCM-

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

41 adicional en estos materiales. Esta observación confirma que ambas zeolitas obtenidas se componen de una única fase cristalina meso-microporosa, es decir, se obtuvo una jerarquización de la estructura.

Por su parte, en las muestras preparadas con mayor contenido de CTAB (ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5) se observa claramente la presencia de picos de difracción a bajos ángulos. Tal como se consigna en literatura (Huiyong et al., 2009; Peng et al., 2018), las señales características de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 son aquellas detectables a 2.2, 4.1 y 6° (2 θ), asignadas a las reflexiones (1, 0, 0), (1, 1, 0) y (2, 0, 0), respectivamente. En estos materiales con mayor contenido de CTAB es posible apreciar el ensanchamiento de la señal correspondiente a la reflexión (1, 0, 0). Este resultado corrobora la formación de un material compuesto en ambas muestras, formado por una fase cristalina (zeolita ZSM-11) y otra fase amorfa mesoporosa.

El análisis de los espectros de DRX sugiere entonces que cuando el contenido de CTAB es superior a 0.76 g, este tensioactivo de cadena larga alquílica con una naturaleza hidrofóbica y de gran tamaño molecular perturba la alta cristalinidad de la zeolita ZSM-11 debido a que inhibe el crecimiento de los pequeños cristales de la misma (Xu et al., 2014; Li et al., 2018).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

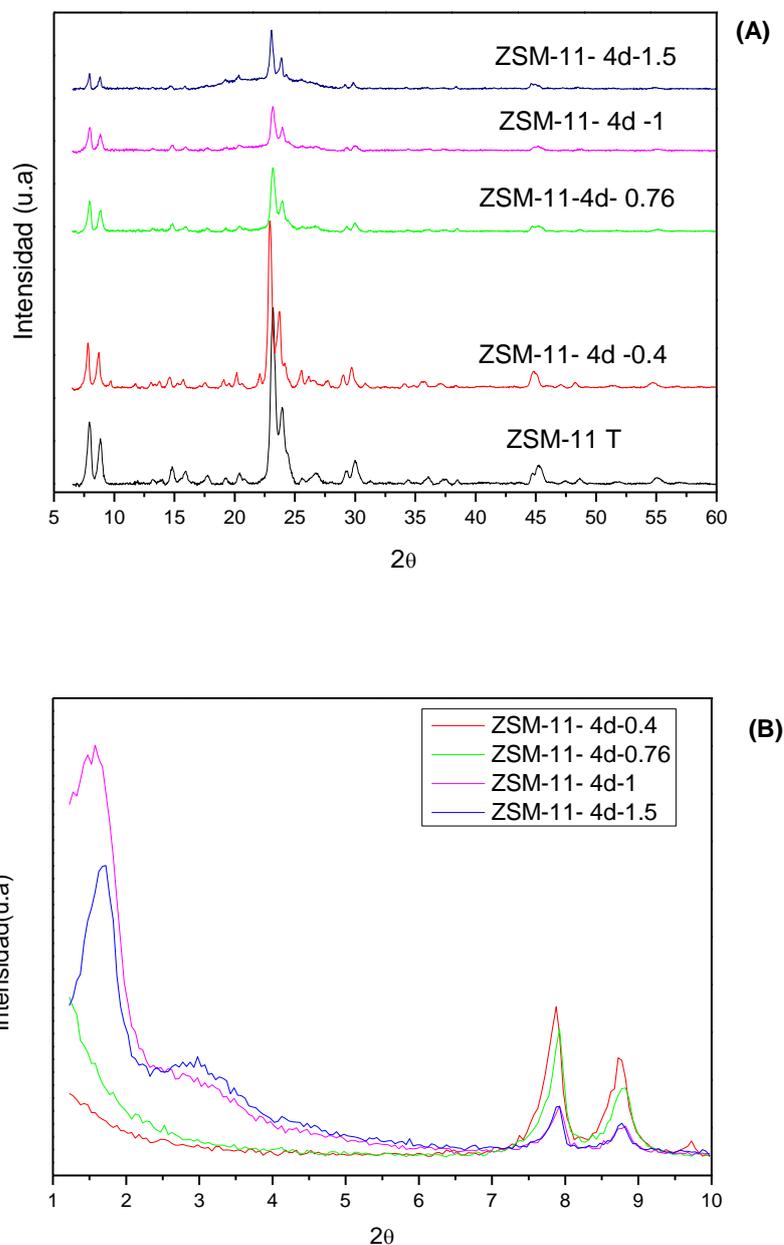


Figura 5.8. Patrones de difracción de rayos X: (A) Alto ángulo y (B) Bajo ángulo de las zeolitas meso-microporosas en función del contenido de CTAB.

El porcentaje de cristalinidad relativa determinados por DRX se obtuvo aplicando la fórmula:

$$\% \text{Cristalinidad} = \frac{\text{Área bajo pico zeolita X}}{\text{Área bajo pico zeolita patrón}} \quad \text{Eq. 5.1}$$

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Para ello se tomó como patrón de referencia la zeolita ZSM-11 tradicional sintetizada en un tiempo de cristalización de 14 días. Los picos de difracción de la zeolita ZSM-11 utilizados para calcular la cristalinidad relativa en cada una de las muestras fueron $2\theta = 7-9^\circ$ y $2\theta = 23-24^\circ$. En la Tabla 3 se detallan los resultados de cristalinidad relativa de cada uno de los materiales preparados en función del contenido de CTAB. Los porcentajes de cristalinidad relativa de las muestras disminuyen significativamente con el incremento del contenido de CTAB a partir de los 0.4 g. Es importante destacar que, las muestras ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5 obtuvieron un menor porcentaje de cristalinidad relativa en comparación con los otros materiales, indicativo de que sufrieron una mayor pérdida de cristalinidad en su estructura. Estos resultados confirman lo reportado por Ahmadpour y Taghizadeh (2016), quienes informaron que un alto contenido de surfactante catiónico en el gel de síntesis favorece la formación de una fase mesoporosa amorfa por sobre la microporosa, originando una cristalinidad relativa más baja en la estructura de la zeolita meso-microporosa.

Tabla 3. Cristalinidad relativa en función del contenido de surfactante en el gel de síntesis.

Muestras	Cristalinidad Relativa (%)
ZSM-11 T	100
ZSM-11-4d-0.4	100
ZSM-11-4d-0.76	69
ZSM-11-4d-1	30
ZSM-11-4d-1.5	32

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 correspondientes a las zeolitas ZSM-11 tradicional y las muestras preparadas con diferentes cantidades de CTAB se exponen en la Figura 5.9.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

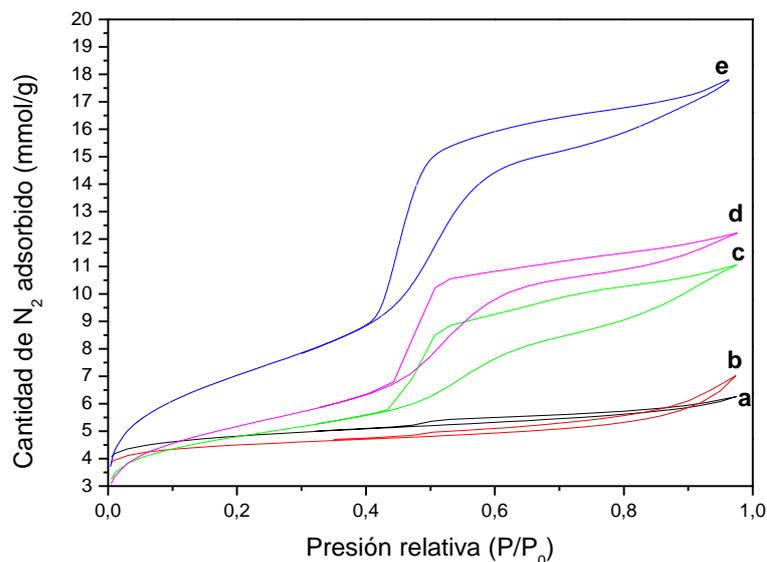


Figura 5.9. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 . a) ZSM-11 T, b) ZSM-11-4d - 0.4, c) ZSM-11-4d -0.76, d) ZSM-11-4d-1 y e) ZSM-11 -4d-1.5.

Cuando se incorporó el CTAB al gel de síntesis los materiales mostraron una combinación de isothermas tipo I y tipo IV, con la aparición de un bucle de histéresis a una presión relativa (P/P_0) superior a 0.44, lo que sugiere la existencia de porosidad secundaria en estas muestras. Como puede observarse, estos bucles de histéresis asociados con los materiales mesoporosos se hicieron más pronunciados cuando la cantidad de surfactante catiónico aumentó de 0.4 a 1.5 g. Las muestras ZSM-11-4d-0.76, ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5 exhibieron un bucle de histéresis de tipo H2, según la clasificación de IUPAC para P/P_0 en el rango 0.44 – 0.97 caracterizado por un amplio ciclo de histéresis. De acuerdo a lo reportado por Leofanti y col. (1998), este tipo de *loop* corresponde a materiales con poros de diferentes tamaños. En el caso de la muestra tratada con menor cantidad de CTAB (ZSM-11-4d-0.4) se pudo identificar un ciclo de histéresis tipo H4, característico de sólidos porosos que tienen poros estrechos en forma de rendijas con una distribución de tamaño uniforme.

La Figura 5.10 muestra las curvas de distribución de tamaño de poros de los materiales analizados en función del contenido de CTAB. En la misma se observa que la muestra ZSM-11-4d-0.4 presenta una distribución de tamaño muy similar a la de la zeolita ZSM-11 tradicional. Cuando el contenido de CTAB supera los 0.4 g, la distribución de tamaño de poro varía notoriamente observándose un pico agudo centrado alrededor de los 4 nm. Debe notarse que para la muestra ZSM-11-4d-0.76, el tamaño de poro es ligeramente mayor, alrededor de 4.6 nm. Este hecho confirma la existencia de porosidad secundaria, en el rango de mesoporosos, dentro

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

de la estructura. Para mayores contenidos de la plantilla mesoporosa se observa un aumento en la intensidad de las bandas y un estrechamiento del pico.

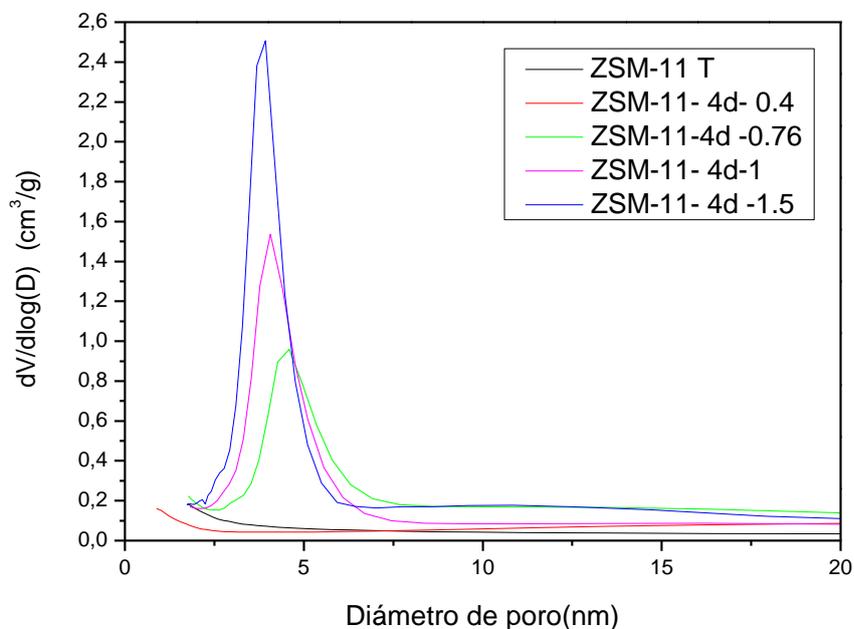


Figura 5.10. Distribución de tamaño de poros obtenido a partir del método de BJH en función del contenido de CTAB en el gel de síntesis.

Los parámetros texturales de cada uno de los materiales analizados se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras tratadas con diferentes cantidades de CTAB.

Muestras	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{Meso} (cm^3/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Micro}/V_{Total}
ZSM-11 T	282.9	85.2	0.129	0.066	0.195	0.661
ZSM-11-4d-0.4	264.3	72.0	0.147	0.096	0.243	0.604
ZSM-11-4d-0.76	320.1	212.9	0.073	0.310	0.383	0.190
ZSM-11-4d-1	370.1	300.8	0.047	0.376	0.423	0.111
ZSM-11-4d-1.5	539.3	457.2	0.044	0.579	0.623	0.071

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

De dichos resultados se evidencia que la generación de mesoporosidad debido a la incorporación de tensioactivo catiónico en la mezcla de síntesis tiene una contribución significativa en el área de superficie específica BET, superficie externa y en el volumen total de poro de las muestras. Sin embargo, esta ganancia de mesoporosidad se da a expensas de una pérdida de microporosidad debido a la formación de algunos mesoporos en lugar de microporos en la zeolita. Estos resultados son concordantes con el análisis de DRX y porcentaje de cristalinidad relativa, que mostró una reducción en las muestras con la cantidad creciente de CTAB. Por lo tanto, la formación de mesoporos en las zeolitas podría ajustarse controlando la cantidad de surfactante catiónico incorporado en el gel de síntesis.

En cuanto a la composición elemental de los materiales preparados, por medio de la técnica analítica de ICP se determinó que la relación Si/Al de las zeolitas sintetizadas ZSM-11-4d-0.76 y ZSM-11-4d-1 fue 18.12 y 18.69, respectivamente. Los valores obtenidos revelaron que la variación del contenido de CTAB en la síntesis no alteró la composición del aluminio y silicio en la estructura zeolítica.

En la Figura 5.11 se muestra la evolución de la morfología de las zeolitas sintetizadas en función del contenido de surfactante catiónico. Las imágenes de SEM muestran claramente que las morfologías de las zeolitas meso-microporosas (Figura 5.11 B–E) son diferentes a la de la ZSM-11 tradicional debido a la incorporación del CTAB en la síntesis. Por otra parte, a fines comparativos, se incorporó una micrografía correspondiente al material exclusivamente mesoporoso MCM-41 (Figura 5.11 F).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

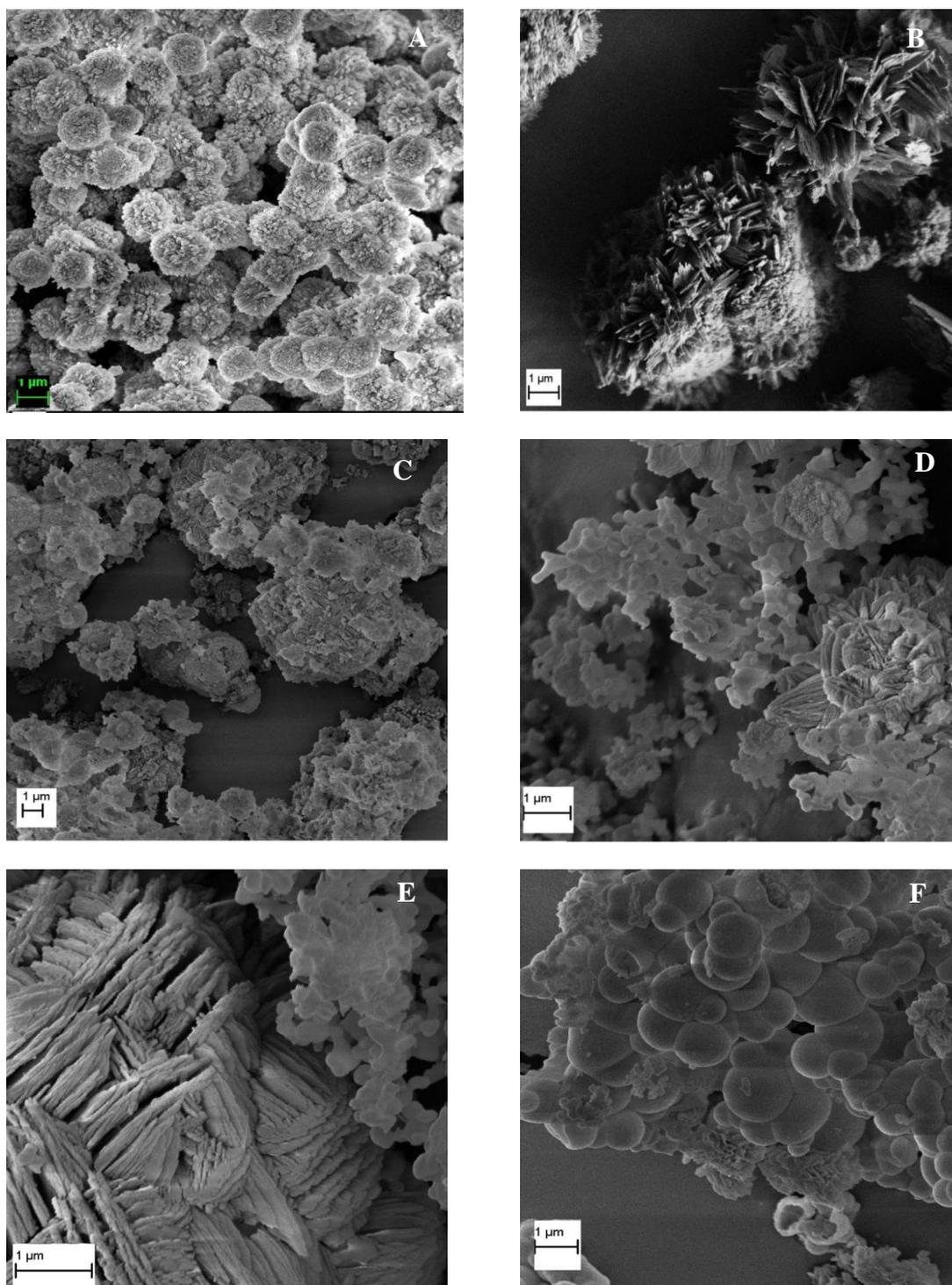


Figura 5.11. Imágenes SEM de las zeolitas sintetizadas. A) ZSM-11 Tradicional, B) ZSM-11-4d-0.4, C) ZSM-11-4d-0.76, D) ZSM-11-4d-1, E) ZSM-11-4d-1.5 y F) Al-MCM-41.

De las imágenes se puede observar que la morfología de los cristales cambia al variar la cantidad de esta plantilla. La zeolita ZSM-11 tradicional (Figura 5.11 A) exhibe cristales uniformes de tipo prismáticos, característicos de la estructura MEL. En el caso de las zeolitas

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

modificadas con CTAB, cuando se incrementó su contenido apareció una pequeña cantidad de material amorfo. Este fenómeno es particularmente notorio en las muestras ZSM-11-4d-1 y ZSM-11-4d-1.5 (Figura 5.11 D y E). Esta observación concuerda con el análisis de DRX a bajos ángulos donde se confirmó en ambas muestras la coexistencia de la estructura MEL y de una fase puramente mesoporosa, semejante a los materiales de la familia M41S. Por lo tanto, la adición excesiva del tensioactivo catiónico en la síntesis no favorece la deseada jerarquización de la zeolita.

Los diferentes estudios de caracterización revelaron que la cantidad de agente surfactante incorporado en el gel de síntesis tiene un impacto significativo en los parámetros texturales, en la morfología y en la cristalinidad de las zeolitas ZSM-11 meso-microporosas obtenidas.

La función del tensioactivo catiónico (CTAB) podría entenderse a partir de las interacciones termodinámicas que se producen entre las plantillas orgánicas (TBAOH y CTAB) y las especies inorgánicas, durante la cristalización hidrotermal. Las interacciones electrostáticas entre el catión TBA^+ y los aniones de aluminosilicatos son diferentes a las de las especies CTA^+ cargadas positivamente (Jiang et al., 2016).

De acuerdo a lo propuesto por Do y col. (2014), durante la síntesis hidrotermal y en presencia del hidróxido alcalino, las especies de aluminosilicato disueltas en la solución ($T-O^-$ y $T-OH$) se transforman en especies ADE-T-O mediante la reacción con los cationes hidratados (Na^+ , TBA^+ , CTA^+). Las mismas se agregan en forma posterior para formar las denominadas “partículas subcoloidales primarias”. Estas se densifican y generan un gel sobresaturado que da lugar a la formación de núcleos de zeolita.

A su vez, las especies $T-O^-$ cargadas negativamente que se ubican en la superficie de los núcleos son continuamente neutralizadas mediante ensamblajes con los cationes de la solución (Na^+ o micelas del surfactante). Este proceso es gobernado por fuerzas electrostáticas entre ambas especies de carga opuesta. Como resultado se obtiene la generación de mesoestructuras de bajo orden y la posterior cristalización de los subnanocristales de zeolitas en el gel sobresaturado conduce a la formación de zeolitas meso-microporosas (Do et al., 2014).

A elevadas concentraciones de CTAB, las superficies catiónicas hidrófilas de las micelas aumentan, dando como resultados interacciones electrostáticas más fuertes entre las micelas de CTAB y las especies $T-O^-$ cargadas negativamente (Jiang et al., 2016). Como resultado se obtienen zeolitas ZSM-11 con menor cristalinidad a causa de los altos niveles de mesoporosidad en su estructura.

El análisis termogravimétrico (ATG) y su derivada (DTG) de la muestra ZSM-11-4d-0.76, previa al tratamiento de desorción-calcinación para remoción del CTAB, se muestra en la

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.12. En la misma se observa que la pérdida de masa por debajo de los 200 °C (centrada a 97 °C) es un proceso endotérmico atribuido a la eliminación del agua adsorbida. Por su parte, la señal preponderante entre 300-550°C está relacionada con la descomposición térmica y la eliminación de las plantillas orgánicas (CTBA y TBAOH) retenidas en los poros.

A temperaturas superiores no se evidencia pérdida de masa en el material. Acorde a lo reportado en la literatura (Linares et al., 2018; Kleitz et al., 2001), durante la calcinación de la zeolita con CTAB el proceso de degradación comienza con la reacción de Hoffman alrededor de los 300 °C, donde se elimina el grupo principal trimetilamina del surfactante catiónico (CTAB). La oxidación de componentes orgánicos a dióxido de carbono y agua sucede a una temperatura menor a los 400°C y por último, los residuos de especies carbonosas son eliminados mediante una oxidación final por encima de los 400°C.

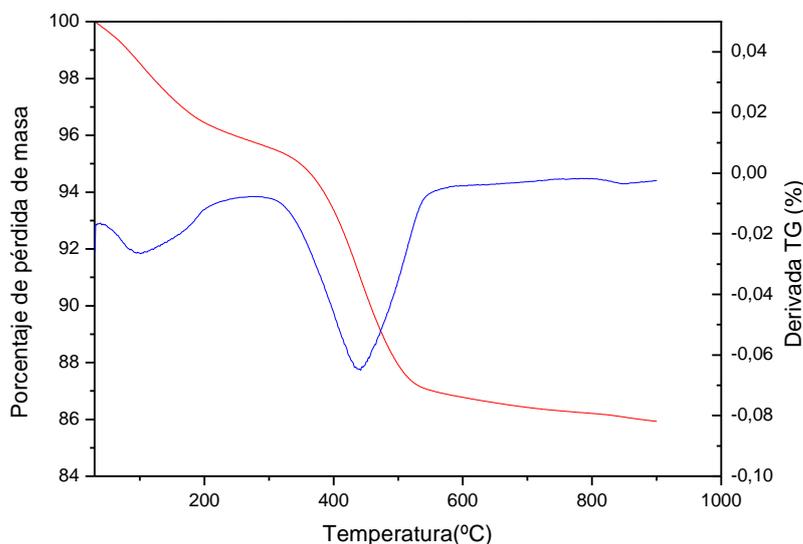


Figura 5.12. Curvas TG y DTG de la zeolita ZSM-11-4d-0.76 sin tratamiento térmico.

En base estos resultados es posible confirmar que los tratamientos térmicos a los que se someten los materiales luego de la síntesis (desorción en N_2 y posterior calcinación en atmósfera oxidante a 500°C durante 8 h) son efectivos para garantizar la completa eliminación del surfactante catiónico ocluido en el interior de los poros, dando lugar a la liberación de los mesoporos en las zeolitas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

5.2.3.4 Efecto de la adición de NaOH en la formación de zeolitas microporosas con porosidad secundaria

Para comprender el efecto del medio alcalino en la formación de zeolitas ZSM-11 meso-microporosas, se sintetizaron dos muestras mediante tratamiento hidrotérmal a 140°C durante 4 días manteniendo constante la cantidad de CTAB (0.76 g), pero usando diferentes cantidades de NaOH. Adicionalmente, se preparó la muestra ZSM-11-4d-0 sin la adición de la base seleccionada. Los materiales preparados se nombraron ZSM-11-4d -x, donde x representa la relación molar NaOH /CTAB ($x = 0; 5; 12.5$).

En la Figura 5.13 se presentan los patrones de DRX de la zeolita ZSM-11 tradicional y las meso- microporosas (ZSM-11- 4d -x) en donde se varió la concentración de NaOH en el gel de síntesis. Se puede observar que la muestra sintetizada sin la incorporación de la base muestra el patrón de un sólido amorfo, lo que sugiere que la zeolita ZSM-11 tratada con CTAB no podría cristalizar sin la presencia de NaOH. Los picos de difracción típicos de la estructura MEL ($2\theta = 7-9^\circ$ y $23-24^\circ$) se conservaron para la zeolita ZSM-11-4d-5, aunque con una disminución de las intensidades en la región de alto y bajo ángulo en comparación con los de la zeolita ZSM-11 tradicional.

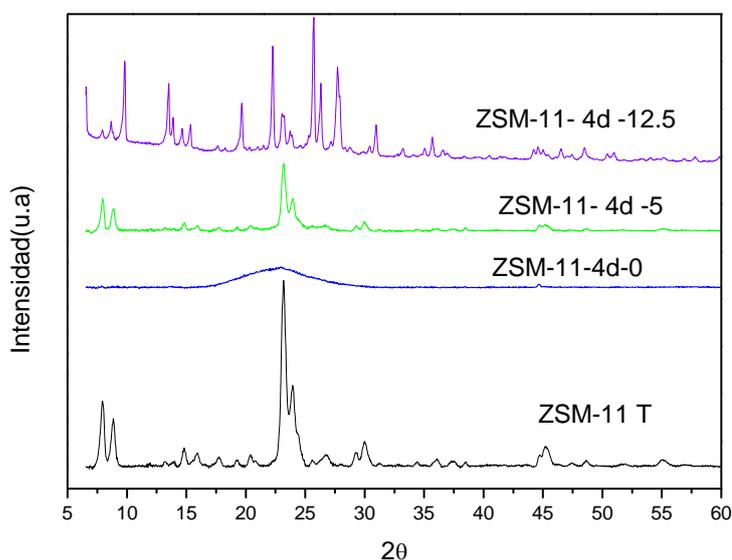


Figura 5.13. Efecto del contenido de NaOH en el gel de síntesis. Patrones de DRX de la zeolita ZSM-11 T y las muestras ZSM-11-4d-x.

Según lo propuesto por Do y col. (Do et al., 2014), los aluminosilicatos disueltos se condensan para formar un gel cuasi sólido debido a la incorporación de NaOH en la mezcla de

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

síntesis. Los iones del hidróxido de sodio (Na^+ y OH^-) catalizan la ruptura de los enlaces T-O-T dando lugar a la formación de grupos T-O $^-$, necesarios para el ensamblaje con las micelas de CTAB. Estas especies cargadas negativamente interactúan electrostáticamente con las micelas de surfactante cargadas positivamente y los núcleos de zeolita. A su vez, Jin y col. (Jin et al; 2014) encontraron que el NaOH, además de garantizar un medio alcalino, aporta iones sodio que compensan y colaboran en la formación de la estructura cristalina. De acuerdo a lo reportado por estos autores, la adición del NaOH en la síntesis tiene un rol importante en la cristalización de la zeolita, lo que puede explicar por qué la muestra ZSM-11-4d-0 no mostró la estructura y cristalinidad esperada.

Por otra parte, cuando la relación molar NaOH:CTAB fue de 12.5 se obtuvo la estructura de la Mordenita (MOR). Este resultado está de acuerdo con lo informado por Davis (Davis, 2015), quien reportó que las zeolitas son muy sensibles al contenido de sodio incorporado en la síntesis. Una pequeña variación en el contenido de esta especie da como resultado la formación de una fase cristalina diferente, por lo que su concentración es clave para controlar la cristalización de una fase particular de zeolita.

A su vez, Burton y Zones (2007) estudiaron el impacto de la concentración de hidróxido de sodio en las velocidades de cristalización de la zeolita. Los autores encontraron que a elevadas concentraciones de este hidróxido alcalino sería éste el que ejercería el efecto de ADE en detrimento de la acción del catión TBA $^+$.

El efecto de la incorporación del hidróxido de sodio también se estudió mediante isotermas de adsorción y desorción de N_2 y curvas de distribución de tamaño de poro, las cuales se presentan en la Figura 5.14. La isoterma del material ZSM-11-4d-5 (Figura 5.14 A) muestra una combinación tipo I y IV con un bucle de histéresis tipo H2. Este resultado confirma la existencia de microporos y mesoporos en la estructura.

La curva de distribución de tamaño de poros de BJH (Figura 5.14 B) de esta misma muestra es bastante diferente a la de la matriz tradicional. Como puede observarse, la zeolita sintetizada con una relación molar NaOH:CTBA igual a 5 tiene una amplia distribución de tamaño de poros comprendida entre 1.7 – 7.6 nm, centrado en 4.6 nm, lo que corrobora la presencia de mesoporos en este material.

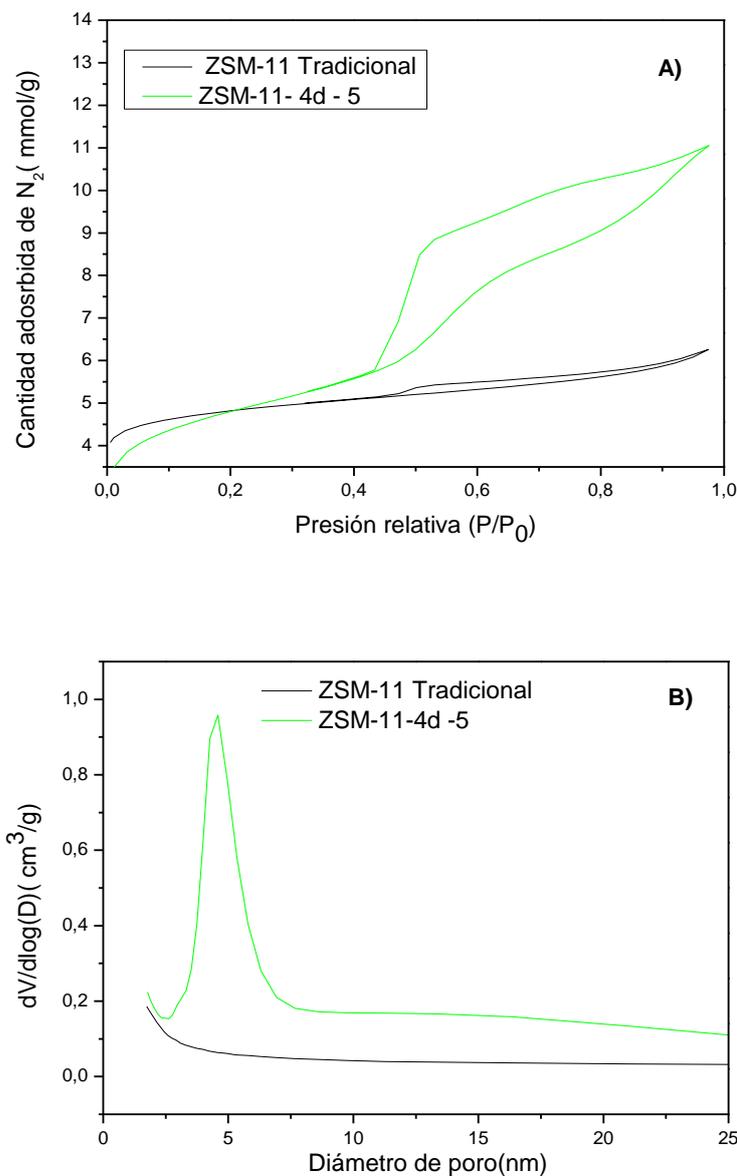
GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.14. Efecto del contenido de NaOH en el gel de síntesis A) Isothermas de adsorción y desorción de N₂, B) Curvas de distribución de tamaño de poros obtenidas a partir del método BJH.

En cuanto a los parámetros texturales, se encontró una notable diferencia de los valores obtenidos en la muestra ZSM-11-4d-5 al compararla con los de la zeolita ZSM-11 tradicional. Los valores de área superficial BET (345.7 m²/g) y superficie externa (180 m²/g) fueron superiores a los de la matriz tradicional (282.9 m²/g y 85. 2 m²/g, respectivamente). A su vez, el volumen total de poros (0.43 cm³/g), como el de mesoporos (0.33 cm³/g) aumentaron

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

significativamente, mientras que el volumen de microporos fue ligeramente inferior ($0.104 \text{ cm}^3/\text{g}$) que el obtenido en la ZSM-11 T ($0.129 \text{ cm}^3/\text{g}$).

En base a estos resultados se demostró que la incorporación de este álcali (NaOH) y su contenido, no sólo es fundamental para ajustar el pH en el gel de síntesis, sino para alcanzar la formación de la estructura MEL en las zeolitas ZSM-11 microporosas con porosidad adicional.

5.2.3.5 Evaluación del tipo de base empleada

Para investigar el efecto del tipo de base empleada en la síntesis de zeolitas ZSM-11 con porosidad adicional se prepararon cuatro muestras siguiendo el mismo procedimiento antes descrito, manteniendo constante la cantidad de CTAB (0.76 g), pero variando la base empleada: NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 . El proceso de cristalización fue el mismo para todas las muestras a 140°C durante 4 días. Los materiales se designaron según el tipo de base empleada como ZSM-11-NaOH, ZSM-11-KOH, ZSM-11- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ZSM-11- Na_2CO_3 respectivamente.

Los patrones de DRX de la zeolita ZSM-11 tradicional y las modificadas se exponen en la Figura 5.15. Se puede observar que la muestra preparada con hidróxido de calcio presenta claramente el difractograma de un material amorfo. Por el contrario, los patrones de las zeolitas ZSM-11-NaOH, ZSM-11-KOH y ZSM-11- Na_2CO_3 muestran los picos característicos asociados a una estructura típica de ZSM-11. No obstante, en el patrón de la muestra ZSM-11-KOH se pudo apreciar un ligero ensanchamiento en la base del pico entre $2\theta=23-24^\circ$.

Cuando se introduce aluminio en la red tetraédrica de SiO_4 , se generan cargas negativas que deben compensarse con especies positivas. En este sentido, los cationes juegan un papel importante en el equilibrio de carga en el marco de zeolita. Sin embargo, su participación no se limita a eso, puesto que los cationes son fundamentales para determinar la estructura zeolítica final (Dewaele et al., 1985).

Juan y col. (2007) encontraron que el calcio podría actuar como inhibidor de la síntesis de zeolitas, ya que podrían formarse silicatos de calcio, limitando su generación. Por este motivo se obtuvo un material amorfo en la síntesis de ZSM-11- $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Cuando se emplearon hidróxidos de sodio o potasio se alcanzaron las estructuras y la cristalinidad fue óptima. Los iones Na^+ y K^+ actúan como agentes directores de estructura, favoreciendo la interacción de las especies de aluminio, sílice y las moléculas de agua para obtener la estructura zeolítica (García et al., 2018).

Sin embargo, es posible observar que la muestra ZSM-11-NaOH tiene una cristalinidad relativamente más alta que la de zeolita preparada con hidróxido de potasio (ZSM-11-KOH).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Este hecho podría atribuirse a la mejor capacidad de los iones sodio que los de potasio para estabilizar los aniones de silicato, limitando la polimerización o reinsertión en la estructura de la zeolita (Groen et al., 2007).

Como se evidencia en la Figura 5.15, las intensidades de los picos de difracción de la muestra ZSM-11- Na_2CO_3 son aún más pequeños, especialmente en la región de gran ángulo $2\theta = 23\text{--}24^\circ$, que las de ZSM-11- NaOH y ZSM-11- KOH . Esta observación indica una reducción drástica de la cristalinidad en este material. Acorde a lo reportado por Visser (2018), los iones hidróxido actúan como catalizadores para el proceso de disolución del silicio. Por ende, su presencia favorece la formación de núcleos de zeolitas, resultando en un material más cristalino que el obtenido cuando se empleó carbonato de sodio (ZSM-11- Na_2CO_3) en la síntesis

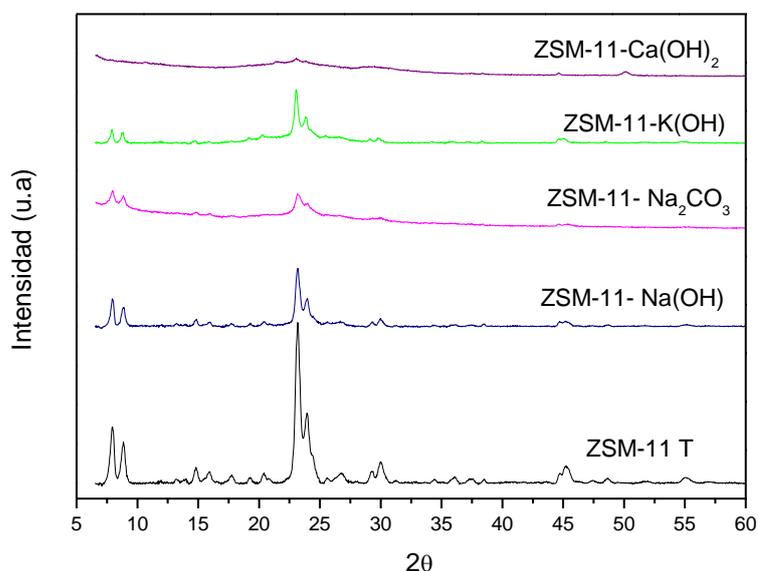


Figura 5.15. Patrones de difracción (DRX) de las zeolitas sintetizadas con diferentes bases.

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 , así como sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro de las zeolitas preparadas con diferentes bases se presentan en la Figura 5.16.

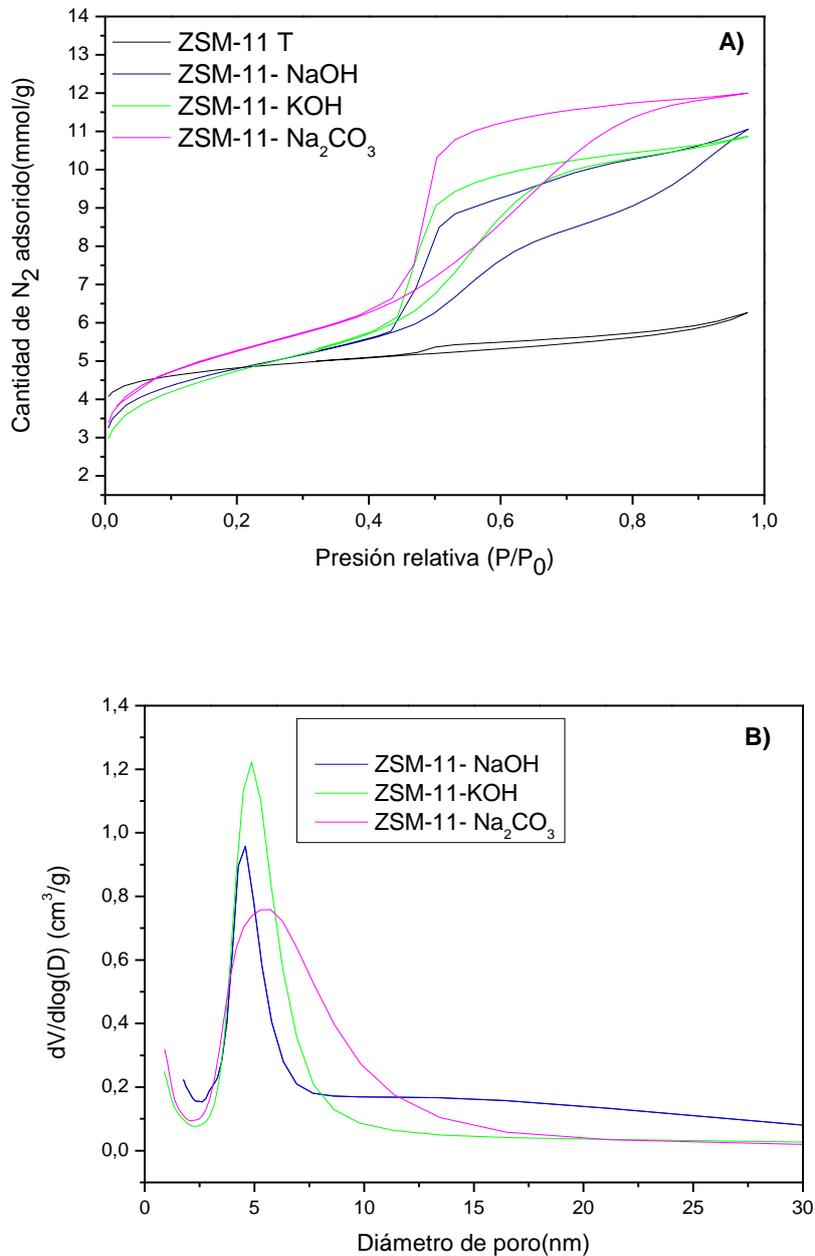
GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.16. A) Isothermas de adsorción y desorción de N₂ B) Curvas de distribución de tamaño de poros BJH de ZSM-11 T, ZSM-11-NaOH, ZSM-11-KOH y ZSM-11-Na₂CO₃.

Acorde a la clasificación de IUPAC, las zeolitas sintetizadas con diferentes bases presentan isoterma combinada tipo I y IV con un aumento significativo de la cantidad adsorbida a alta presión relativa. Los bucles de histéresis en $P/P_0 > 0.44$ están presentes en todas las muestras y son de tipo H2, lo que confirma la formación de porosidad secundaria en estos materiales. A su vez, se evidencia claramente que los bucles de histéresis presentan variación en

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

las zeolitas preparadas con diferentes bases. En el caso de la muestra tratada con carbonato de sodio (ZSM-11-Na₂CO₃) el bucle de histéresis es más pronunciado y con una meseta a presión relativa (P/P₀) elevada en comparación con el de los otros materiales.

Como se muestra en la Figura 5.16 B, las zeolitas ZSM-11-NaOH y ZSM-11-KOH presentan curvas de distribución de tamaño de poro similares en comparación con ZSM-11-Na₂CO₃. Se pudo apreciar que la curva de distribución de tamaño de poros de la muestra modificada con NaOH es más estrecha que la de la muestra ZSM-11-KOH, con un pico agudo centrado alrededor de 4.6 nm, mientras que en el caso de ZSM-11-KOH se observa un pico alrededor de 4.9 nm. Por el contrario, la zeolita ZSM-11-Na₂CO₃ muestra una distribución de tamaño más ancha, en el rango de 1.5 – 12 nm con un máximo centrado alrededor de 5.3 nm.

Los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de estos materiales se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades texturales de la zeolita ZSM-11 tradicional y las muestras modificadas en función del tipo de base empleada.

Muestras	S _{BET}	S _{EXT}	V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Total}
	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)
ZSM-11 T	282.9	85.2	0.129	0.066	0.195
ZSM-11-NaOH	320.1	212.9	0.073	0.310	0.383
ZSM-11-KOH	323.8	253.2	0.050	0.322	0.372
ZSM-11-Na ₂ CO ₃	363.5	264.3	0.066	0.351	0.417

A partir de dichos resultados es posible observar que las muestras modificadas con hidróxido tienen propiedades texturales similares. Sin embargo, la superficie externa y el volumen de mesoporos de la muestra ZSM-11-KOH es ligeramente mayor que el de ZSM-11-NaOH, mientras que el volumen de microporos de ZSM-11-KOH es más pequeño que el obtenido en la zeolita ZSM-11-NaOH. Como propusieron Wijnen y col. (Wijnen et al., 1990), la disolución de la sílice puede ser mejorada mediante el uso de cationes como agentes directores de estructura en lugar de tetraalquilamonio. En este sentido, los autores probaron que los iones K⁺ tienen mayor velocidad de disolución de la sílice que el catión Na⁺. La disolución de la sílice es crucial, puesto que la nucleación está impulsada por la sobresaturación de especies de silicato en la solución, que se van a ensamblar con el catión CTA⁺ (Meng et al., 2017). Por lo tanto, se favorece la formación de mesoporos.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

En el caso de la muestra tratada con Na_2CO_3 las propiedades texturales presentan valores superiores a los de los materiales modificados con hidróxido. Esta observación está de acuerdo con el análisis previo de cristalinidad (Figura 5.15), donde los iones hidróxido mostraron un mejor comportamiento para la formación de zeolitas meso-microporosas, mientras que en el caso del carbonato de sodio se obtuvo un material menos cristalino, pero con mayor generación de mesoporos en su estructura.

La morfología de las zeolitas preparadas con diferentes álcalis se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 5.17 se muestran las imágenes de SEM de estos materiales. Cabe mencionar que se añadió una micrografía del material mesoporoso MCM-41 para comparar morfologías.

En las micrografías puede verse claramente la morfología bien definida en la zeolita ZSM-11 tradicional. En cambio, en las zeolitas meso-microporosas (Figura 5.17 B-D) se evidencia que la morfología de sus cristales se ve modificada con el tipo de álcali empleado en la síntesis. Para el caso de las zeolitas tratadas con hidróxido de sodio y potasio, se observa la presencia de cristales y material amorfo, más notable para la muestra ZSM-11-KOH, lo cual se condice con el análisis previo de rayos X (Figura 5.15) y con los valores de parámetros texturales obtenidos para este material (Tabla 5).

Por su parte, la muestra preparada con carbonato de sodio (Figura 5.17 D) posee una morfología semejante a la de los materiales mesoporosos de la familia M41S (Figura 5.17 E). Esta observación es consistente con la reducción drástica de cristalinidad en su estructura y con los altos valores obtenidos de área específica BET ($363.5 \text{ m}^2/\text{g}$), superficie externa ($264.3 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de mesoporos ($0.351 \text{ cm}^3/\text{g}$), respectivamente en comparación con el de los otros materiales.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

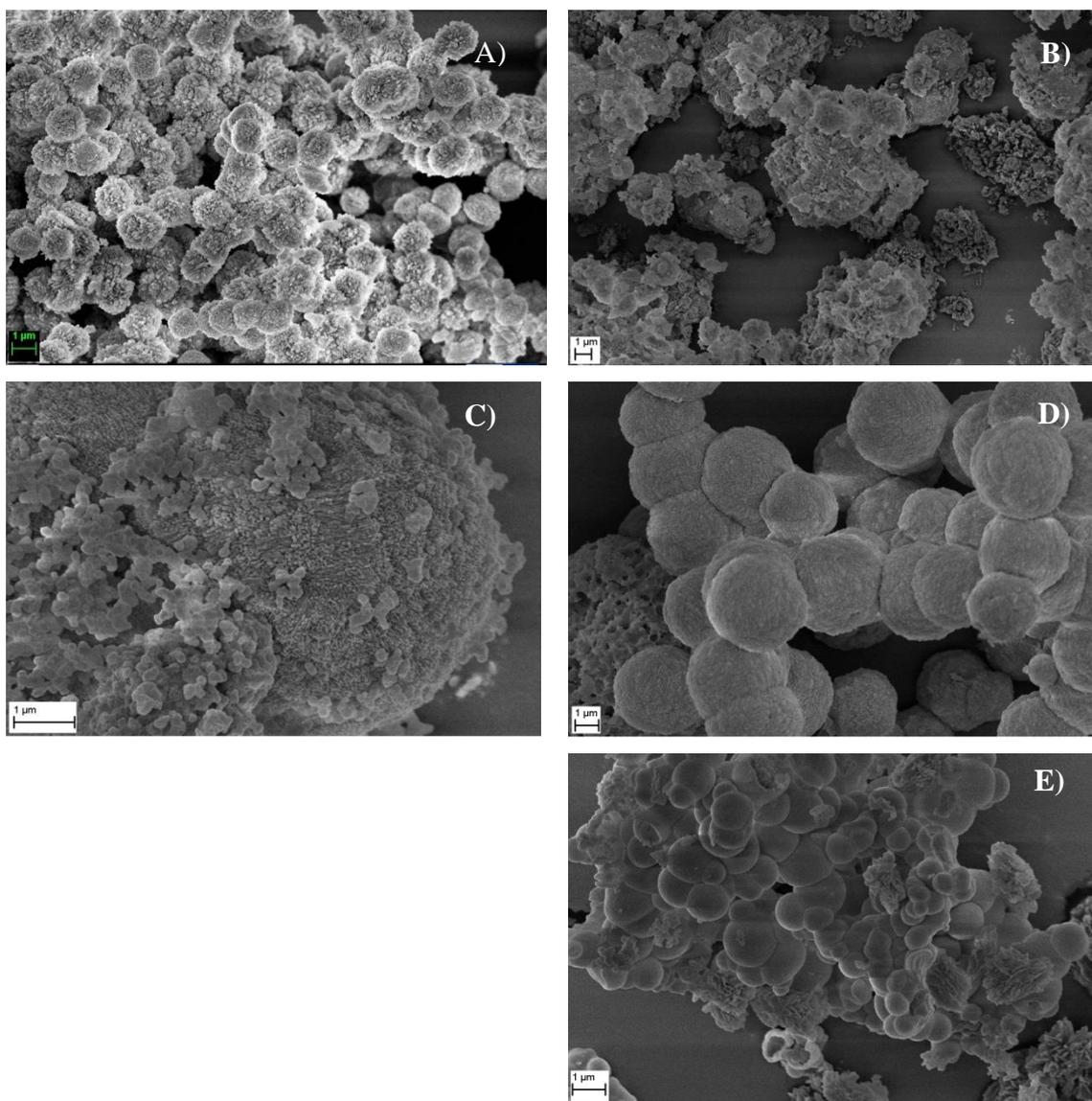


Figura 5.17. Imágenes SEM de las zeolitas A) ZSM-11 Tradicional, B) ZSM-11-NaOH, C) ZSM-11-KOH, D) ZSM-11- Na_2CO_3 y E) Al-MCM-41.

Los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones (DRX, Isotermas de adsorción y desorción de N_2 y SEM) realizadas a las muestras preparadas, determinaron una clara influencia del tipo de álcali empleado en la formación de la estructura, cristalinidad, propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas meso-microporosas sintetizadas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

5.2.3.6 Estudio de la estabilidad térmica de las zeolitas meso-microporosas preparadas con CTAB.

Dado que las zeolitas son conocidas mundialmente como materiales altamente estables hidrotérmicamente, su uso como catalizadores en procesos bajo condiciones de temperatura extrema es masivo. En este sentido y considerando que la generación de mesoporos podría afectar esta propiedad, se seleccionó la zeolita ZSM-11-4d-0.76 y se le efectuó un tratamiento térmico a 900°C durante 2 h. En la Figura 5.18 se presentan los resultados obtenidos de DRX para la muestra ZSM-11-4d-0.76 calcinada a 500 y 900 °C.

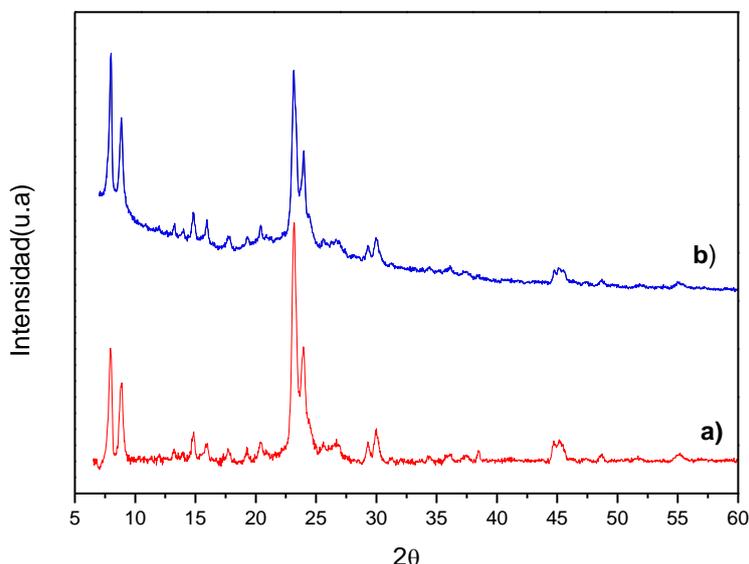


Figura 5.18. Diffractogramas de rayos X de la zeolita ZSM-11-4d-0.76 tratada térmicamente a: a) 500 °C y b) 900 °C.

Como se evidencia en la Figura 5.18, todas las señales propias de la estructura MEL están presentes en ambos patrones con altos niveles de cristalinidad. Este resultado demuestra que la muestra tratada térmicamente a 900 °C conserva la estructura cristalina, por lo que se confirma la gran estabilidad térmica que poseen las zeolitas modificadas con CTAB.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

5.2.3.7 Evaluación de la acidez

Para evaluar la acidez de los materiales sintetizados con CTAB y el efecto de los tratamientos empleados se evaluó la zeolita microporosa tradicional en su forma protónica (H-ZSM-11 T) y la meso- microporosa determinada como óptima en función de sus características (H-ZSM-11-4d-0.76) por espectroscopía FTIR. Para ello, inicialmente se procedió a la purga en alto vacío a 400 °C de las pastillas autosoportadas de ambos materiales y posteriormente se adsorbió piridina a T ambiente. Por último, las muestras se desorbieron al vacío a 400 °C y se tomaron los espectros correspondientes.

La adsorción de piridina sobre materiales ácidos es una técnica común para caracterizar la naturaleza de los sitios ácidos y su fuerza mediante espectroscopia FTIR. La técnica se basa en la observación de las perturbaciones vibratorias que sufren cuando este tipo de moléculas sonda se adsorben en ellas. Las concentraciones de los sitios ácidos de Bronsted (B) y Lewis (L) ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) se determinaron mediante la intensidad de las bandas de absorción de 1545 y 1455 cm^{-1} , respectivamente. La cuantificación se realizó utilizando los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados (Emeis, 1993).

En la Tabla 6 se expone la cuantificación de sitios ácidos y la relación entre ambos (sitios ácidos de Lewis/sitios ácidos de Bronsted) para cada una de las muestras preparadas. Los resultados encontrados no manifiestan diferencias significativas en cuanto a los sitios ácidos de Bronsted de ambos materiales. Sin embargo, en el caso de los sitios ácidos de Lewis, la muestra meso-microporosa mostró una concentración considerablemente superior (62 $\mu\text{mol/g}$) en comparación con la zeolita tradicional (5.2 $\mu\text{mol/g}$). Este importante incremento de sitios ácidos de Lewis en la zeolita preparada con CTAB, podría estar relacionado con la formación de mesoporos adicionales en su estructura y a la elevada superficie externa (212.9 m^2/g) del material. De acuerdo a lo propuesto por Serrano y Pizarro (2013), cuando se generan mesoporos adicionales en las zeolitas, una alta población de grupos silanoles (Si-OH) cubre la superficie de mesoporo (superficie externa) y los átomos de aluminio tienden a generar sitios ácidos de Lewis. Por lo tanto, estos nuevos sitios son más accesibles y el contacto con moléculas más voluminosas es más sencillo. Estos resultados evidencian que la mayor superficie externa no sólo proporciona un mejor acceso de las moléculas voluminosas a los sitios activos, sino que también ofrece nuevos sitios ácidos.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Tabla 6. Sitios ácidos de la zeolita ZSM-11 tradicional y la meso-microporosa sintetizada con CTAB.

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	L/B
H- ZSM-11 T	5.2	60.9	0.085
H-ZSM-11-4d-0.76	62	56.2	1.103

* $\mu\text{mol/g}$ de material

5.3 SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE ZEOLITAS ZSM-5 CON POROSIDAD ADICIONAL

En esta sección se presentan los resultados alcanzados para el caso de las zeolitas ZSM-5 microporosas con porosidad adicional mediante tratamiento hidrotérmico utilizando CTAB como plantilla mesoporosa en medio básico. Para esta síntesis se investigó el efecto del contenido de agua y el tiempo de cristalización sobre la cristalinidad, propiedades texturales y morfológicas de los materiales obtenidos.

5.3.1 Preparación de zeolitas ZSM-5 meso-microporosas

Para la síntesis de estas zeolitas se consideró el procedimiento reportado por Jin y col. (Jin et al., 2014) sobre los cuales se efectuaron algunas modificaciones. El protocolo de síntesis hidrotérmica empleado consistió en mezclar NaAlO_2 (STREM CHEMICAL) como fuente de aluminio, tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como fuente de silicio, hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 20%, Fluka) como agente director de estructura en agua destilada. Se trabajó bajo agitación magnética vigorosa a 80°C durante 180 min para obtener un gel espeso claro y evaporar el etanol producido de la hidrólisis del TEOS (Chen et al., 2014). La composición molar de la mezcla resultante fue $1\text{SiO}_2:0.05\text{NaAlO}_2$.

Posteriormente, el gel espeso se añadió a una solución acuosa del surfactante catiónico (CTAB, $\geq 98\%$, Sigma) e hidróxido de sodio (NaOH, pro análisis, Cicarelli) y se mantuvo con agitación magnética durante 2 h a temperatura ambiente (25°C). Cabe mencionar que el contenido de CTAB incorporado en el gel de síntesis fue 0.76 g y la relación molar NaOH/CTAB igual a 5, ya que con estas condiciones se aseguraron las mejores propiedades

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

texturales conservando la cristalinidad de la estructura MEL en las zeolitas ZSM-11 meso-microporosas sintetizadas.

Para el proceso de cristalización, la mezcla se transfirió a un reactor de tipo autoclave de acero inoxidable recubierto con camisa de teflón bajo presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140 °C a diferentes tiempos (8, 4 y 2 días).

Luego, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y los productos sólidos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro; secados en estufa a 110 °C toda una noche; desorbidos con flujo de nitrógeno de 20 ml/ min a una rampa de calentamiento de 20°C/min hasta 500°C y finalmente calcinados en mufla a la misma temperatura por 8 horas en aire estático para eliminar el surfactante catiónico (CTAB) y el agente director de estructura ocluidos en la estructura zeolítica.

Por otra parte, se preparó ZSM-5 tradicional (ZSM-5 T) siguiendo el mismo protocolo detallado en la sección 4.3.2 del Capítulo 4, para poder compararla con las zeolitas con porosidad secundaria sintetizadas.

5.3.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos

Las zeolitas ZSM-5 sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (DRX); isotermas de adsorción y desorción de N₂ para determinar parámetros texturales tales como volumen de poro (a P/P₀= 0.974) y microporo (método t-plot), distribución de tamaño de poro (método BJH), área superficial (método BET) y superficie externa (método t-plot) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los equipos utilizados así como las condiciones operativas para la caracterización de los materiales preparados fueron descritos en el Capítulo 3.

5.3.3 Resultados y Discusión

5.3.3.1 Efecto del contenido de agua en la formación de la estructura zeolítica

Como es bien sabido, la formación de los cristales de zeolita depende de la sobresaturación de las especies de silicato en la solución. Por lo tanto, para estudiar el efecto del contenido de agua en la formación de zeolitas ZSM-5 meso-microporosas, se prepararon dos

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

muestras siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 5.3.1, pero modificando la cantidad de agua destilada agregada en la síntesis ($x = 67$ y 20 ml) en un periodo de cristalización de 8 días. Las zeolitas preparadas se designaron como ZSM-5-x-y donde x indica la cantidad de agua incorporada (ml) e y el tiempo de cristalización (en días).

En la Figura 5.19 se presentan los patrones de difracción de rayos X de ambas muestras preparadas en función del contenido de agua. En el difractograma de la muestra ZSM-5-67-8d se puede visualizar la presencia de las señales características de las zeolitas con estructura MFI, aunque con una disminución significativa en las intensidades y un evidente ensanchamiento de la base de los picos en la región 2θ entre $23-24^\circ$. Estas observaciones indican que hay una mayor pérdida de cristalinidad en su estructura debido a la formación de material amorfo. Este resultado revela que dicha cantidad de agua agregada en la síntesis fue excesiva para lograr la formación de la estructura cristalina en las zeolitas ZSM-5 preparadas con CTAB.

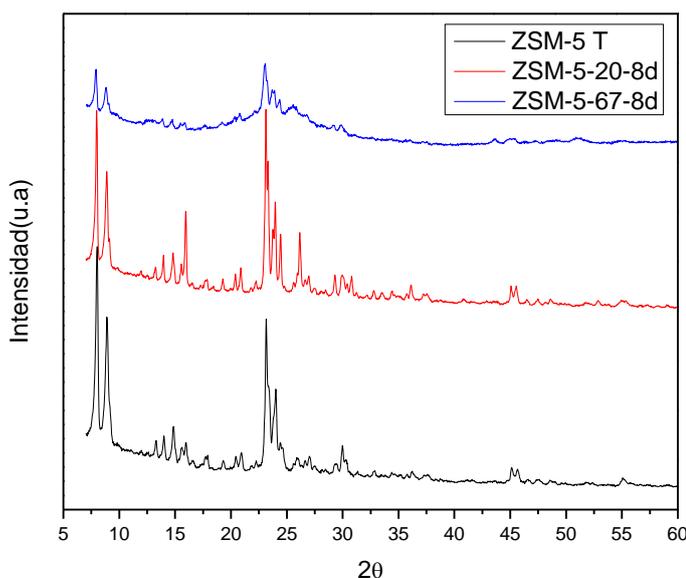


Figura 5.19. Patrones de DRX de las zeolitas en función del contenido de agua en la síntesis de las mismas.

Por su parte, la muestra sintetizada con menor contenido de agua posee estructura cristalina, ya que exhibe todos los picos de difracción característicos bien definidos e intensos asociados a las zeolitas con topología tipo ZSM-5 ($2\theta = 7 - 9^\circ$ y $23-24^\circ$), sin la aparición de fase amorfa. Mousavi y col. (Mousavi et al., 2013) estudiaron el efecto de diferentes parámetros en la síntesis hidrotérmica de las zeolitas, entre ellos el contenido de agua. Los autores informaron que un elevado contenido de agua en el gel de síntesis provoca una sobresaturación y, por lo

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

tanto, el proceso de nucleación y crecimiento cristalino se ve desfavorecido. De esta manera la cristalización se detiene, tal como se encontró para el caso de ZSM-5-67-8d.

En base a estos resultados es posible determinar que 20 ml de agua son los indicados para garantizar un alto grado de cristalinidad dentro de la estructura MFI con porosidad adicional.

5.3.3.2 Efecto del tiempo de cristalización en la síntesis de zeolitas ZSM-5 meso-microporosas

Para estudiar la influencia del tiempo de cristalización en la cristalinidad, propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas ZSM-5 meso-microporosas se sintetizaron tres muestras bajo las mismas condiciones detalladas en la sección 5.3.1, a diferentes tiempos de cristalización (8, 4 y 2 días). Los materiales sintetizados se designaron como ZSM-5-x-y donde *x* indica el contenido de surfactante catiónico (CTAB) agregado en el gel de síntesis e *y* el tiempo de cristalización (en días).

La Figura 5.20 presenta los difractogramas de rayos X de la zeolita microporosa (ZSM-5 T) y las meso-microporosas en función del tiempo de cristalización. Por un desperfecto técnico en el equipo de DRX habitual no resuelto, se evaluó a ZSM-5-0.76-2d en un equipo Philips PW1800/10 provisto de un tubo con ánodo de Cu K α cuya longitud de onda λ es de 1,5406Å, paso 0.04 y un tiempo de conteo de 1 s por paso, en el rango de ángulos 2θ de 5 a 60°. Por este motivo, el patrón de difracción de esta muestra se presenta individualmente.

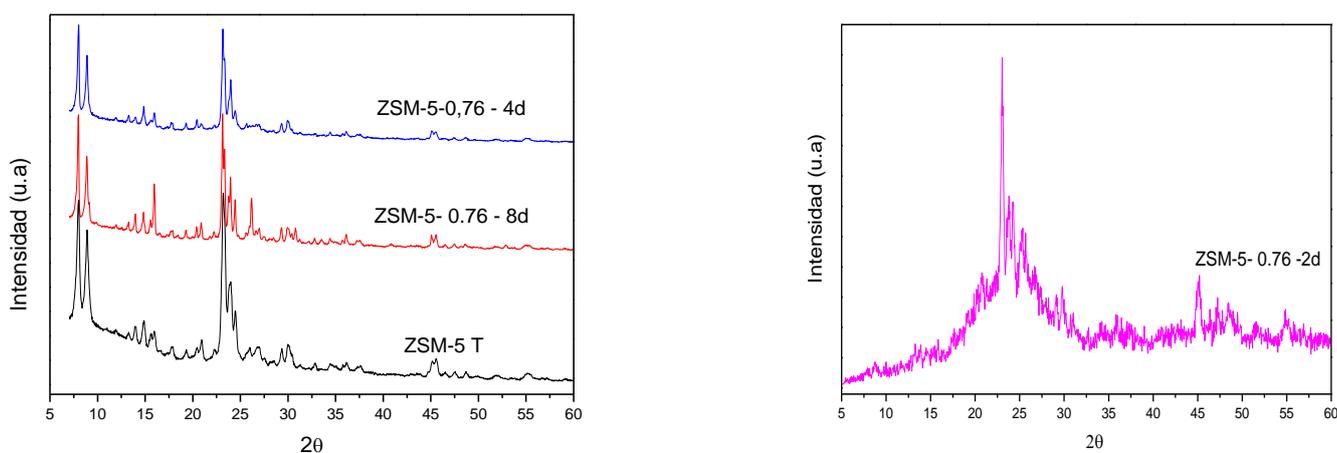


Figura 5.20. Patrones de DRX de la zeolita ZSM-5 T y las muestras preparadas a diferentes periodos de tratamiento hidrotérmal.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Los difractogramas confirman una elevada cristalinidad en las muestras sintetizadas en 8 y 4 días, puesto que exhiben los picos de difracción característicos de la zeolita con tipología ZSM-5 ($2\theta = 7$ y 9° y 23 y 24°) bien resueltos, sin la presencia de fase amorfa. En el caso de la muestra obtenida en un corto tiempo de cristalización (ZSM-5-0.76-2d) es posible distinguir algunas de las señales características en la región de gran ángulo entre 23 - 24° con notable ensanchamiento de la base del pico, lo que demuestra que en este material hay más fase amorfa que cristalina. En base a esta observación se corrobora que 2 días de cristalización no fue suficiente para lograr la formación de la estructura cristalina en estos materiales.

A partir del análisis de DRX se considera 4 días de cristalización como un tiempo adecuado a los fines de obtener zeolitas ZSM-5 meso-microporosas con elevada cristalinidad en su estructura.

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 de las zeolitas ZSM-5 tradicional y las sintetizadas con CTAB a diferentes tiempos de cristalización se muestran en la Figura 5.21.

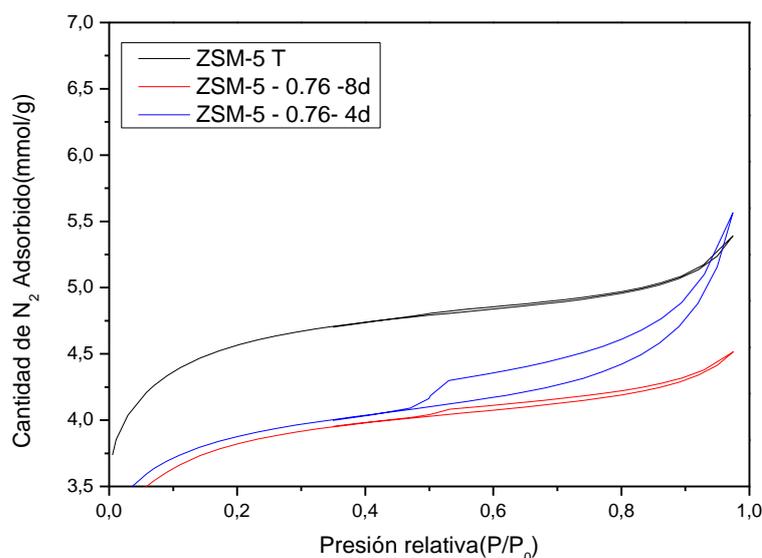


Figura 5.21. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 . Efecto del tiempo de cristalización en las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con CTAB.

Los resultados del análisis de isotermas de adsorción y desorción de N_2 medidas a $-196^\circ C$ (Figura 5.21) determinaron que la muestra ZSM-5-0.76-8d presenta una isoterma Tipo I, típica de materiales microporosos, al igual que la matriz tradicional. En cambio, la muestra ZSM-5-0.76-4d exhibió isoterma combinada tipo I y IV con un bucle de histéresis pronunciado

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

a una presión relativa $P/P_0 = 0.47-0.97$. Estas observaciones indican la presencia de mesoporos y microporos en la estructura.

A su vez, no se observaron variaciones en la curva de distribución de tamaños de poros entre la muestra ZSM-5-0.76-8d y la zeolita ZSM-5 tradicional, concordante con el tipo de isoterma que presenta este material. En el caso de la zeolita con 4 días de cristalización (ZSM-5-0.76-4d) se pudo apreciar una distribución de tamaño de poros más amplia.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados a diferentes tiempos de cristalización se resumen en la Tabla 7. En el caso de la muestra ZSM-5-0.76-8d se observa que todos los valores obtenidos de parámetros texturales fueron similares a los de la matriz tradicional, indicando que la generación de mesoporosidad no resultó efectiva en este material.

Tabla 7. Parámetros texturales de los materiales sintetizados acorde al periodo de cristalización

Muestras	S_{BET}	S_{EXT}	V_{Micro}	V_{Meso}	V_{Total}
	(m^2/g)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)
ZSM-5 T	266	83	0.121	0.066	0.187
ZSM-5-0.76-8d	224	76	0.098	0.058	0.156
ZSM-5-0.76-4d	319	93	0.089	0.117	0.206

Para el caso del material con 4 días de cristalización (ZSM-5-0.76-4d) los valores de área superficial BET y superficie externa obtenidos fueron superiores a los del material microporoso tradicional. A su vez, se destaca el aumento del 70% en el volumen de mesoporos de este material con respecto a ZSM-5 T.

En la Figura 5.22 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las zeolitas ZSM-5 T y ZSM-5-0.76-4d. En ambas micrografías pueden apreciarse con claridad los cristales hexagonales propios de la morfología MFI. Es interesante destacar que en la muestra preparada con CTAB se puede observar una agregación de cristales hexagonales de diferentes tamaños, aún con cristales más pequeños que los de ZSM-5 T.

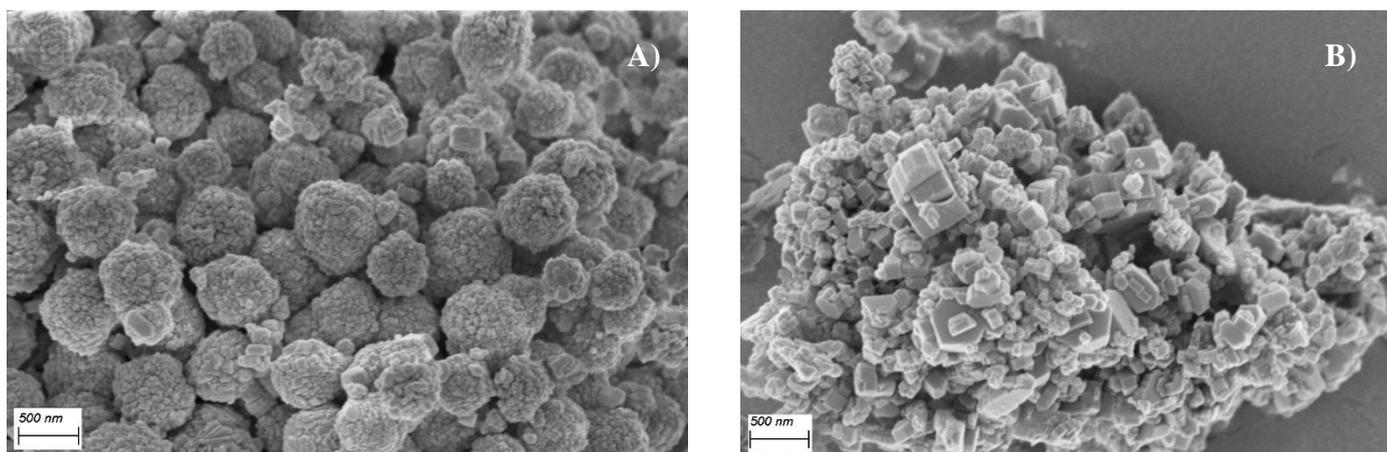
GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.22. Micrografías de SEM de las zeolitas. A) ZSM-5 Tradicional, B) ZSM-5-0.76-4d.

En base a los resultados obtenidos de los diferentes estudios de caracterización realizados sobre este grupo de materiales con tipología MFI se encontró que es factible sintetizar zeolitas ZSM-5 con CTAB en un corto tiempo de cristalización (4 días) con altos niveles de cristalinidad en su estructura. A partir las propiedades texturales presentadas en la Tabla 7 se confirmó la generación de mesoporos en la estructura ZSM-5 empleando CTAB como surfactante catiónico.

5.4. MODIFICACIÓN POR INCORPORACIÓN DE CATIONES METÁLICOS

Luego de la síntesis hidrotermal detallada en las secciones anteriores se procedió a un intercambio de los sólidos con NH_4Cl . Por este procedimiento se buscó el reemplazo de los cationes Na^+ , de compensación de carga estructural, por los NH_4^+ , los cuales son más lábiles y su intercambio con especies de interés es más sencillo. A estos materiales se los denominó NH_4 -zeolitas. En forma posterior las zeolitas en forma amonio fueron modificadas mediante la incorporación de especies catiónicas metálicas, haciéndolas más activas y selectivas para realizar el estudio de su actividad catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

Para este estudio se seleccionó a la zeolita ZSM-11 preparada con 0.76 g de CTAB e NaOH en un periodo de cristalización de 4 días, nombrada como ZSM-11-4d-0.76, ya que este material presentó las mejores características en cuanto a mesoporosidad, preservando la microporosidad intrínseca y la cristalinidad de las matrices con estructura MEL.

La incorporación de cationes metálicos sobre las matrices puede realizarse por diversas técnicas. Entre ellas, la impregnación por vía húmeda a partir de las sales correspondientes al

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB EN MEDIO BÁSICO

cación que se desea depositar. De este modo se consigue la incorporación del metal como contraión y la deposición de partículas metálicas de pequeño tamaño y estructura uniforme en el soporte, lo cual genera un alto número de centros activos.

El elemento seleccionado para este estudio fue el zirconio (Zr), metal de transición, puesto que sus ventajas son ampliamente reportadas en la literatura para reacciones con derivados biomásicos (Hou et al., 2018; Hernando et al., 2018; Li et al., 2017). La incorporación de este metal a la zeolita en su forma NH_4 se realizó mediante el método de impregnación por vía húmeda a partir de una solución acuosa de la sal precursora, cloruro de zirconio octahidratado ($\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich).

5.4.1 Incorporación de zirconio por impregnación húmeda

Las zeolitas ZSM-T y ZSM-11-4d-0.76 en su forma amonio se colocaron en contacto con una solución acuosa de $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, con la cantidad del metal que se deseaba depositar (3 % p/p Zr), y se la mantuvo a 80 °C en evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad, para permitir una distribución más homogénea. Posteriormente, los sólidos se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h. Finalmente, la forma metal-zeolita fue tratada térmicamente en corriente de N_2 (20 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C (rampa 20 °C/min), seguido de una calcinación estática a la misma temperatura durante 8 h. Los tratamientos térmicos permiten la activación del metal en la zeolita, y se eliminan los restos de sales precursoras que pudieran haber quedado ocluyendo los poros de las mismas. Las zeolitas impregnadas se nombraron como Zr-ZSM-11T y Zr-ZSM-11-4d-0.76.

5.4.2 Caracterización y Resultados de los materiales modificados

La estructura cristalina de las zeolitas modificadas por la incorporación de zirconio fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 5.23 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas ZSM-11 T y ZSM-11-4d-0.76 modificadas mediante la incorporación de Zr.

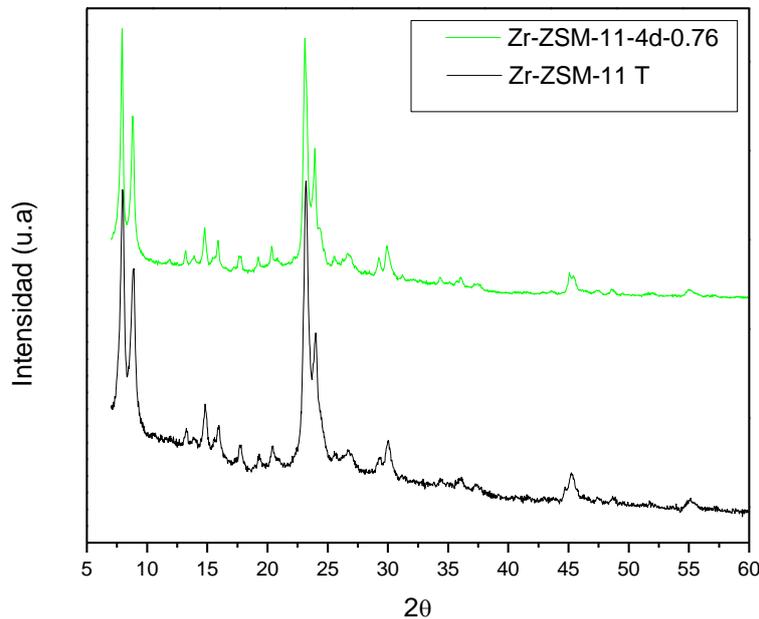
GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Figura 5.23. Patrones de difracción de DRX de las zeolitas ZSM-11 T y ZSM-11-4d-0.76 modificadas con Zirconio.

Como puede verse en ambos difractogramas, las zeolitas ZSM-11 tradicional y la sintetizada con CTAB modificadas por la incorporación de Zr mostraron la presencia de una estructura zeolítica de tipo MEL, altamente cristalina, con los picos de difracción característicos bien definidos e intensos. Estos resultados de DRX demostraron que la estructura MEL no fue afectada por la incorporación de zirconio mediante impregnación vía húmeda.

Por esta técnica no fue posible detectar la presencia de otras fases cristalinas. En las muestras modificadas con Zr no se encontraron los picos correspondientes a la fase tetragonal del óxido de zirconio (ZrO_2) $2\theta = 30.2^\circ$; 34.7° ; 35.1° ; 50° y 60° , ni los de la fase monoclinica $2\theta = 28.2^\circ$ y 31.6° , lo que podría sugerir una buena dispersión del zirconio en las matrices (Kusampally et al., 2020). Esto fue determinado mediante el software Hyscore (XRD Analysis Software).

El porcentaje de zirconio incorporado en las muestras se estableció por espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X cuyo equipo fue descrito en el Capítulo 3, Sección 3.5 puesto que este elemento es estable térmica y químicamente, difícil de digerir para poder determinarlo por la técnica ICP. El contenido de metal efectivamente incorporado en las muestras Zr-ZSM-11 T y Zr-ZSM-11-4d-0.76 fue de 2 % y 2.3 % p/p respectivamente, algo inferior a los valores teóricos calculados.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

La acidez de las zeolitas Zr-ZSM-11 T y Zr-ZSM-11-4d-0.76 se evaluó mediante adsorción de piridina y posterior desorción al vacío a 400°C. En la Tabla 8 se expone la cantidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) calculados luego de la desorción de piridina a 400°C y la relación de sitios ácidos de Lewis/sitios ácidos de Bronsted para cada uno de los materiales.

Tabla 8. Sitios ácidos de las zeolitas modificadas con Zr.

Muestras	Lewis (L)*	Bronsted (B)*	L/B
H-ZSM-11 T	5.2	60.9	0.085
Zr-ZSM-11 T	36.18	26.85	1.35
Zr-ZSM-11-4d-0.76	13.12	6.04	2.17

*($\mu\text{mol/g}$ de catalizador)

Tras la incorporación del catión metálico (Zr) en ambos materiales se observó una modificación de los sitios ácidos en comparación con la zeolita H-ZSM-11 T. Puede verse un incremento significativo en la relación de sitios ácidos Lewis a Bronsted (L/B) en ambos materiales con respecto a la zeolita microporosa tradicional, como consecuencia de una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis. Es de destacar que, además, los sitios ácidos de Bronsted presentaron una notoria reducción, siendo más apreciable para el caso de la muestra jerarquizada con CTAB. Estas observaciones pueden adjudicarse a la modificación con zirconio de estas muestras, ya que algunos de los protones de zeolita se consumen durante el proceso de incorporación, tal como informase Mhamdi y col. (2008). Pero además, se observa la formación de un nuevo y fuerte aducto receptor de electrones (EDA) correspondiente a los sitios Lewis – piridina correspondiente a la interacción entre un orbital molecular desocupado de Zr y la molécula de la sonda (Pierella et al., 2008).

5.5. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se expusieron los resultados de la síntesis hidrotermal de zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 microporosas con porosidad secundaria, en el rango de los mesoporos, empleando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas, entre ellas: difracción de rayos X (DRX); Isotermas de adsorción y desorción de N_2 ; Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); Resonancia Magnética Nuclear de

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Al²⁷; Microscopia electrónica de barrido (SEM); Análisis termogravimétricos (TGA) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Por un lado, se prepararon zeolitas ZSM-11 meso-microporosas mediante tratamiento hidrotermal empleando hidróxido de tetrabutilamono (TBAOH) como agente director de estructura microporosa y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente director en la formación de mesoporos. En esta síntesis se investigó el efecto de diferentes parámetros como el tiempo de cristalización, temperatura de tratamiento hidrotermal, contenido de CTAB, tipo y contenido de álcali en la formación de la estructura cristalina MEL, características texturales y morfológicas de las zeolitas obtenidas.

Para estudiar la influencia del tiempo de cristalización, se sintetizaron una serie de muestras bajo condiciones de presión autogenerada en estufa a 140 °C durante varios periodos de tiempo (2, 4, 5 y 8 días) para cristalización. Por difracción de rayos X se observó que el aumento del tiempo de cristalización mejoró las características de cristalinidad de los sólidos meso-microporosos obtenidos. Sin embargo, se encontró que la síntesis desarrollada en 4 días de cristalización fue la que aseguró las mejores características en cuanto a la mesoporosidad, conservando la cristalinidad y microporosidad propias de la estructura MEL.

Los materiales preparados mostraron una óptima relación molar Si/Al y se confirmó por resonancia magnética nuclear de sólidos la incorporación de los átomos de aluminio dentro del marco zeolítico.

Para evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento hidrotermal se prepararon una serie de muestras a diferentes temperaturas (110-170 °C) de cristalización. Se demostró que este parámetro es un factor clave para la creación de mesoporosidad en las matrices ZSM-11. A temperaturas muy bajas (110 °C) se obtuvo un material amorfo, mientras que a elevadas temperaturas (170 °C) no se consiguió acabadamente la generación de mesoporosidad adicional. Por lo tanto, se determinó que 140 °C es un valor óptimo a los fines de generar porosidad secundaria en las zeolitas ZSM-11 conservando la cristalinidad.

A su vez, se evaluó el efecto del contenido de tensioactivo catiónico (CTAB) incorporado en el gel de síntesis. Para ello, se prepararon una serie de muestras bajo el mismo procedimiento de síntesis hidrotermal manejando diferentes cantidades de agente tensioactivo (0-1.5 g). Se comprobó que la cantidad de surfactante catiónico agregado en la mezcla de síntesis influye significativamente tanto en la formación de la estructura cristalina, como en la generación de mesoporosidad. Un aumento de la concentración de CTAB redujo la cristalinidad y modificó la morfología de los cristales en los materiales meso-microporosos sintetizados. A partir de imágenes de SEM se pudo visualizar que si bien se mantenía la morfología de las

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

mismas, se apreciaba la existencia de material amorfo con el incremento del contenido de surfactante catiónico en la síntesis.

En cuanto a las propiedades texturales, el aumento del CTAB redundó en un incremento en el área superficial BET y en el volumen de mesoporos. En este sentido, en la búsqueda de obtener una zeolita con mesoporosidad adicional, se encontró que 0.76 g es la mejor cantidad para alcanzar la estructura deseada con buenos niveles de mesoporosidad, pero manteniendo la estructura y cristalinidad de la zeolita ZSM-11.

Dado que el uso del CTAB siempre está asociado al empleo de un medio básico, también se investigó el contenido de NaOH en el gel de síntesis. Se confirmó que en ausencia del hidróxido alcalino se obtuvo un material amorfo, mientras que una elevada cantidad de este álcali favoreció la formación de una fase cristalina diferente a la deseada. En esta línea se probó que su presencia y su contenido son fundamentales, no sólo para ajustar el pH de la mezcla de síntesis, sino para alcanzar la estructura cristalina MEL. Además, se encontró que para obtener las mejores características en términos de cristalinidad, podría emplearse hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como álcalis, ya que las zeolitas ZSM-11-NaOH y ZSM-KOH mostraron propiedades texturales y morfológicas bastantes similares.

Las zeolitas ZSM-11 meso-microporosas sintetizadas en un corto tiempo de cristalización preservaron su elevada estabilidad térmica. En cuanto a la fuerza ácida, la relación de sitios ácidos de Lewis/sitios ácidos de Bronsted aumentó con respecto a la zeolita ZSM-11 tradicional, como consecuencia de un significativo incremento de los sitios ácido de Lewis. Esto proporciona nuevos sitios ácidos localizados en la superficie externa que garantizan un mejor acceso y difusión de moléculas voluminosas hacia los sitios activos.

Por otra parte, se prepararon zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional mediante el método de tratamiento hidrotermal usando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de estructura y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa. Por un lado, se estudió la influencia del contenido de agua agregada en la mezcla de síntesis en la formación de la estructura cristalina MFI. Se encontró que con una cantidad elevada de agua se obtuvo un material amorfo. Se determinó un volumen de 20 ml como óptimo para alcanzar la estructura MFI con alta cristalinidad.

También se evaluó el impacto del tiempo de cristalización en la formación de la estructura y cristalinidad, como en la generación de mesoporosidad en las zeolitas ZSM-5 sintetizadas con CTAB. En este punto, se encontró que la síntesis de zeolitas ZSM-5 con CTAB desarrollada en 4 días de cristalización aseguró los mejores resultados en cuanto a elevada cristalinidad y pureza morfológica (MFI). En cuanto a las propiedades texturales, los valores

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

obtenidos de área superficial BET y superficie externa aumentaron con respecto a los de la zeolita ZSM-5 tradicional.

La preparación de zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 con porosidad adicional mediante síntesis hidrotermal trabajando con el mismo contenido de plantilla mesoporosa (CTAB) en medio básico bajo condiciones de presión autogenerada y a 140°C a lo largo de 4 días de cristalización, resultó más exitosa y efectiva en la generación de mesoporosidad en las matrices ZSM-11 mantenido la microporosidad y cristalinidad de la estructura MEL.

En cuanto a las características de estos materiales modificados con Zr se encontró que las Zr-Zeolitas (Zr-ZSM-11 T y Zr-ZSM-11-4d-0.76) conservaron su estructura con elevada cristalinidad, sin la presencia de otras fases cristalinas, lo cual fue corroborado por difracción de rayos X.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

Referencias

- Ahmadvpour, J., and Taghizadeh, M. One-pot synthesis of hierarchically mesoporous ZSM-5 using different combinations of mesogenous templates. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46(8) (2016) 1133-1141.
- Burton, A. W., and Zones, S. I. Organic molecules in zeolite synthesis: their preparation and structure-directing effects. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 168 (2007) 137-179.
- Chen, H. L., Ding, J. and Wang, Y. M. One-step synthesis of mesoporous ZSM 11 composites through a dual-template method. *New Journal of Chemistry*, 38(1) (2014) 308-316.
- Chu P, U.S Patent No. 3,709,979, Washington, DC: U.S., Patent and Trademark Office (1973).
- Davis, M. *Mesoporous zeolites: preparation, characterization and applications*. John Wiley and Sons (2015).
- Dewaele, N., Bodart, P., Gabelica, Z., and Nagy, J. B. Synthesis and Characterization of Faujasite-Type Zeolites II. The Role of Alkali Chlorides. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 24 (1985) 119-128.
- Do, M. H., Wang, T., Cheng, D. G., Chen, F., Zhan, X., Rioux, R. M. and Gong, J. Simple strategies for fabrication of a periodic mesoporous aluminosilicate with crystalline walls. *Small*, 10(21) (2014) 4249-4256.
- Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2) (1993) 347-354.
- Garcia, G., Cabrera, S., Hedlund, J., and Mouzon, J. Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, (2018) 489, 36-41.
- Ghorbani, F., Younesi, H., Mehraban, Z., Celik, M. S., Ghoreyshi, A. A., Anbia, M. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(5) (2013) 821-828.
- Groen, J. C., Moulijn, J. A., & Pérez-Ramírez, J. Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(12) (2007) 4193-4201.
- Hernando, H., Hernández-Giménez, A. M., Ochoa-Hernández, C., Bruijninx, P. C., Houben, K., Baldus, M., and Serrano, D. P. Engineering the acidity and accessibility of

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

- the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. *Green Chemistry*, 20(15) (2018) 3499-3511.
- Huiyong, C., Hongxia, X., Xianying, C., and Yu, Q. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3) (2009) 396-402.
 - Hou, X., Qiu, Y., Tian, Y., Diao, Z., Zhang, X and Liu, G. Reaction pathways of n-pentane cracking on the fresh and regenerated Sr, Zr and La-loaded ZSM-5 zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 349(2018) 297-308.
 - Jiang, Y., Wang, Y., Zhao, W., Huang, J., Zhao, Y., Yang, G., and Chu, R. Effect of (Si+Al)/CTAB ratio on crystal size of mesoporous ZSM-5 structure over methanol-to-olefin reactions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61(2016) 234-240.
 - Jin, L., Liu, S., Xie, T., Wang, Y., Guo, X., Hu, H. Synthesis of hierarchical ZSM-5 by cetyltrimethylammonium bromide assisted self-assembly of zeolite seeds and its catalytic performances. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113(2) (2014) 575-584.
 - Juan, R., Hernández, S., Andrés, J. M., and Ruiz, C. (2007). Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*, 86(12-13) (2007) 1811-1821.
 - Kadja, G. T., Suprianti, T. R., Ilmi, M. M., Khalil, M., & Mukti, R. R. Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 308(2020) 110550.
 - Kamil, M. S. M., and Cheralathan, K. K. Facile synthesis of hydrothermally stable mesoporous ZSM-5 zeolite from Al-SBA-16 via steam assisted crystallization. *Journal of Porous Materials*, 27(2) (2020) 587-601.
 - Kim, S., Park, G., Woo, M. H., Kwak, G., and Kim, S. K. Control of hierarchical structure and framework-Al distribution of ZSM-5 via adjusting crystallization temperature and their effects on methanol conversion. *ACS Catalysis*, 9(4) (2019) 2880-2892.
 - Kleitz, F., Schmidt W., Schüth, F. Evolution of mesoporous materials during the calcination process: structural and chemical behavior *Microporous and Mesoporous Materials*, 44 (2001) 95-109.
 - Klinowski, J. (1984). Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 16 (1984) 237-309.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

- Kusampally, U., Dhachapally, N., Kola, R., and Kamatala, C. R. Zeolite anchored Zr-ZSM-5 as an eco-friendly, green, and reusable catalyst in Hantzsch synthesis of dihydropyridine derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 242(2020) 122497.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. J. C. T. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3) (1998) 207-219.
- Li, H. J., Zhou, X. D., Di, Y. H., Zhang, J. M., and Zhang, Y. Effect of Si-ATP/CTAB ratio on crystal morphology, pore structure and adsorption performance of hierarchical (H) ZSM-11 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271 (2018) 146-155.
- Li, P., Chen, X., Wang, X., Shao, J., Lin, G., Yang, H., and Chen, H. Catalytic upgrading of fast pyrolysis products with Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites based on pyrolyzer-GC/MS analysis. *Energy & Fuels*, 31(4) (2017) 3979-3986.
- Linares, N., Jardim, E. O., Sachse, A., Serrano, E., and García-Martínez, J. The Energetics of Surfactant-Templating of Zeolites. *Angewandte Chemie*, 130(28) (2018) 8860-8864.
- Liu, H., Zhang, S., Xie, S., Zhang, W., Xin, W., Liu, S., and Xu, L. Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(1) (2018) 167-180.
- Meng, L., Mezari, B., Goesten, M. G., and Hensen, E. J. One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 using cetyltrimethylammonium as mesopore and structure-directing agent. *Chemistry of Materials*, 29(9) (2017) 4091-4096.
- Mhamdi, M., Khaddar-Zine, S., and Ghorbel, A. Influence of the Co/Al ratio and the temperature of thermal treatment on cobalt speciation and catalytic properties of Co-ZSM-5 prepared by solid-state ion exchange. *Applied Catalysis A: General*, 337(1) (2008) 39-47.
- Mousavi, S. F., Jafari, M., Kazemimoghadam, M., and Mohammadi, T. Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity. *Ceramics International*, 39(6) (2013) 7149-7158.
- Peng, P., Sun, S. Z., Liu, Y. X., Liu, X. M., Mintova, S., and Yan, Z. F. Combined alkali dissolution and re-assembly approach toward ZSM-5 mesostructures with extended lifetime in cumene cracking. *Journal of colloid and interface science*, 529 (2018) 283-293.
- Pierella, L. B., Saux, C., Caglieri, S. C., Bertorello, H. R., and Bercoff, P. G. Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods. *Applied Catalysis A: General*, 347(1) (2008) 55-61.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EN ZEOLITAS ZSM-11 Y ZSM-5 CON CTAB
EN MEDIO BÁSICO

- Serrano, D. P., and Pizarro, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 42(9) (2013) 4004-4035.
- Sohrabnezhad, S., Jafarzadeh, A., and Pourahmad, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters*, 212 (2018) 16-19.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10) (2015) 1051-1069.
- Velaga, B., Doley, R., and Peela, N. R. Rapid synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites for the reactions involving larger reactant molecules. *Advanced Powder Technology*, 32(4) (2021) 1033-1046.
- Visser, J. H. M. Fundamentals of alkali-silica gel formation and swelling: Condensation under influence of dissolved salts. *Cement and Concrete Research*, 105(2018) 18-30.
- Wang, X., Chen, H., Meng, F., Gao, F., Sun, C., Sun, L., and Wang, Y. CTAB resulted direct synthesis and properties of hierarchical ZSM-11/5 composite zeolite in the absence of template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243(2017) 271-280.
- Wijnen, P. W. J. G., Beelen, T. P. M., De Haan, J. W., Van De Ven, L. J. M., and Van Santen, R. A. The structure directing effect of cations in aqueous silicate solutions. A ²⁹Si-NMR study. *Colloids and surfaces*, 45(1990) 255-268.
- Xu, D., Feng, J., and Che, S. An insight into the role of the surfactant CTAB in the formation of microporous molecular sieves. *Dalton Transactions*, 43(9)(2014) 3612-3617.
- YU, D. K., FU, M. L., YUAN, Y. H., SONG, Y. B., CHEN, J. Y., and FANG, Y. W. One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(11) (2016) 1363-1369.

***6: GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD
EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES***

6.1. INTRODUCCIÓN

Como se detalló en el Capítulo 1, uno de los métodos más empleados para la preparación de zeolitas jerarquizadas es el tratamiento hidrotermal empleando un agente director de estructura microporosa (ADE) y diversas plantillas auxiliares que se incorporan durante el proceso de síntesis para generar mesoporosidad adicional en las matrices microporosas. Considerando la importancia de amiguar los procesos de síntesis con el medio ambiente y reducir los costos de los materiales, el uso de moléculas inocuas, de bajo costo y comúnmente derivadas de la naturaleza como plantillas mesoporosas son opciones interesantes y se presentan como un gran desafío en la síntesis de zeolitas microporosas con porosidad adicional. En este sentido, los carbohidratos poliméricos naturales como la sacarosa (Jin et al., 2016), almidón (Ren et al., 2016), alginato de sodio (Jiang et al., 2017; Yang et al., 2020) y derivados de la celulosa (Sabarish y Unnikrishnan, 2017; Hoang y Dat, 2021) como plantillas biomesoporosas en la síntesis de zeolitas jerarquizadas, han llamado mucho la atención de los científicos, ya que estas macromoléculas son abundantes, no tóxicas, de fácil acceso, biodegradables y respetuosas con el medio ambiente (Tao et al., 2011, Hoang y Dat, 2021).

Por otra parte, como se ha detallado en el Capítulo 4 sección 4.3.2, tradicionalmente las zeolitas ZSM-5 microporosas se obtienen por el método de calentamiento hidrotermal utilizando un reactor tipo autoclave para el proceso de cristalización durante 10 días a 140°C. En este sentido, considerando la importancia de reducir los tiempos de síntesis, la aplicación de radiación por microondas puede ser una prometedora alternativa en lugar del tratamiento hidrotermal para acortar el período de cristalización en la preparación de zeolitas jerarquizadas. El uso de radiación por microondas en la síntesis de materiales tiene grandes beneficios sobre el método de calentamiento convencional en autoclave. Entre ellos se pueden mencionar la rápida velocidad de nucleación y crecimiento de cristales más parejos, calentamiento molecular más uniforme y selectivo, acortamiento del tiempo de cristalización de los materiales (generalmente de días a minutos) obteniendo rendimientos más altos y productos de mejor calidad. A su vez, contribuye a la química verde, puesto que se consigue una minimización de la energía empleada respecto al calentamiento convencional (Meng y Xiao, 2014; Majdinasab et al., 2019; Le et al., 2019). En el calentamiento hidrotermal convencional la energía se transfiere al material por conducción y convección creando gradientes térmicos, a diferencia de la irradiación con microondas en donde se produce un calentamiento interno eficiente en toda la muestra por interacción entre las moléculas y el campo electromagnético asegurando un calentamiento rápido y más selectivo en la mezcla de reacción (Kappe, 2004; Le et al., 2019; Majdinasab et al., 2019).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

En la literatura se ha reportado la síntesis de zeolitas microporosas con diferentes topologías mediante irradiación de microondas. Le y col. (2019) informaron la síntesis de zeolitas Y a altas temperaturas por calentamiento de microondas. Por su parte, Jury y col. (2014) propusieron un sistema de calentamiento combinado para obtener zeolitas ZSM-11 mediante cristalización en autoclave convencional promovida por irradiación de microondas.

Con respecto a la jerarquización de zeolitas son pocos los trabajos publicados mediante calentamiento por microondas. Abelló y Pérez Ramírez (2009) reportaron un método de desilicación post-síntesis con NaOH asistido por irradiación de microondas, mientras que González y col. (2011) estudiaron la influencia de la técnica de calentamiento en el proceso de dealuminación en zeolitas con distintas topologías (Beta, Mordenita y ZSM-5). Más recientemente, Luo y col. (2018) informaron la generación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas mediante tratamiento post-síntesis con NaOH y CTAB bajo irradiación de microondas. Lima y col. (2021) generaron zeolitas ZSM-5 con porosidad secundaria mediante tratamiento alcalino con NaOH utilizando ambos tipos de calentamiento (convencional y radiación por microondas) y CTAB como agente director de estructura. Fukasawa y col. (2021) sintetizaron zeolitas ZSM-5 jerarquizadas usando el método de calentamiento por microondas y los mesoporos adicionales en esta matriz se generaron a través del autoensamblaje de los nanocristales formados.

Sin embargo, no fue posible encontrar en la literatura ningún artículo que compare el método de calentamiento convencional con el de microondas en la síntesis de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas con almidón como plantilla biomesoporosa.

El objetivo del presente capítulo es la preparación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas empleando carbohidratos naturales como glucosa y almidón soluble como plantillas biomesoporosas mediante síntesis directa utilizando dos métodos diferentes y muy conocidos, el calentamiento convencional en autoclave y radiación por microondas. Por un lado, se realizó una investigación exhaustiva del efecto del tipo y contenido de carbohidrato sobre la estructura cristalina, propiedades texturales y morfológicas de las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas obtenidas mediante tratamiento hidrotermal convencional. A su vez, se estudió la estabilidad térmica y acidez en estos materiales.

Por otro lado, se efectuó un estudio comparativo del efecto del tipo de calentamiento empleado en la preparación de zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional sobre la cristalinidad, porosidad y características morfológicas de los sólidos obtenidos.

Por último, se realizaron modificaciones post-síntesis mediante incorporación de cationes metálicos para evaluar la actividad catalíticas de las zeolitas ZSM-5 meso/microporosas sintetizadas en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

6.2. SÍNTESIS DE ZEOLITAS ZSM-5 CON POROSIDAD ADICIONAL MEDIANTE CALENTAMIENTO CONVENCIONAL.

En este apartado se propone la preparación de zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional mediante síntesis directa aplicando el método de calentamiento convencional en autoclave usando carbohidratos naturales e inocuos, tales como almidón soluble y glucosa, a modo de plantillas supramoleculares. Se realizó una investigación profunda de la influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal y el efecto del contenido de almidón soluble sobre la estructura cristalina y porosidad en estos materiales. A su vez, se analizaron la estabilidad térmica y acidez en las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas.

Por último, se estudió el efecto del tipo de carbohidrato natural empleado como plantilla biomesoporosa sobre la estructura cristalina.

6.2.1 Preparación de zeolitas jerarquizadas con almidón soluble

Para la obtención de las zeolitas ZSM-5 con porosidad adicional se siguió el procedimiento publicado por Wang y col. (2009), pero con modificaciones propias. El protocolo de síntesis hidrotérmica consistió en mezclar NaAlO_2 (marca STREM CHEMICAL), tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, marca Aldrich), hidróxido de tetrapropil amonio (TPAOH, 20% en agua, marca Fluka) como agente director de estructura microporosa (ADE) en agua destilada bajo agitación magnética vigorosa durante 180 min a 80 °C, para eliminar el etanol producido del hidrólisis del TEOS, y así obtener un gel espeso claro. La composición molar de la mezcla resultante fue $1\text{SiO}_2:0,05\text{NaAlO}_2$. Posteriormente, para estudiar el efecto del contenido de carbohidrato en la generación de mesoporosidad, se agregaron a la solución resultante diferentes cantidades de almidón soluble comercial (marca Anedra) disueltos previamente en 16 ml de agua destilada. La mezcla de síntesis se continuó agitando a 80 °C por otros 30 min para producir la gelatinización del almidón. A lo largo de dicho proceso, los gránulos de almidón insolubles en agua fría debido a su estructura organizada, se calientan y comienza un proceso de absorción de agua en las regiones amorfas produciendo el hinchamiento de los mismos. Estos gránulos hinchados se solubilizan provocando un aumento en la viscosidad de la solución lo que lleva a la formación de un gel o pasta. El pH del gel de síntesis se mantuvo en 11. Para completar la síntesis hidrotermal, la suspensión resultante se transfirió a un reactor de acero inoxidable tipo autoclave recubierto con camisa teflón bajo

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

presión autogenerada y se mantuvo en estufa a 140 °C a diferentes tiempos (en horas) para su cristalización.

Después del proceso de cristalización, el reactor se enfrió a temperatura ambiente y los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 110 °C toda una noche. Los sólidos obtenidos fueron desorbidos con flujo de N₂ de 20 ml/ min a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 500 °C y finalmente calcinados en una mufla a la misma temperatura durante 8 h en aire estático para remover el almidón carbonizado y el agente de estructura microporosa (ADE) ocluidos en la estructura zeolítica.

Para fines comparativos, se preparó zeolita ZSM-5 microporosa en ausencia de carbohidrato siguiendo el procedimiento de síntesis hidrotermal detallada en el Capítulo 4, sección 4.3.2 en un período de cristalización de 10 días. La muestra sintetizada se denominó ZSM-5 T.

La forma amonio de las zeolitas (NH₄-Zeolita) tradicional y las jerarquizadas con almidón se obtuvo a través de intercambio iónico con una solución acuosa de cloruro de amonio (NH₄Cl, marca Biopack) 1M a 80 °C durante 40 h. Luego, los materiales fueron tratados térmicamente mediante desorción bajo flujo de N₂ (20 ml/min) a 500 °C y calcinación en una atmósfera estática de aire a la misma temperatura durante 8 h para liberar los poros de la zeolita y de este modo activar el catalizador. La forma protónica del material final se nombró como H-Zeolita.

6.2.2 Caracterización de las zeolitas ZSM-5 microporosas y jerarquizadas

La matriz ZSM-5 tradicional y las jerarquizadas fueron caracterizadas por diversas técnicas entre ellas: difracción de Rayos X (DRX) a alto y bajo ángulo; área superficial mediante método BET; isotermas de adsorción y desorción de N₂ para determinar parámetros texturales tales como volumen de poro (a P/P₀= 0.974), volumen de microporo (método t-plot) y distribución de tamaño de poro por método BJH; espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); microscopia electrónica de barrido (SEM); microscopía electrónica de transmisión (TEM); resonancia magnética nuclear por polarización directa con desacople de protones y rotación de ángulo mágico en estado sólido de (RMN MAS) de Al²⁷ y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con piridina como molécula sonda.

Los equipos utilizados, así como las condiciones de operación para la caracterización de todos los materiales fueron especificados en el Capítulo 3.

6.2.3 Resultados y Discusión

6.2.3.1 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal.

Para estudiar el efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la cristalinidad y propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 meso/microporosas, se prepararon una serie de muestras agregando 3 g de almidón disuelto previamente en agua destilada en el gel de síntesis siguiendo el mismo procedimiento experimental detallado en la sección 6.2.1, pero a diferentes períodos de cristalización en horas ($x = 96, 48, 12, 3$ y 1 h). Las zeolitas obtenidas se designaron como ZSM-5-3- x , donde x representa el tiempo de cristalización en horas.

En la Figura 6.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) en alto ángulo de los materiales obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal. Cabe señalar que se incorporó la matriz ZSM-5 tradicional con fines de comparación.

Como se observa en la misma, el patrón de difracción de la zeolita ZSM-5 tradicional muestra picos bien resueltos e intensos propios de un material altamente cristalino.

A partir de los difractogramas de los materiales sintetizados con almidón, se puede observar que los sólidos obtenidos en tiempos de cristalización superiores a 3 h poseen estructura cristalina, ya que exhiben las señales características bien resueltas asociadas con la estructura MFI, que se encuentran en el rango entre $2\theta = 7^\circ - 9^\circ$ y $2\theta = 23^\circ - 24^\circ$, sin la aparición de material amorfo. Por el contrario, cuando el tiempo de síntesis hidrotermal se redujo a 1 h la muestra ZSM-5-3-1h presentó el patrón de un sólido amorfo con notable ensanchamiento de la base del pico en la región de gran ángulo comprendida entre los 23° y 24° , lo que confirma que ese tiempo no fue suficiente para conseguir la formación de la estructura MFI deseada. Esta observación sugiere que el almidón soluble no sólo actúa como plantilla mesoporosa, sino que podría influir en la formación de la estructura de la zeolita. De acuerdo a lo informado en la literatura, la presencia de biopolímeros orgánicos solubles en agua en el gel de síntesis puede reducir el periodo de nucleación y acelerar el crecimiento de los cristales de zeolita durante el tratamiento hidrotermal convencional (Yang et al; 2020). Jiang y col. (2017) informaron que la incorporación de alginato de sodio en el gel de síntesis acelera el crecimiento de los núcleos de zeolita y los nanocristales de ZSM-5 se autoensamblan a lo largo de la dirección cristalográfica del eje b, sin afectar la estructura del canal de la zeolita, para formar una morfología fibrosa en un corto tiempo de tratamiento hidrotermal.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Por su parte, Liu y col. (2013) utilizaron el almidón soluble en la síntesis hidrotermal convencional no sólo para generar mesoporosidad adicional en la estructura zeolítica, sino también para conectar los cristales de zeolita ZSM-5 y así obtener un sólido jerarquizado con una morfología en forma de cadena lineal. Los autores informaron que la fuerte deshidratación entre los abundantes grupos hidroxilos del almidón con los hidroxilos de los cristales de zeolita ZSM-5 podría inducir el crecimiento de cristales de zeolitas jerarquizada a lo largo de la dirección cristalográfica del eje b en forma de cadena lineal. A su vez, Wang y col. (2008) encontraron que la fuerte interacción entre los grupos hidroxilos del almidón con los núcleos de zeolita provocó el crecimiento de los cristales de zeolita sobre la superficie del almidón a lo largo de la dirección cristalográfica del eje b para ensamblar nanopartículas de zeolitas en forma de cadena lineal.

Es interesante destacar que cuando el tiempo de cristalización se redujo de 48 a 3 h, en los difractogramas de las muestras preparadas (Figura 6.1) se aprecia claramente una inversión de la intensidad de los picos principales ($2\theta = 7^\circ - 9^\circ$ y $23^\circ - 24^\circ$). Desde ZSM-5-3-48h a ZSM-5-3-3h, las señales en 2θ entre 7° y 9° se volvieron más altas que las de $23^\circ - 24^\circ$. De acuerdo a lo reportado en la literatura, esta observación podría atribuirse a un favorecimiento de los planos de índice bajo, es decir a $2\theta = 7.9^\circ$ y 8.8° en lugar de los planos de índice alto (2θ entre 23° y 24°) con menor densidad durante el crecimiento de los cristalitos, sin modificación de la distancia interplanar. Esta variación de patrón observada influye en la morfología de los cristales en la cual la simetría varía de forma cúbica a plana y a forma extendida (Morales Pacheco et al., 2007; Treacy y Higgins, 2007).

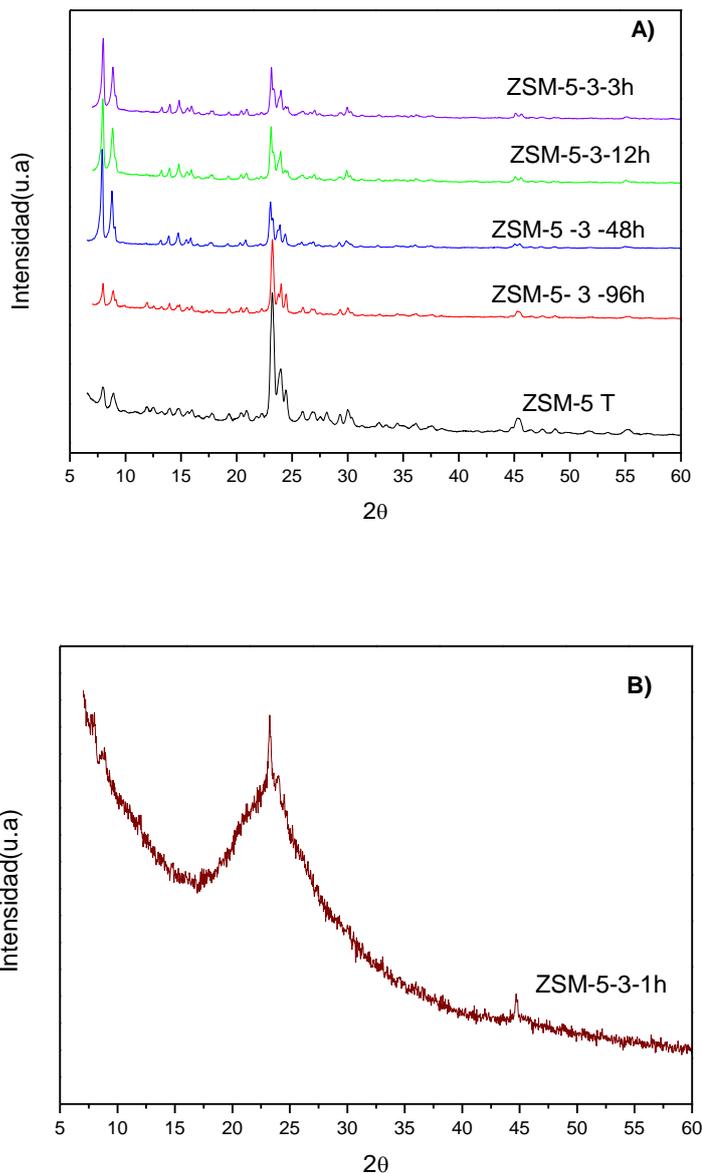


Figura 6.1. Patrones de difracción de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y las meso/microporosas según el tiempo de síntesis A) Zeolitas sintetizadas en un tiempo de cristalización de 96 a 3h, B) Zeolita obtenida en un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 1 h.

Por su parte, en la Figura 6.2 (A) y (B) se presentan los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$ y las correspondientes distribuciones de tamaño de poros para los sólidos sintetizados evaluando el efecto del tiempo de cristalización en la porosidad de los mismos.

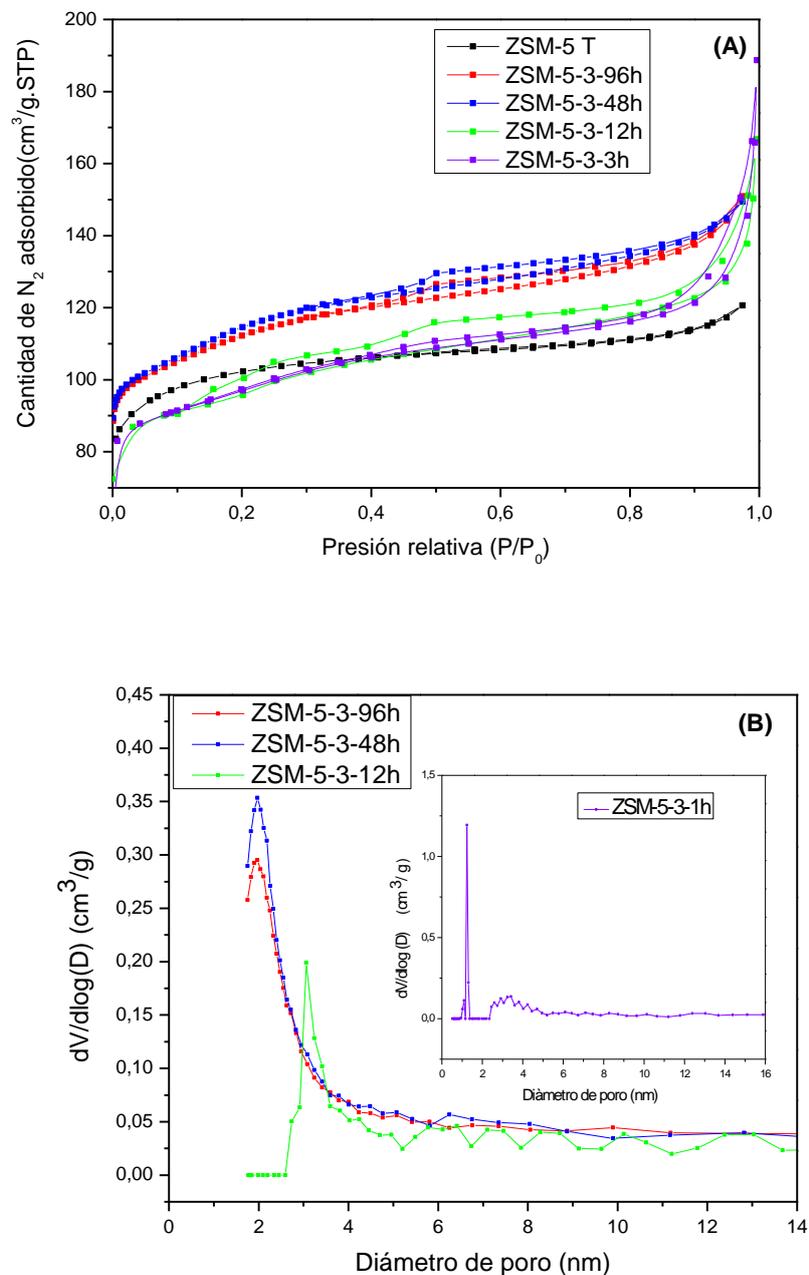


Figura 6.2. (A) Isothermas de adsorción y desorción de N_2 determinadas a $-196^\circ C$ y (B) Distribución de tamaño de poros de las zeolitas sintetizadas en función del período de cristalización.

A partir de la Figura 6.2 (A) puede observarse que la zeolita ZSM-5 Tradicional presenta isothermas tipo I, acorde a la clasificación de IUPAC, característica de los materiales con estructura microporosa, sin la aparición de un bucle de histéresis (Thommes et al., 2015). Por su parte, las zeolitas modificadas por la incorporación de almidón soluble con diferentes

 GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

tiempos de tratamiento hidrotermal exhibieron isoterma combinada tipo I y IV con la presencia de un lazo de histéresis. El incremento del volumen adsorbido de N₂ en las muestras a presiones relativas más bajas ($P/P_0 < 0,4$) indica que hay un gran número de microporos en estos materiales. A su vez, es bien sabido que las isotermas de tipo IV y la presencia de bucle de histéresis son indicadores de mesoporosidad. Se puede apreciar que las muestras preparadas con almidón presentan un bucle de histéresis de tipo H4 atribuido al fenómeno de condensación capilar característico de los materiales mesoporosos. Estos resultados demuestran que la síntesis hidrotermal con la adición de almidón soluble genera un material combinado meso/microporoso.

En cuanto a la Figura 6.2 (B), se puede visualizar que las muestras ZSM-3-96 h y ZSM-5-3-48 h presentan una distribución de tamaño de poros muy similar comprendida entre los 1,75 y 4 nm, mientras que, las zeolitas ZSM-5-3-12 h y ZSM-5-3-3h muestran una distribución relativamente más amplia.

En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales para estos sólidos según el tiempo de síntesis hidrotermal.

Tabla 1. Parámetros texturales de las zeolitas ZSM-5 modificadas con almidón a diferentes tiempos de cristalización

Muestras	S _{BET}	V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Total}
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)
ZSM-5 T	266.21	0.121	0.066	0.187
ZSM-5- 3-3h	315.87	0.095	0.104	0.199
ZSM-5- 3-12h	314.95	0.096	0.101	0.197
ZSM-5-3-48h	263.20	0.105	0.126	0.231
ZSM-5-3-96h	257.17	0.109	0.124	0.233

A partir de los resultados presentados se observa que los valores de área superficial BET obtenidos para las muestras preparadas a diferentes tiempos de síntesis fueron similares o superiores con respecto al de la zeolita ZSM-5 tradicional. Otro parámetro textural a destacar es el aumento progresivo del volumen total de poros con el incremento del tiempo de tratamiento hidrotermal de 3 a 96 h.

A su vez, se evidencia que el tiempo de cristalización tiene un efecto importante sobre la generación de mesoporosidad adicional en las zeolitas sintetizadas. Puede verse claramente

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

que cuando el tiempo de cristalización se prolongó a 48 y 96 h, el volumen de mesoporos obtenido en ambas muestras duplicó su valor al compararlas con el material de partida (0,06 cm³/g). Dicho incremento se produce a expensas de la reducción de microporosidad en su estructura, ya que el volumen de microporos obtenido en los materiales sintetizados con almidón fue levemente inferior al de la matriz tradicional.

De los resultados aquí presentados se considera 48 h como un tiempo adecuado a los fines de obtener estructura zeolítica MFI jerarquizada con óptimas propiedades texturales en cuanto a mesoporosidad, conservando la microporosidad y cristalinidad característica de estos materiales.

En la Figura 6.3 se presentan las imágenes de TEM de la zeolita ZSM-5 tradicional y la muestra tratada con 3 g de almidón en un tiempo de cristalización de 48 h. Se puede apreciar una notable diferencia entre la micrografía de la matriz microporosa tradicional y la de la jerarquizada con almidón (ZSM-5-3-48h). En la imagen TEM correspondiente a la muestra ZSM-5-3-48h (Figura 6.3 B), se observan los microporos propios de este tipo de material y los mesoporos adicionales introducidos dentro de la estructura zeolítica. Es posible de esta manera confirmar la jerarquización de este material.

A su vez, se visualiza la formación de cristales de zeolitas a lo largo de orientaciones cristalográficas específicas. Esta observación es concordante con lo reportado en la literatura sobre la influencia de este carbohidrato en el crecimiento de cristales a lo largo de una determinada dirección cristalográfica sin alterar los canales de la zeolita durante el proceso de síntesis hidrotermal (Liu et al., 2013).

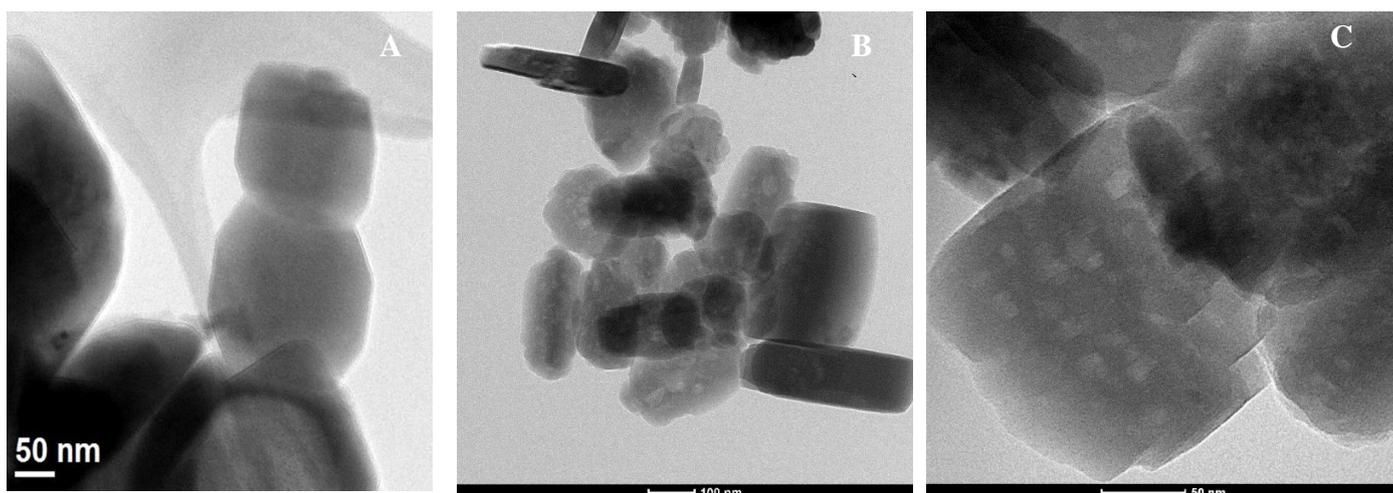


Figura 6.3. Micrografías TEM de la zeolita ZSM-5 microporosa (A) y la sintetizada con almidón ZSM-5-3-48h (B y C).

6.2.3.2 El efecto del contenido de almidón soluble.

Este biopolímero semicristalino obtenido a partir de materias primas renovables de origen agrícola está formado por un gran número de unidades de glucosa unidas por enlaces glucosídicos. Consiste en dos tipos de polisacáridos químicamente distinguibles: la amilosa lineal y la amilopectina ramificada. La amilosa es un polímero lineal formado por unidades de D-glucosa unidas por enlaces α (1-4) glucosídicos, mientras que la amilopectina es un polímero ramificado de unidades de D-glucosa unidas por enlaces α (1-4) glucosídicos, junto con 4-5% por enlaces α (1-6).

Aproximadamente el 70% de la masa de un grano de almidón se considera amorfo, siendo el resto cristalino. A su vez, en las zonas amorfas se localiza la mayor parte de la amilosa, mientras que las zonas cristalinas están formadas predominantemente por amilopectina. La estructura cristalina del almidón se divide en cuatro tipos: A, B, C y V. Las del tipo A, B y C corresponden al almidón nativo, mientras que la del tipo V es característico del complejo lípido-amilosa. Los almidones de tipo A contienen mayor contenido de amilopectina en comparación con del tipo B, los cuales tienen menor cantidad de este polisacárido. Por su parte, los diagramas de difracción del tipo C son una mezcla de diagramas tipo A y B (Álzate Carvajal et al., 2013).

En la Figura 6.4 se presenta el patrón de difracción de rayos X del almidón soluble comercial empleado como plantilla supramolecular para la formación de mesoporosidad adicional. En la misma se aprecia que el almidón soluble utilizado en la síntesis mostró el patrón típico de difracción tipo A, puesto que exhibe los picos principales situados alrededor de 15° , 17° y 23° (Álzate Carvajal et al., 2013).

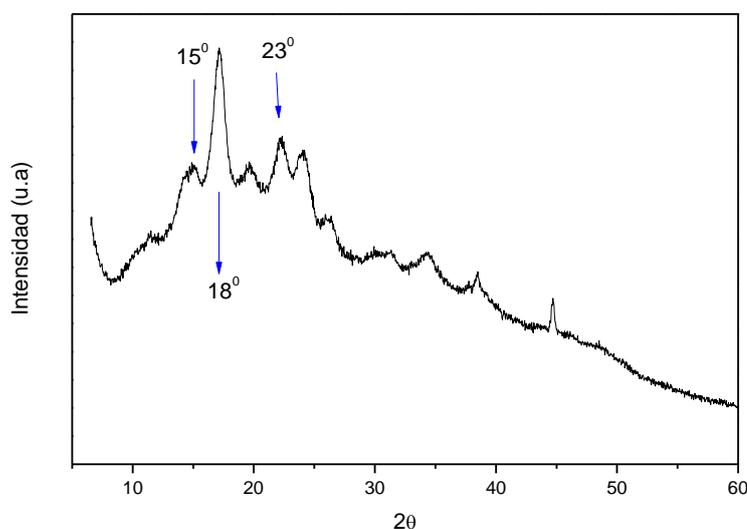


Figura 6.4. Difractograma de Rayos X del almidón soluble comercial.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

En cuanto a la cuantificación del contenido de amilosa, esta macromolécula constituye un 23% del almidón soluble comercial empleado en esta síntesis (Aspramonte et al., 2017).

Con la finalidad de estudiar el efecto del contenido de este carbohidrato en la generación de mesoporosidad adicional se prepararon una serie de muestras agregando distintas cantidades de almidón soluble comercial ($x = 2, 3, 4.5, 6$ y 8 g) previamente disueltos en agua destilada en la mezcla de síntesis y se procedió de acuerdo al protocolo descrito en la sección 6.2.1, manteniendo un periodo de cristalización de 48 h. Los materiales preparados fueron designados en función del contenido de almidón como ZSM-5-2-48h; ZSM-5-3-48h, ZSM-5-4.5-48h, ZSM-5-6-48h y ZSM-5-8-48h.

El efecto del contenido de almidón soluble se analizó en términos de estructura y cristalinidad mediante difracción de rayos X (DRX). En la Figura 6.5 se presentan los patrones de difracción de rayos X (DRX) en alto y bajo ángulo de los materiales sintetizados acorde al contenido de almidón incorporado en el gel de síntesis.

A partir de los difractogramas a alto ángulo (Figura 6.5 A) se puede observar que cuando el contenido de almidón fue menor de 8 g se logró la formación de la estructura cristalina MFI. A su vez, puede verse que los picos de difracción característicos de las zeolitas con topología ZSM-5 están presentes en todas las muestras modificadas con almidón. Es interesante señalar que la reducción en los niveles de cristalinidad que acompaña el contenido de almidón no se debió a la amorfización de la zeolita, sino que podría atribuirse a la formación de porosidad adicional en la estructura de la misma.

Por el contrario, la muestra ZSM-5-8-48h (no mostrado) presentó el patrón de un sólido amorfo, revelando que cuando el contenido de almidón superó los 6 g no se pudo obtener la estructura MFI deseada.

A su vez, se evidencia una inversión de las intensidades de los picos principales en función del contenido de almidón. Se puede visualizar que los picos de difracción en la región 2θ comprendida entre los 7° y 9° son más intensas que las de alto ángulo ($2\theta = 23^\circ - 24^\circ$) al comparar las zeolitas modificadas con almidón con la matriz ZSM-5 tradicional. Este mismo comportamiento también se observó en el análisis de DRX cuando se estudió el efecto del periodo de cristalización sobre la estructura y cristalinidad en los materiales sintetizados (Figura 6.1). Acorde a lo informado por Morales-Pacheco y col. (2007), esta observación podría atribuirse a un favorecimiento de los planos de índice bajo frente a los de índice alto, con menor densidad durante el crecimiento de los cristalitas de zeolita, sin variación de las distancias interplanares. Además, los autores encontraron que este aumento en las intensidades de las dos primeras señales localizadas entre $2\theta = 7^\circ - 9^\circ$ influye sobre la morfología de los cristales, tendiendo a cambiar de forma cúbica a plana y a forma extendida o alargada.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Por otra parte, no se detectan picos de difracción en los patrones de DRX a bajo ángulo de las muestras preparadas con almidón (Figura 6.5 B) características de los materiales mesoporosos MCM-41 a $2\theta = 2.2; 4.1$ y 6° , asignados a las reflexiones (1, 0, 0), (1, 1, 0) y (2, 0, 0), respectivamente (Huiyong et al., 2009). Esto permite descartar la formación de un material compuesto por zeolita/fase mesoporosa ordenada durante el tratamiento hidrotérmal. Este resultado de DRX confirma la generación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas, es decir, formadas por una sola fase meso/microporosa.

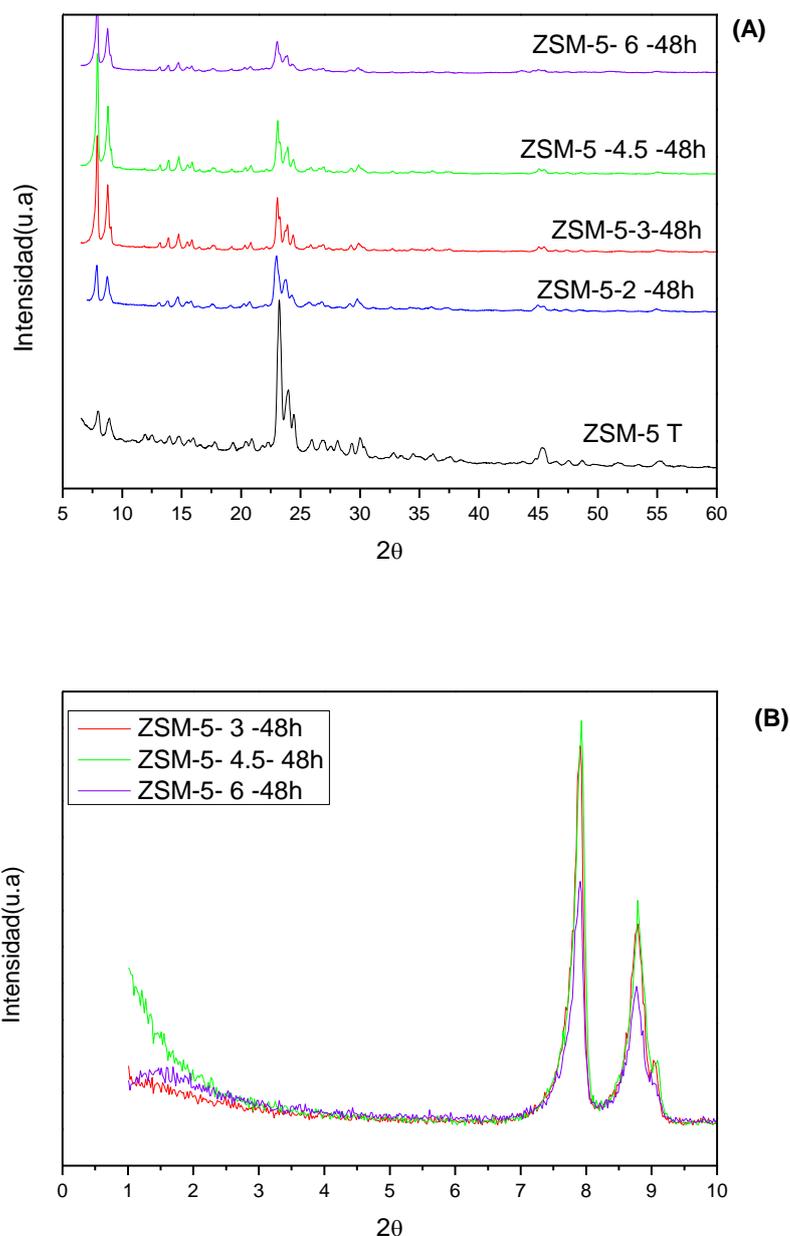


Figura 6.5. Patrones DRX de las zeolitas ZSM-5 tradicional y con porosidad adicional en función del contenido de almidón: (A) Alto ángulo y (B) Bajo ángulo.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Por su parte, en la Figura 6.6 se presentan los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción y desorción de N_2 a -196°C para los sólidos sintetizados evaluando el efecto de esta meso-plantilla natural en la porosidad de los mismos.

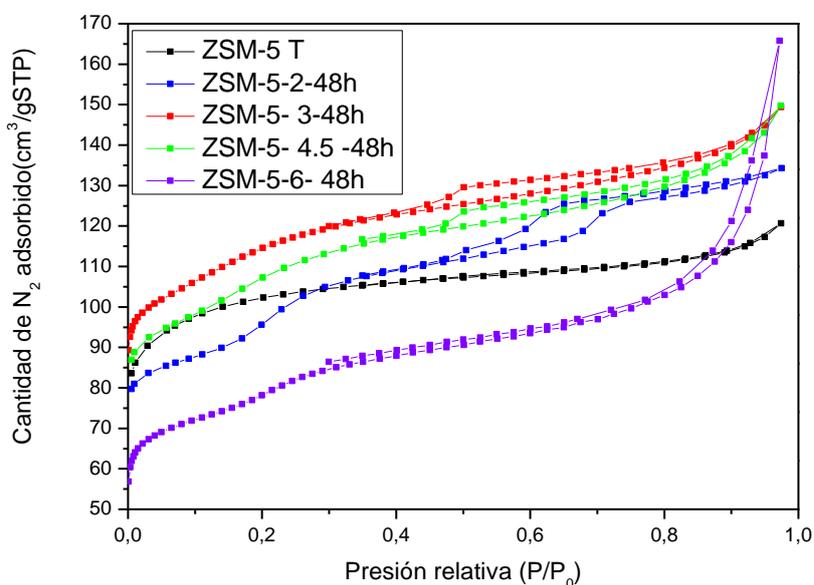


Figura 6.6. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a -196°C de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y las meso/microporosas. Efecto del contenido de almidón.

Se puede apreciar que la zeolita ZSM-5 Tradicional presentó isotermas tipo I, según la clasificación de IUPAC (Thommes et al., 2015) y no se observó lazo de histéresis a presiones relativas $P/P_0 > 0.4$. No obstante, se produjo un fuerte aumento de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas bajas $P/P_0 < 0.2$ que se puede asignar al llenado de microporos, lo que confirma la estructura de materiales microporosos sin mesoporosidad. En cambio, las zeolitas jerarquizadas por la incorporación de almidón exhibieron isoterma combinada tipo I y IV con variación en el lazo de histéresis. A su vez, se aprecian bucles de histéresis del tipo H3 y H4 presentes en las muestras modificadas con almidón, lo que confirma la presencia de mesoporos adicionales en la estructura debido a la remoción del almidón soluble durante el tratamiento térmico.

La forma del lazo de histéresis en las isotermas está directamente relacionada con la distribución de tamaño de los poros. Como se puede observar en la figura, las zeolitas tratadas con 3 y 4.5 g de almidón presentan isotermas similares con ramas de adsorción y desorción casi paralelas. Este fenómeno está asociado con una distribución de tamaño de poros uniforme, mientras que el lazo de histéresis de los otros materiales corresponde a una distribución no uniforme (Thommes et al., 2015).

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Es interesante destacar la forma de la isoterma y el loop de histéresis de la muestra preparada con el menor contenido de almidón agregado en el proceso de síntesis (ZSM-5-2-48h). En este caso se observa un bucle de histéresis tipo H1, característico de materiales con mesoporos cilíndricos de tamaños de poro uniformes (Thommes et al; 2015).

En la Figura 6.7 se expone a modo comparativo, las distribuciones de tamaño de poro de este material y la matriz microporosa tradicional. Puede verse claramente la existencia de dos distribuciones de tamaño de poro bien diferenciadas en la muestra tratada con 2 g de carbohidrato. Por un lado, se observa una distribución más estrecha y menor dispersión con tamaño de poros entre 1.73 y 3.4 nm, con un pico agudo alrededor de 2.27 nm; y otra más ancha en el rango de 5.6 a 9 nm con un máximo centrado alrededor de 6.85 nm.

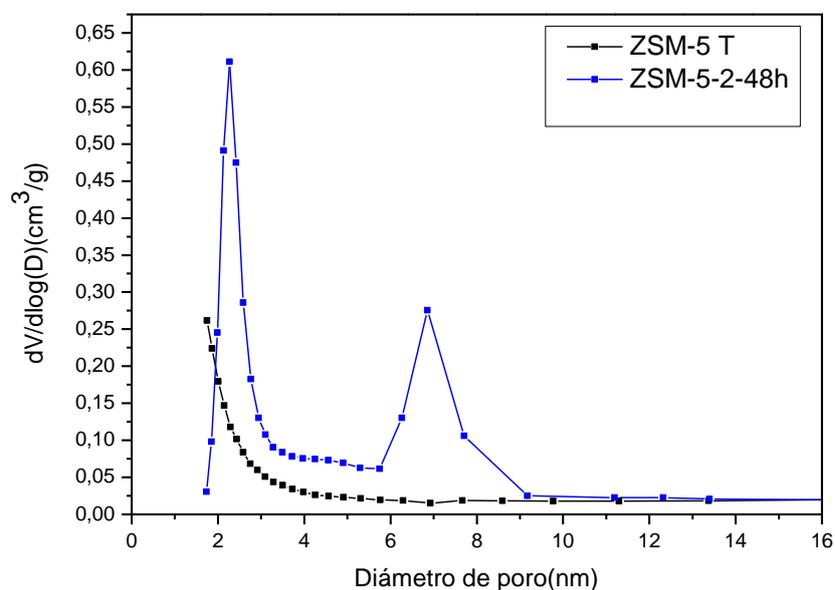


Figura 6.7. Distribución de tamaño de poros obtenido por el método BJH de las zeolitas ZSM-5 Tradicional y la modificada con 2 g de almidón.

En la Tabla 2 se detallan las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas en función del contenido de carbohidrato incorporado en el proceso de síntesis.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales preparados acorde al contenido de almidón.

Muestras	S_{BET} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Total} (cm ³ /g)
ZSM-5 T	266.21	0.121	0.066	0.187
ZSM-5- 2-48h	275.34	0.056	0.151	0.207
ZSM-5- 3-48h	263.20	0.105	0.126	0.231
ZSM-5- 4.5-48h	295.26	0.085	0.147	0.232
ZSM-5-6- 48h	191.78	0.056	0.201	0.257

Es posible observar una clara tendencia en el aumento del volumen total de poros a medida que se incrementa el contenido de carbohidrato con respecto al valor obtenido en la matriz tradicional (0.187 cm³/g), que podría atribuirse a la presencia de mesoporos adicionales en la estructura de las muestras preparadas. Cabe señalar que, la generación de porosidad adicional se produce a expensas de la reducción de microporosidad en la estructura cristalina, puesto que los valores de volumen de microporos de los materiales modificados con almidón fueron más bajos que el de la zeolita ZSM-5 tradicional. Estos resultados ratifican la existencia de micro y mesoporos en la estructura de los sólidos sintetizados en las situaciones evaluadas.

Además, es interesante destacar el aumento progresivo del área superficial BET de los sólidos hasta los 4.5 g de almidón agregado en la síntesis. En el caso de la muestra ZSM-5-6-48h, incluso cuando el volumen de mesoporos, así como el volumen total de poros son los más altos del grupo, se obtuvo un descenso considerable en su superficie específica. Esta observación podría deberse a un cierto colapso en la estructura que acompaña la reducción en la cristalinidad del material obtenido debido a una gran generación de mesoporos en la matriz, tal como se observa por DRX (Figura 6.5).

Los parámetros texturales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción y desorción de N₂ evidencian que la incorporación del carbohidrato natural en el proceso de síntesis es fundamental para la formación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas. Los carbohidratos naturales como la glucosa, sacarosa, almidón y derivados de la celulosa (hidroxietilmetilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa) contienen grupos hidroxilos polares (C-OH) en su estructura, lo que les confiere la capacidad de mejorar la interacción interfaz y tener afinidad con las especies de sílice en la solución durante la cristalización de las zeolitas. Durante el tratamiento hidrotérmal, los grupos silanoles (Si-OH) de la zeolita interaccionan con los hidroxilos polares de estas

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

macromoléculas dispersos en la solución por medio de enlaces puente hidrógeno, lo que facilita la integración del carbohidrato en la estructura zeolítica. Finalmente, la plantilla natural se libera durante la calcinación a elevada temperatura, lo que da lugar a la generación de mesoporos adicionales en los materiales sintetizados (Tao et al., 2011; Wang et al., 2009; Hoang y Dat, 2021).

La distribución de las especies de aluminio dentro de la red zeolítica es un factor crucial que determina la naturaleza de la misma, puesto que sirven como sitios ácidos activos cuando estos materiales se emplean como catalizadores sólidos ácidos en diversos procesos catalíticos y de adsorción. Es por ello que el estado de coordinación de las especies de aluminio, tanto en los materiales microporosos como los modificados con almidón, se determinó a partir de resonancia magnética nuclear en sólidos (RMN) de Al^{27} . En la Figura 6.8 se exponen los espectros de RMN de la matriz ZSM-5 tradicional y la sintetizada con 4.5 g de almidón (ZSM-5- 4.5-48h). El aluminio en posición tetraédrica está presente como secuencia de $Al-O-(Si-O)_n-Al$ y el sitio de aluminio se puede tratar como un solo átomo de Al o un par dependiendo del número de grupos de Si-O. Si $n > 2$, es decir, los átomos de aluminio están separados por más de dos grupos (Si-O), entonces los átomos de aluminio se denotan como átomos de aluminio individuales causa de una mayor distancia entre ellos. El pico correspondiente al Al tetraédricamente coordinado puede ser deconvolucionado en cinco picos centrados aproximadamente en 52, 53, 54, 56 y 58 ppm (Velaga et al., 2021; Kim et al., 2019).

De los espectros presentados es posible apreciar que ambas muestras exhiben la presencia de un pico bien resuelto centrado a los 52.8 ppm asignado al aluminio tetraédrico. Según lo reportado por Velaga y col. (2021), el ancho de línea en los espectros de resonancia de Al^{27} aporta información sobre el grado de cristalización y heterogeneidad del entorno local alrededor del átomo de aluminio. Se visualiza claramente que la banda tetraédrica de Al se agudiza para el caso de la matriz tradicional, revelando una mejor coordinación de estos átomos en la red zeolítica como consecuencia del crecimiento de los cristalitos (Morales Pacheco et al., 2007). En cambio, la muestra jerarquizada ZSM-5-4.5-48h presenta un pico tetraédrico, ligeramente ancho, de baja intensidad y otra señal amplia alrededor de 0 ppm indicando la presencia de una baja proporción de aluminio extrared con coordinación octaédrica (Ma et al., 2013). Esta última señal se relacionaría con la pérdida relativa de cristalinidad de este material.

El aumento en el ancho de línea en ambas señales, más pronunciado para el aluminio en posición octaédrica en el espectro de la zeolita modificada con almidón, indica la presencia de un entorno local menos uniforme del aluminio dentro del marco de la zeolita y una disminución de la cristalinidad en la estructura. Esta observación es concordante con los resultados de los patrones de difracción de rayos X (Figura 6.5) que muestran una reducción en la cristalinidad de este material a causa de la generación de mesoporosidad adicional. A pesar de esto, los

espectros de RMN evidencian una alta efectividad de los procedimientos de síntesis para la incorporación del aluminio en posiciones tetraédricas, puesto que los átomos de aluminio en la zeolita jerarquizada ZSM-5-4.5-48h se integran principalmente dentro de la red.

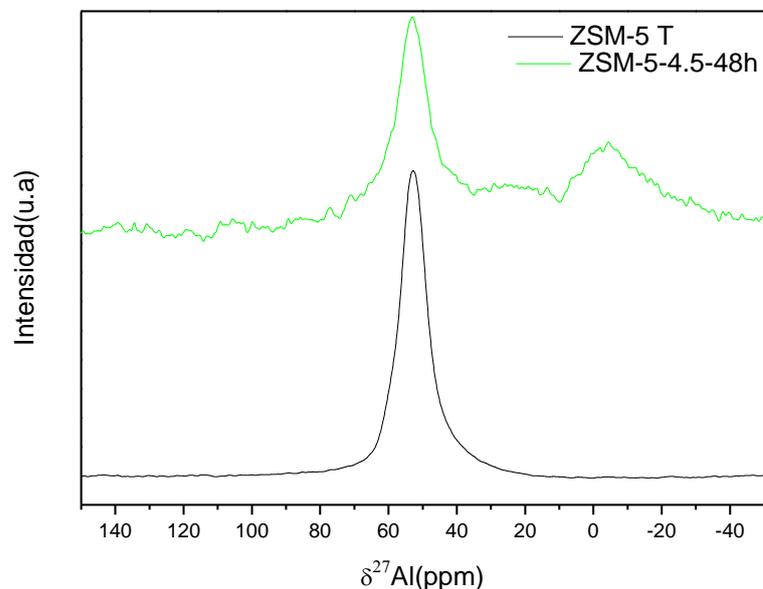


Figura 6.8. Espectros de RMN de Al^{27} de la zeolita ZSM-5 tradicional y la jerarquizada con 4.5 g de almidón.

Con respecto a la composición porcentual de las especies de Si y Al, los resultados de ICP determinaron una relación molar Si/Al próxima a los 25, para todas las muestras modificadas con almidón, y de 17 para la zeolita ZSM-5 microporosa. Estos resultados obtenidos sugieren que la composición porcentual de aluminio es diferente en ambos materiales, siendo menor para el caso de las zeolitas jerarquizadas con almidón, lo que es consistente con los espectros de resonancia magnética nuclear de Al^{27} de las muestras estudiadas (Figura 6.8), discutidos anteriormente.

Por otra parte, los materiales preparados fueron caracterizados por TEM para poder observar con claridad la estructura del cristal, es decir, los microporos de la zeolita y los mesoporos formados. Las imágenes de TEM presentadas en la Figura 6.9 muestran una clara diferencia entre la zeolita ZSM-5 tradicional (Figura 6.9 A) y la sintetizada empleando 4.5 g de almidón (Figura 6.9 B y C). Los mesoporos formados son claramente visibles en las micrográficas TEM de la muestra ZSM-5-4.5-48h. A su vez, en la Figura 6.9 C es posible observar una buena dispersión de mesoporos adicionales que coexisten dentro de una estructura microporosa típica de la zeolita ZSM-5. Las imágenes de TEM reafirman la formación de

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

mesoporos intracrystalinos (Jia et al., 2019) en las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas usando almidón como plantilla mesoporosa.

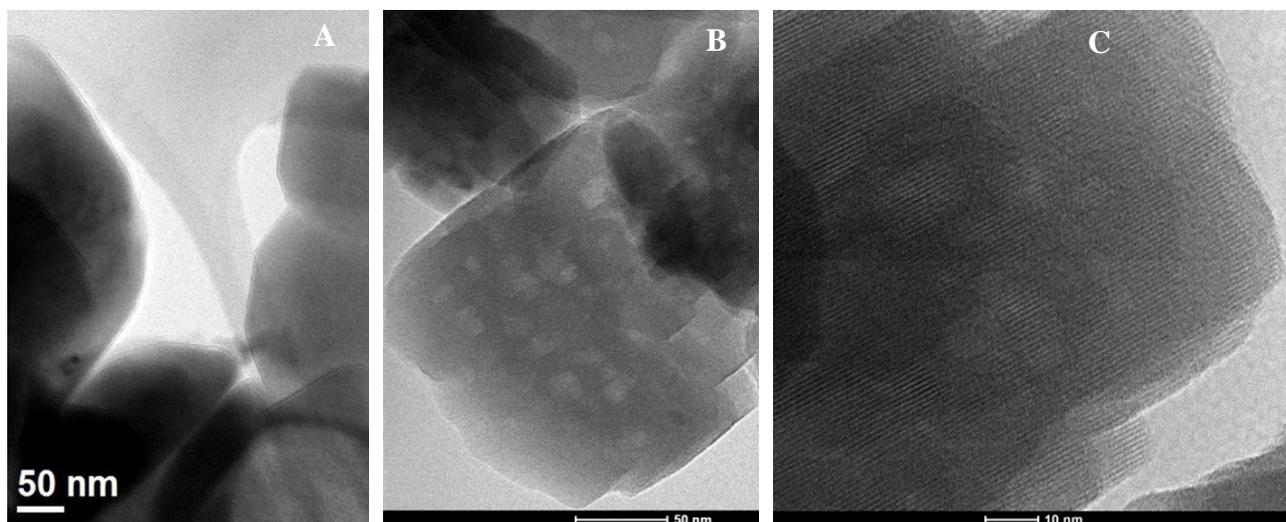


Figura 6.9. Imágenes de TEM de la matriz ZSM-5 tradicional (A) y la zeolita ZSM-5-4.5-48h (B y C).

Para investigar la evolución de la morfología de los cristales según el contenido de almidón agregado en la síntesis, los sólidos obtenidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 6.10 se pueden observar las imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 tradicional y las meso/microporosas sintetizadas. En las mismas se evidencia una notable variación en la morfología de la matriz ZSM-5 tradicional a las modificadas con almidón. Como se puede apreciar, la zeolita ZSM-5 T (Figura 6.10 A) muestra aglomeraciones de cristales hexagonales, típicos de la morfología MFI. Por su parte, las muestras jerarquizadas (Figura 6.10 B- E) conservan la morfología MFI, pero sufren modificaciones en función de la cantidad de almidón soluble incorporado en el gel de síntesis. Es interesante destacar que para las muestras ZSM-5-4.5-48h y ZSM-5-6-48h (Figura 6.10 D y E) los cristales son más planos y alargados. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos de los patrones de difracción de rayos X (Figura 6.5).

Por lo expuesto, la incorporación de carbohidratos naturales como plantillas biomesoporosas en la síntesis origina una cierta pérdida de cristalinidad y cambios en la morfología en las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas.

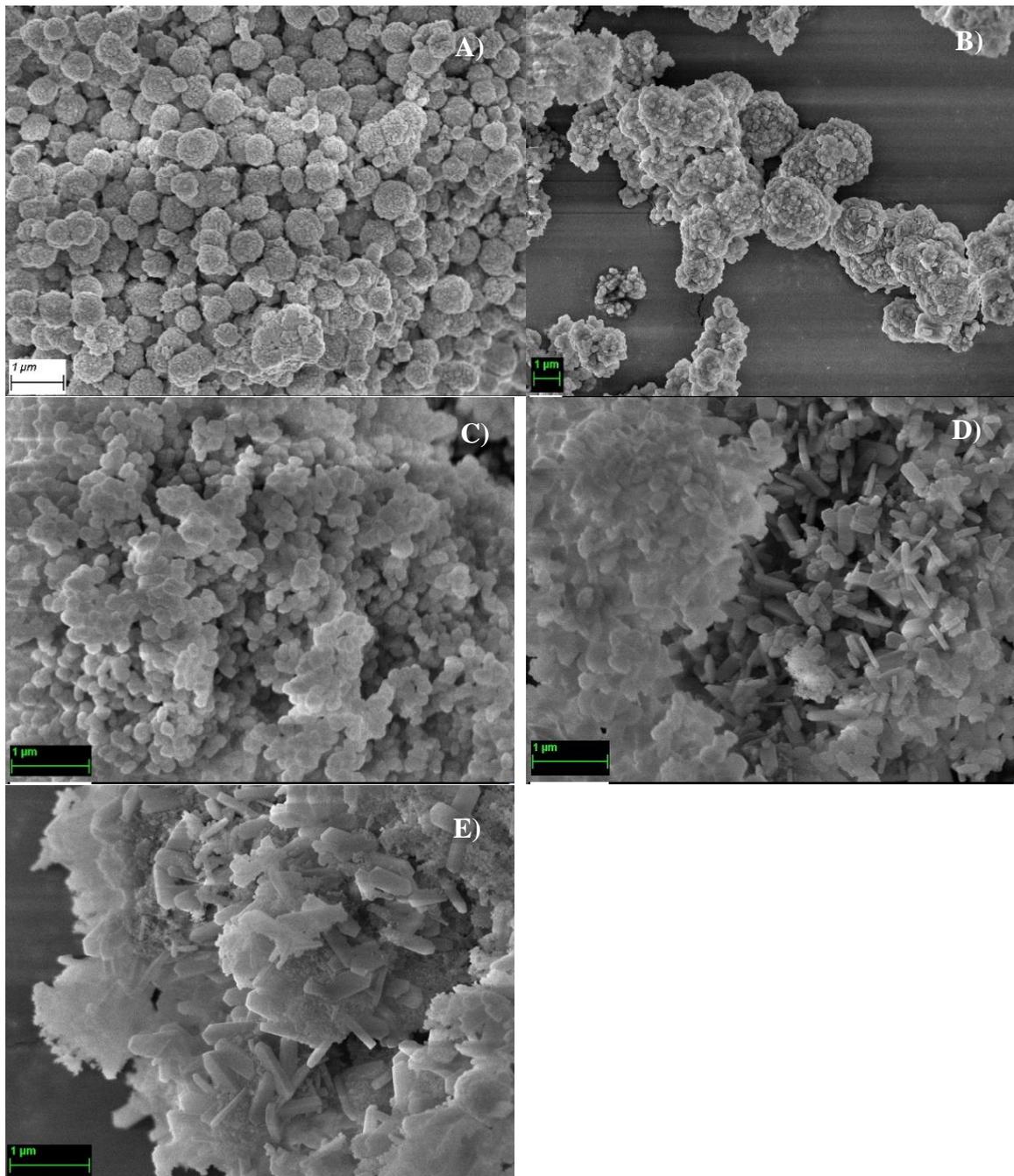


Figura 6.10. Imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-5 microporosa y las matrices modificadas con almidón (barra de escala: 1 μm) A) ZSM-5 T; B) ZSM-5-2-48h; C) ZSM-5-3-48h; D) ZSM-5-4.5-48h y E) ZSM-5-6-48h.

6.2.3.3. Estabilidad térmica de las zeolitas jerarquizadas

Para analizar la estabilidad térmica de los materiales jerarquizados, considerando que la formación de porosidad adicional podría afectar esta importante propiedad de las zeolitas, se seleccionó la muestra ZSM-5-4.5-48h y se calcinó bajo atmósfera estática y oxidante (mufla),

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

con una rampa de calentamiento de 20 ° C/min, a 900°C durante 2 h. El material tratado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), para determinar la conservación de la estructura cristalina, y por microscopía electrónica de barrido SEM, para estudiar la morfología de los cristales luego de efectuar el tratamiento térmico a elevada temperatura.

En la Figura 6.11 se presentan los resultados obtenidos de DRX para la muestra tratada térmicamente a 900°C y, a modo comparativo, se añadió el patrón de difracción de rayos X de la misma muestra calcinada a 500°C por 8 h (tratamiento térmico convencional).

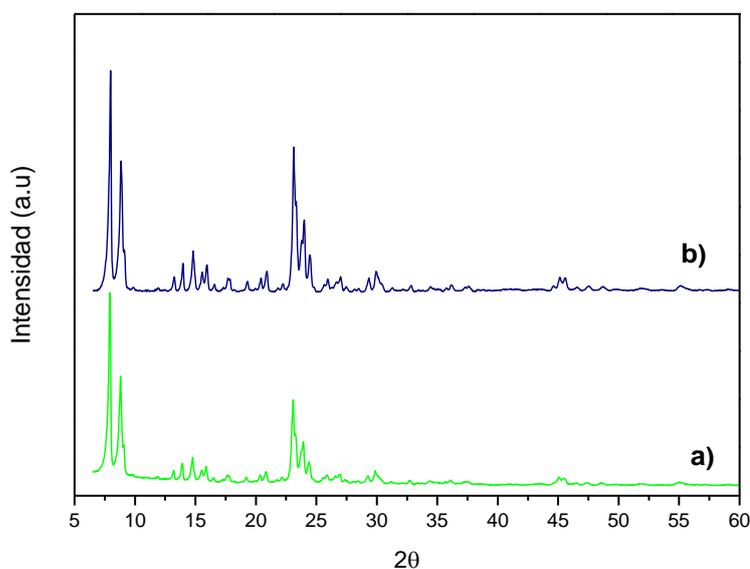


Figura 6.11. Patrones de DRX de la zeolita jerarquizada ZSM-5-4.5-48h tratada térmicamente a) 500°C; b) 900°C.

De la figura pueden observarse todas las señales características de la estructura MFI presentes en ambos patrones, con altos niveles de cristalinidad. En base a este resultado se confirma la gran estabilidad térmica que poseen los materiales modificados con almidón.

Por su parte, en las imágenes de SEM mostradas en la Figura 6.12 no se encontraron diferencias considerables en cuanto a su morfología. Ambos materiales muestran cristales prismáticos similares, típicos de la estructura ZSM-5. El tamaño medio de los cristales es de 300 nm, con una distribución de tamaño estrecha. Las micrografías muestran partículas asociadas a cristallitos más pequeños y cristales aglomerados más grandes.

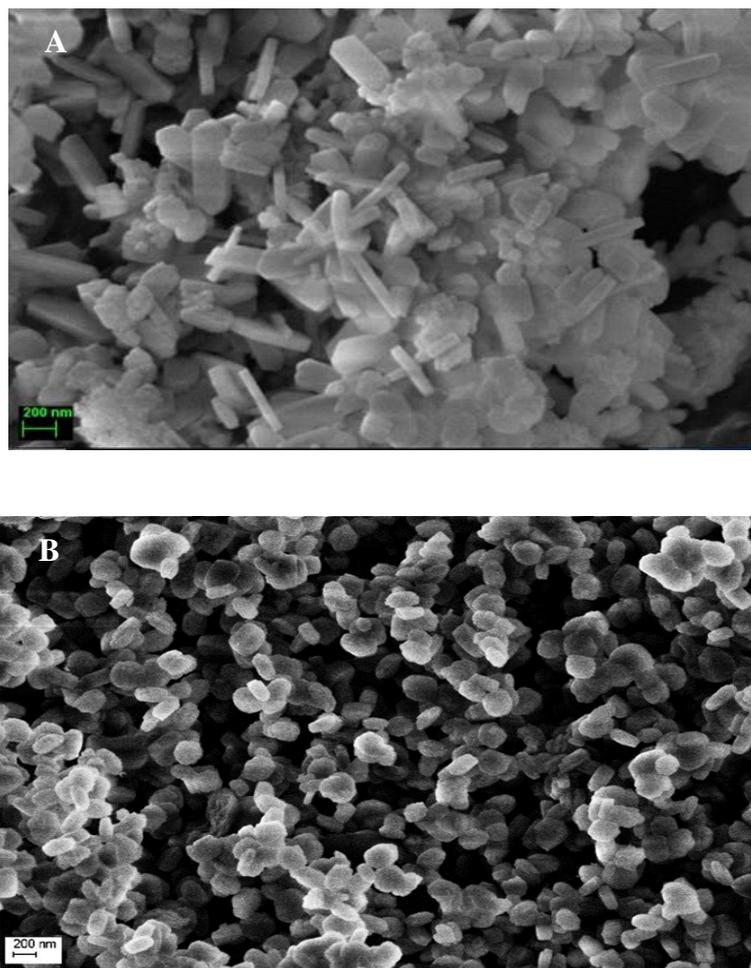


Figura 6.12. Imágenes de SEM de la zeolita ZSM-5-4.5-48h (barra de escala: 200 nm). Tratamiento térmico A) 500°C y B) 900°C.

6.2.3.4 Evaluación de la acidez

Como es bien sabido, la fuerza y concentración de los sitios ácidos activos de Bronsted y Lewis es fundamental para maximizar el beneficio catalítico de los sólidos con estructura jerarquizada. Por tal motivo, para estudiar esta importante propiedad de las zeolitas por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se seleccionaron las muestras jerarquizadas ZSM-5-2-48 y ZSM-5-4.5-48h por presentar características texturales similares en su forma protónica luego del intercambio iónico. Cabe señalar que, se incorporó la matriz H-ZSM-5 tradicional para fines comparativos.

La determinación y cuantificación de los sitios ácidos de los sólidos sintetizados se realizó a partir de los espectros FTIR luego de la adsorción de piridina de acuerdo al protocolo descrito en el Capítulo 3, sección 3.8.1.

 GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

En la Tabla 3 se muestran los resultados de distribución de sitios ácidos obtenidos por FTIR luego de la desorción de piridina a 400 °C en las muestras analizadas.

Tabla 3. Sitios ácidos de la zeolita ZSM-5 tradicional y las meso/microporosa sintetizada con almidón soluble

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	Totales	L/B
H- ZSM-5 T	35.56	57.80	93.36	0.61
H-ZM-5-2-48h	17.84	6.56	24.4	2.72
H-ZSM-5-4.5-48 h	17.86	14.61	32.47	1.22

* $\mu\text{mol/g}$ de material

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la introducción de mesoporosidad adicional en la zeolita ZSM-5 redujo tanto los sitios ácidos de Lewis, como los de Bronsted, en comparación con la matriz microporosa tradicional. Es sabido que la acidez de las zeolitas está principalmente asociada con la presencia de aluminio tetraédricamente coordinado y la distribución de estos átomos dentro del marco de la zeolita afectará su fuerza ácida. Es decir, un alto contenido de esta especie sugiere una mayor acidez en la zeolita (Yang et al., 2020). Tal como se analizó por RMN de sólidos de Al^{27} (Figura 6.8), la banda correspondiente al aluminio tetraédricamente coordinado en la muestra jerarquizada con almidón fue menos intensa y ligeramente ancha en comparación con la de la matriz tradicional, lo que revela un entorno local heterogéneo alrededor del átomo de aluminio dentro de la red zeolítica. Es sabido que la concentración de las especies de Al seguidas por RMN será proporcional al área del pico correspondiente.

Por lo tanto, y en consonancia con los resultados obtenidos por ICP, la muestra jerarquizada presenta una reducción de la concentración de Al tetraédrico y una consecuente disminución de la acidez.

6.2.3.5 Efecto del tipo de carbohidrato natural empleado como plantilla mesoporosa

Para investigar el efecto del tipo de carbohidrato natural sobre la formación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas se utilizó anhidro glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$) como plantilla biomesoporosa en la síntesis de estos materiales.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

En este sentido, para llevar a cabo la síntesis hidrotérmal de las zeolitas ZSM-5 meso/microporosas se empleó 2 g de glucosa siguiendo el mismo procedimiento detallado en la Sección 6.2.1 en un tiempo de cristalización de 48 h, ya que con esa cantidad de carbohidrato y en ese tiempo se obtuvieron zeolitas jerarquizadas con óptimas características texturales y cristalinas. El material sintetizado se designó como ZSM-5-Glu-48h.

En la Figura 6.13 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-5 modificada con glucosa.

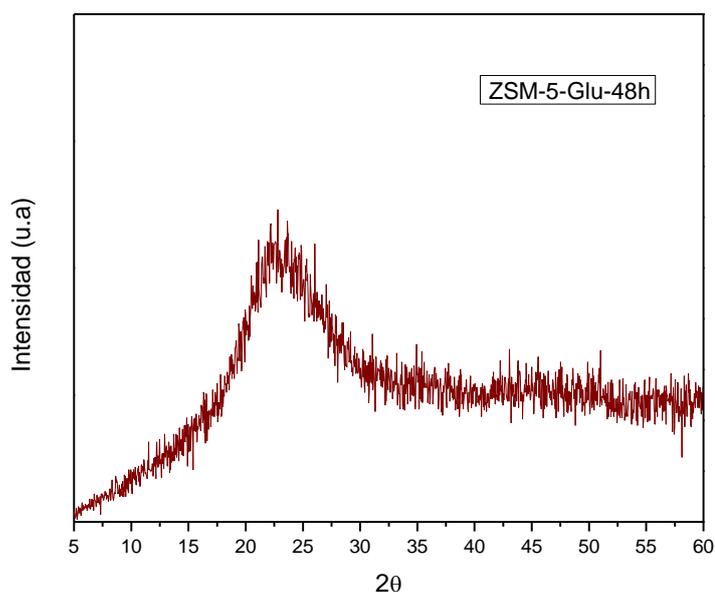


Figura 6.13. Patrón de DRX de la muestra sintetizada con glucosa como plantilla supramolecular.

Como se aprecia en el difractograma, el material obtenido mediante la incorporación de glucosa en el gel de síntesis no presentó la estructura zeolítica MFI, ya que se obtuvo el patrón de un sólido amorfo. Esta amorficidad, no deseada en este material, podría deberse a las reacciones químicas que experimenta la glucosa durante el tratamiento hidrotérmal, favorecidas por las condiciones alcalinas de la mezcla de reacción, la alta temperatura de síntesis (140 °C) y el tiempo de cristalización (48 h). La caramelización de la glucosa, también denominada pirólisis, ocurre cuando este monosacárido se calienta a elevadas temperaturas (por encima de los 120°C) en presencia de catalizadores ácidos o básicos generando compuestos químicos volátiles de color pardo con aroma típico a caramelo. En este caso, esta reacción de caramelización pudo haber sido inducida por la basicidad del medio de reacción (pH=11), la elevada temperatura y el prolongado tiempo de síntesis hidrotérmal. El hidróxido de

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

tetrapropilamonio (TPAOH), agente director de estructura microporosa (ADE), actúa como base catalizando esta reacción. Un monosacárido, como la glucosa, en presencia de una base enoliza y su potencial de reducción aumenta generando un proceso de descomposición.

Cuando se utilizó almidón soluble como plantilla mesoporosa, bajo las mismas condiciones de síntesis, esta reacción no ocurrió, ya que este carbohidrato es más estable por ser un polisacárido y no se reduce como sucedió con la glucosa. Por este motivo, se seleccionó el almidón soluble como plantilla supramolecular para el estudio del efecto del tipo de calentamiento.

6.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS ZSM-5 CON POROSIDAD ADICIONAL MEDIANTE RADIACIÓN POR MICROONDAS.

Es bien sabido que las zeolitas son empleadas en la industria en infinidad de procesos, por lo cual se busca producir estos materiales a mayor escala y de forma más sustentable. En este sentido, el tiempo de síntesis es un factor clave para reducir la demanda de energía utilizada en la misma (Meng y Xiao, 2014). Es por esta razón que se evaluó la cristalización bajo radiación por microondas, ya que este tipo de calentamiento es una tecnología simple y eficaz para minimizar este importante parámetro de síntesis. Es posible lograr una reducción de días a horas e incluso a pocos minutos. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la disminución del tiempo podría ser consecuencia del calentamiento uniforme y rápido de la mezcla de reacción.

Este tipo de energía acelera la disolución de los precursores del gel de síntesis lo que origina una alta concentración de núcleos en poco tiempo. De este modo se modifica la cinética de nucleación y el crecimiento de cristales de las zeolitas (Ou et al., 2017; Majdinasab et al., 2019; Zeng et al., 2021). La síntesis acelerada por microondas de zeolitas tradicionales mostró muy buenos resultados en términos de eficiencia (Le et al., 2019; Wei et al., 2019).

En esta sección se propone la generación de zeolitas ZSM-5 jerarquizadas mediante calentamiento por radiación de microondas en presencia de almidón soluble como plantilla biomesoporosa. En estas síntesis se analizó el efecto del tiempo de radiación en la estructura cristalina y formación de mesoporosidad adicional en las muestras preparadas. A su vez, se estudió los posibles cambios en la morfología de los cristales y la propiedad de acidez en los sólidos sintetizados mediante este tipo de calentamiento en comparación con el tratamiento hidrotermal convencional.

6.3.1 Preparación de zeolitas ZSM-5 meso/microporosas

Para la preparación del gel de síntesis se procedió con el mismo procedimiento experimental descrito anteriormente (Sección 6.2.1). Por su parte, el proceso de cristalización se llevó a cabo en un microondas Monowave 300 Anton Paar (2.455 GHz). Este sistema de microondas tiene una potencia ajustable en el rango 0-800 W y una guía de ondas (monomodo) equipada con un dispositivo de agitación y un detector de temperatura IR.

El gel de síntesis se transfirió a reactores tubulares de cuarzo con septum de 10 ml de capacidad. El método de calentamiento convencional en estufa emplea 140 °C para el proceso de cristalización. Considerando a la temperatura como un parámetro crucial para obtener zeolitas con buena cristalinidad y estructura, se mantuvo ese mismo valor en estos ensayos. Además, se fijó la presión en un valor próximo al de la síntesis hidrotermal. Es por ello que, en el caso de la síntesis rápida por microondas se trabajó a 140 °C, una presión de 4 atm y a tres tiempos de síntesis (30, 15 y 5 min) a efectos de comparación. Durante el proceso se aplicó agitación magnética y se controlaron automáticamente la temperatura y presión. A su vez, la potencia del sistema fue 150 W y la frecuencia de operación 2.45 GHz.

Los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados en estufa a 110 °C durante toda una noche. Finalmente, los sólidos fueron tratados térmicamente bajo desorción con flujo de N₂ y calcinados a 500 °C por 8 h para eliminar todos los compuestos orgánicos retenidos en la estructura. Las zeolitas obtenidas fueron designadas como ZSM-5-*x*-*y*, donde *x* indica el contenido de almidón soluble e *y* el tiempo de cristalización en min.

Las zeolitas jerarquizadas obtenidas fueron sometidas a un intercambio iónico con una solución NH₄Cl 1M a 80 °C durante 40 h seguido de un tratamiento térmico (desorción con flujo de N₂ y calcinación) a 500°C por 8 h para obtener la forma protónica (H-Zeolita).

6.3.2. Caracterización de las zeolitas ZSM-5 microporosas y jerarquizadas

Los sólidos obtenidos mediante la síntesis por microondas fueron analizados con las técnicas de caracterización especificadas en la Sección 6.2.2.

6.3.3. Resultados y Discusión

6.3.3.1. Efecto del tiempo de radiación por microondas

En la Figura 6.14 se ilustran los patrones de difracción obtenidos por DRX de las zeolitas sintetizadas en función del tiempo de cristalización bajo este tipo de calentamiento. Cabe señalar que se añadió el difractograma de la muestra modificada con 2 g de almidón soluble, pero obtenida mediante tratamiento hidrotérmal convencional por 48 h a fines comparativos.

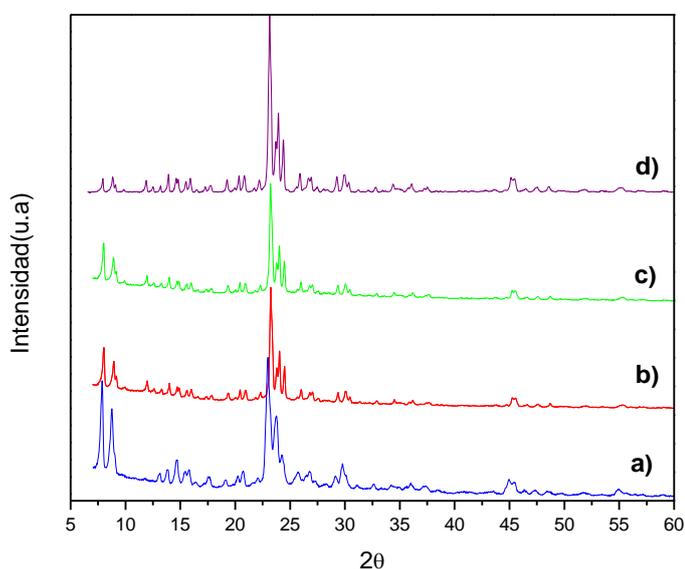


Figura 6.14. Patrones de DRX de los materiales preparados. Efecto del tipo y tiempo de calentamiento para cristalización a) ZSM-5-2-48h (hidrotérmal); b) ZSM-5-2-30 min; c) ZSM-5-2-15min y d) ZSM-5-2-5 min.

De dichos resultados se evidencia que al reducir en modo significativo el tiempo de cristalización de 48 h a solo 30, 15 y 5 minutos empleando radiación por microondas, se consiguió la obtención de la estructura cristalina con picos de difracción bien resueltos e intensos, sin la presencia de material amorfo en las muestras preparadas. A partir del análisis de los difractogramas de rayos X se confirmó que este tipo de calentamiento rápido y uniforme para el proceso de cristalización es capaz de producir zeolitas con características de elevada cristalinidad en un corto tiempo de síntesis.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Este resultado es concordante con lo informado en la literatura sobre este particular. Somani y col. (2003) sintetizaron zeolitas ZSM-5 microporosas mediante ambos métodos de calentamiento (convencional y radiación por microondas) y encontraron que la radiación por microondas redujo casi a la mitad el tiempo de cristalización con respecto al del tratamiento hidrotermal. Los autores reportaron que esta importante reducción en el tiempo de cristalización fue el resultado del elevado potencial del agua activa para disolver los precursores del gel de síntesis mediante calentamiento por microondas. La energía de radiación de microondas destruye los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua por la oscilación de iones y rotación del dipolo de agua generando así el agua activa. De este modo, el par solitario del grupo OH del agua activa tiene un mayor potencial para disolver los precursores de la mezcla de síntesis en comparación con el agua normal.

Por otro lado, al emplear materiales carbonosos como plantillas, Koo y col. (2010) encontraron que estos materiales absorben radiación generando así la activación de su superficie. De este modo se consigue una mejor interacción entre las partículas de carbón con la fuente de sílice en la solución de síntesis, lo que favorece la velocidad de cristalización.

Por su parte, en la Figura 6.15 (A y B) se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a -196°C y su correspondiente distribución de tamaño de poros estimados a partir del modelo BJH de estos mismos sólidos.

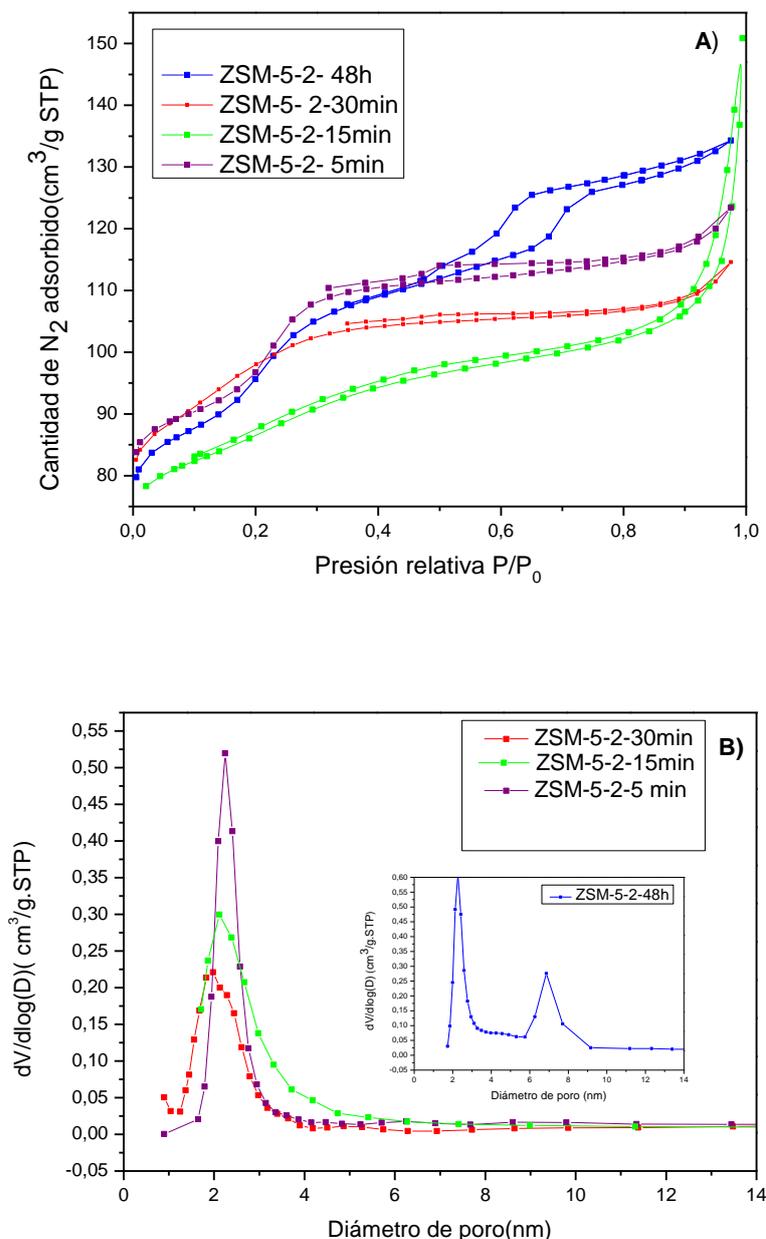


Figura 6.15. (A) Isothermas de adsorción y desorción de N₂ a -196 °C y (B) Distribución de tamaño de poros. Efecto del tipo y tiempo de calentamiento para cristalización.

A partir de las isothermas presentadas en la Figura 6.15 (A) es posible observar que las zeolitas sintetizadas por microondas exhiben isothermas combinadas tipo I y IV debido al llenado de microporos y condensación reversible de poros con loops de histéresis más estrechos, en comparación con el de la muestra ZSM-5-2-48h (hidrotermal). Los resultados de este análisis confirman la existencia de estructuras micro y mesoporosas en los sólidos obtenidos mediante cristalización bajo radiación por microondas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Por su parte, en la Figura 6.15 (B) se observa una considerable diferencia en lo que respecta a la distribución de tamaño de poros. Como puede verse, los materiales obtenidos luego de 30, 15 y 5 min de cristalización por microondas presentaron una distribución más acotada (alrededor de 1- 4.5 nm), a diferencia del método hidrotérmico convencional (ZSM-5-2- 48 h). Esta observación es similar a la reportada por Hasan y col. (2015) quienes generaron mesoporosidad adicional en las zeolitas ZSM-5 mediante tratamiento alcalino bajo radiación por microondas y calentamiento convencional en condiciones hidrotermales. Los autores concluyeron que la aplicación de microondas en la desilicación de zeolitas fue más eficiente con respecto al método convencional, ya que se obtuvieron mesoporos con tamaños relativamente pequeños y una distribución más estrecha en un tiempo de tratamiento alcalino significativamente reducido.

Este resultado ratifica lo informado en la literatura sobre la aplicación de radiación por microondas en la síntesis de zeolitas, en la que se logra un mejor control de la distribución de tamaño de partículas y de tamaño de poro, relativamente más estrechas en comparación con el método de calentamiento convencional (Majdinasab et al., 2019; Abello y Pérez Ramírez, 2009).

Las propiedades texturales de las muestras preparadas con almidón mediante ambos tipos de calentamiento se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades texturales de los materiales preparados en función del método de calentamiento.

Muestras	S_{BET} (m^2/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	V_{Meso} (cm^3/g)	V_{Total} (cm^3/g)
ZSM-5 T	266.21	0.121	0.066	0.187
ZSM-5- 2- 48h	275.34	0.056	0.151	0.207
ZSM-5- 2- 30 min	260.98	0.090	0.087	0.177
ZSM-5- 2- 15 min	273.56	0.091	0.083	0.174
ZSM-5-2-5 min	277.57	0.059	0.132	0.191

De acuerdo a estos resultados puede verse que el tipo y tiempo de cristalización no afectaron significativamente los valores de área superficial de las muestras estudiadas. En cuanto al volumen de micro y mesoporos se observó una leve diferencia para el caso de las zeolitas sintetizadas a mayores tiempos con calentamiento por microondas. El volumen de

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

porosidad secundaria que se obtuvo en las 3 muestras preparadas fue levemente inferior al del calentamiento convencional, lo que demuestra que es posible generar mesoporosidad adicional en la matriz microporosa mediante la aplicación de radiación por microondas más rápidamente en comparación con el tratamiento hidrotérmico. En base a los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción y desorción de N_2 se comprobó que no existen diferencias destacables en las propiedades texturales de los materiales sintetizados por microondas en cortos tiempos de cristalización con respecto al calentamiento convencional de 48 h.

En la Figura 6.16 se muestran las micrografías de SEM de las muestras ZSM-5-2-48h y la sintetizada por microondas en un tiempo de cristalización de 30 min (ZSM-5-2-30 min). Como puede verse en las imágenes, no se observan diferencias significativas en la morfología de las muestras, lo que indica que ambos métodos de calentamiento para el proceso de cristalización son igualmente buenos para obtener zeolitas ZSM-5 jerarquizadas. Sólo se pudo observar una ligera diferencia en la agregación de tamaño del cristal apreciándose cristales homogéneos, aunque de menor tamaño.

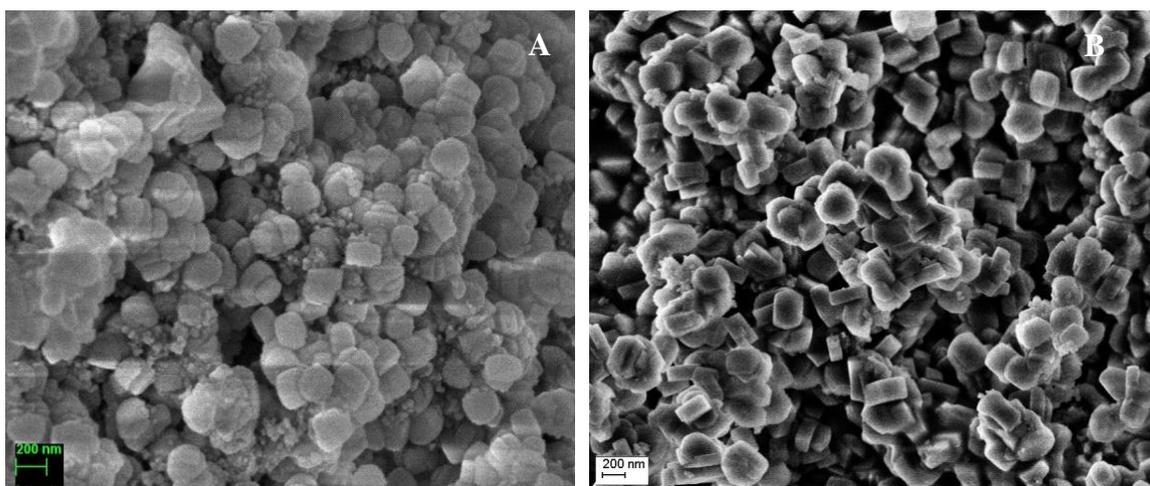


Figura 6.16. Imágenes de SEM de las muestras (barra de escala: 200 nm) A) ZSM-5-2-48h y B) ZSM-5-2-30 min.

Para estudiar la ubicación de las especies de aluminio en el marco de la zeolita sintetizada mediante calentamiento por microondas, se seleccionó una de las muestras preparadas (ZSM-5-2-30 min) y se caracterizó por resonancia magnética nuclear (RMN). En la Figura 6.17 se exponen los espectros de resonancia magnética en sólidos del Al^{27} de la zeolita jerarquizada mediante microondas y la matriz ZSM-5 tradicional (ZSM-5-T), a fines comparativos. En la misma se observa que la zeolita modificada con almidón mediante cristalización por radiación de microondas (ZSM-5-2-30 min) presenta un pico ligeramente

amplio y de menor intensidad que el de la matriz ZSM-5 microporosa (centrado en 52.8 ppm). Esta observación confirma la incorporación del aluminio dentro de la estructura zeolítica. A su vez, en el espectro de la zeolita con porosidad adicional (ZSM-5-2-30 min) se visualiza otra resonancia muy pequeña alrededor de 0 ppm, indicando la presencia de un bajo contenido de aluminio en coordinación octaédrica en este material.

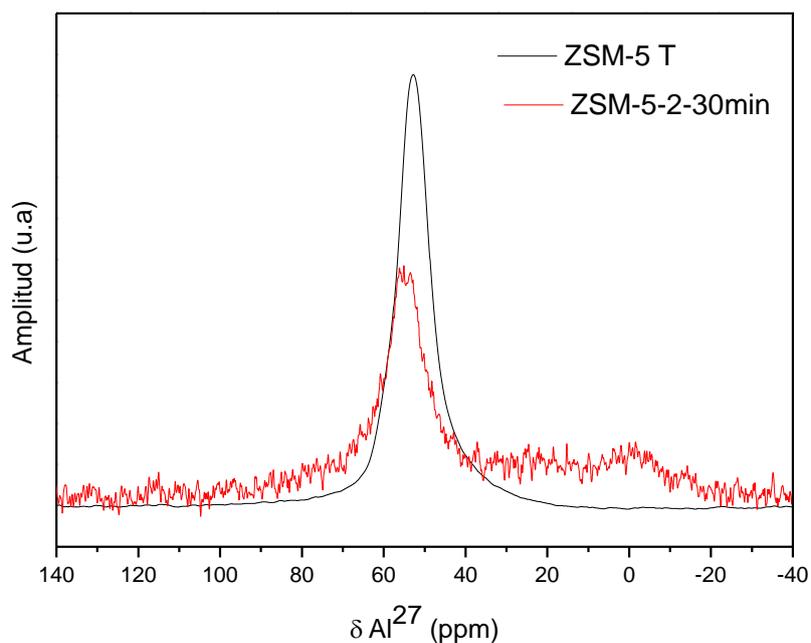


Figura 6.17. Espectros de RMN de Al^{27} de la zeolita ZSM-5 microporosa y la jerarquizada mediante calentamiento por microondas (ZSM-5-2-30 min).

Es bien sabido que la acidez de las zeolitas está relacionada con el contenido de aluminio en la red zeolítica, por lo que un alto contenido de estas especies sugiere mayor acidez en estos materiales favoreciendo la actividad catalítica. Por tal motivo, para estudiar el efecto del tiempo de radiación por microondas sobre esta importante propiedad se seleccionó la muestra jerarquizada ZSM-5-2-30 min y la matriz ZSM-5 tradicional en su forma protónica y se evaluaron por espectroscopia FTIR con adsorción de piridina y posterior desorción al vacío a 400°C . Las concentraciones de los sitios ácidos de Bronsted (B) y Lewis (L) ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) se determinaron mediante la intensidad de las bandas de absorción de 1545 y 1455 cm^{-1} , respectivamente. En la Tabla 5 se expone la cuantificación de sitios ácidos de Lewis y Bronsted ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) y la relación Lewis a Bronsted (L / B) para cada una de las muestras preparadas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Tabla 5. Sitios ácidos de la zeolita ZSM-5 tradicional y la meso/microporosa sintetizada bajo radiación por microondas.

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	Totales	L/B
H- ZSM-5 T	35.56	57.80	93.36	0.61
H- ZSM-5 -2-48h	17.84	6.56	24.4	2.72
H-ZSM-5-2-30 min	12.29	7.74	20.03	1.59

* $\mu\text{mol/g}$ de material

A partir de los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR se puede visualizar una disminución de los sitios ácidos totales en la zeolita jerarquizada mediante síntesis por microondas con respecto a la matriz microporosa tradicional. Esta disminución en la concentración total de ácidos se debe tanto a los sitios de Lewis como los de Bronsted, siendo en estos últimos más significativa. Un comportamiento similar se observó en las muestras jerarquizadas mediante tratamiento hidrotermal convencional. Es sabido que los sitios ácidos de Bronsted están relacionados con la concentración y el entorno local del aluminio dentro del marco de la zeolita. Por RMN se observó que en el espectro de la muestra ZSM-5-2-30 min la señal correspondiente al Al tetraédricamente coordinado en la red zeolítica fue notablemente más baja en cuanto a intensidad y ligeramente más ancha con respecto al de la matriz tradicional, revelando la presencia de heterogeneidad del entorno local alrededor de estos átomos que podría atribuirse al corto tiempo de síntesis. Esta observación analizada a partir de los resultados de RMN podría ser la causa de la reducción en la cantidad de sitios ácidos en las zeolitas jerarquizadas bajo cristalización por microondas.

Cabe mencionar que las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas con 2 g de almidón soluble mediante ambos métodos de calentamiento (convencional y radiación por microondas) se seleccionaron para la evaluación catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas y de fotodegradación de contaminantes orgánicos, cuyos resultados se presentan en los Capítulos 9 y 10, respectivamente.

6.4 MODIFICACIÓN POR INCORPORACIÓN DE CATIONES METÁLICOS.

Luego de la síntesis hidrotérmica y la de microondas detallada en las secciones anteriores se procedió a un intercambio de los sólidos con NH_4Cl . Las zeolitas en forma amonio fueron modificadas mediante la incorporación de especies catiónicas metálicas, haciéndolas más activas y selectivas para realizar el estudio de su actividad catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

Para este estudio se seleccionó a la zeolita ZSM-5 preparada con 4.5 g de almidón soluble en un tiempo de cristalización de 2 días, nombrada como ZSM-5-4.5-48h, ya que este material presentó óptimas propiedades texturales conservando la microporosidad y cristalinidad característica.

La especie metálica seleccionada para este estudio fue el zirconio (Zr) donde la incorporación de este metal a la zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación por vía húmeda a partir de una solución acuosa de la sal precursora, cloruro de zirconio octahidratado ($\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich).

Las zeolitas ZSM5-T y ZSM-5-4.5-48h en su forma amonio se colocaron en contacto con una solución acuosa de $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y se mantuvieron a 80 °C en un evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad, para permitir una distribución más homogénea. Luego, los sólidos se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h. Por último, fueron tratados térmicamente por desorción en corriente de N_2 (20 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C (rampa 20 °C/min), seguido de una calcinación en atmósfera estática oxidante a la misma temperatura durante 8 h. En todos los casos se buscó incorporar un 3 % p/p de Zr. Las zeolitas impregnadas se nombraron como Zr-ZSM-5 T y Zr-ZSM-5-4.5 -48h.

6.4.1 Caracterización y Resultados de los materiales modificados

La estructura cristalina de las zeolitas modificadas por la incorporación de zirconio fue analizada por Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 6.18 se presentan los difractogramas de DRX de las zeolitas ZSM-5 T y ZSM-5-4.5-48h modificadas mediante la incorporación de Zr.

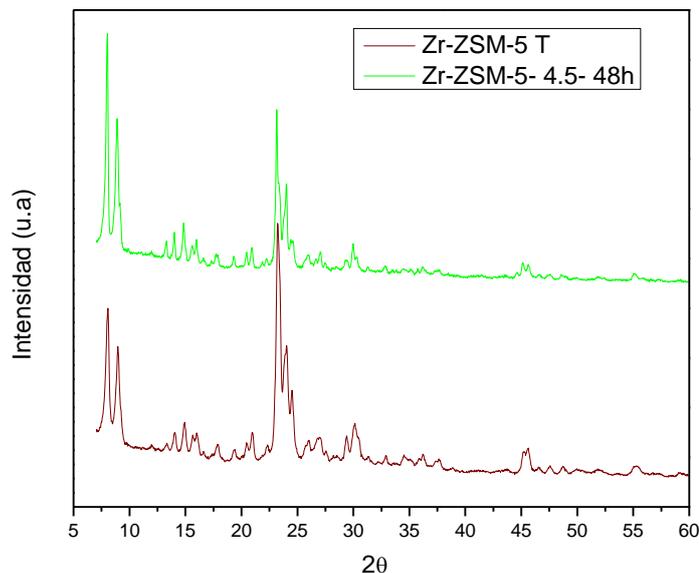


Figura 6.18. Difractogramas de DRX de las zeolitas modificadas con Zr.

Los resultados de DRX confirmaron que los materiales modificados por la incorporación de Zr mediante impregnación húmeda mantienen la estructura cristalina propia de las zeolitas ZSM-5 con señales de difracción bien definidas e intensas. En base a esta observación se concluye que las estructuras zeolíticas no fueron influenciadas por los distintos tratamientos químicos y térmicos realizados para la incorporación de este catión metálico, ni por su posterior activación.

La composición porcentual de zirconio incorporado en las muestras se estableció por espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X cuyo equipo fue descrito en el Capítulo 3, Sección 3.5. El elemento metálico a analizar es estable térmica y químicamente, difícil de digerir para poder determinarlo mediante la técnica de ICP. Para realizar este estudio, se seleccionó a la zeolita Zr-ZSM-5 T como patrón de referencia para determinar el porcentaje de este catión incorporado en base a los valores previamente calculados. El contenido de metal efectivamente incorporado en esta muestra fue del 2.1 % p/p, algo inferior a los valores teóricos calculados.

La acidez de las zeolitas Zr-ZSM-5 T y Zr-ZSM-5-4.5-48h se evaluó mediante adsorción de piridina y posterior desorción al vacío a 400 °C. En la Tabla 6 se detalla la cuantificación los de sitios ácidos de Lewis y Bronsted ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) y la relación de los mismos (L/ B).

Tabla 6. Sitios ácidos de las zeolitas modificadas con Zr.

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	Totales	L/B
H-ZSM-5 T	35.56	57.8	93.36	0.61
Zr- ZSM-5 T	30.37	128.10	158.47	0.23
H-ZSM-5-4.5-48h	17.86	14.61	32.47	1.22
Zr-ZSM-5-4.5-48h	20.39	15.07	35.46	1.35

*(μmol /g de catalizador)

A partir de los resultados obtenidos por FTIR, se puede observar una modificación de los sitios ácidos tras la incorporación del catión metálico con respecto a las matrices zeolíticas de partida. En ambos materiales se generó un incremento de los sitios ácidos totales. En el caso de la zeolita Zr-ZSM-5 T, el aumento de los sitios ácidos totales se debe principalmente a sitios de Bronsted. Este significativo incremento de la acidez Bronsted en este material se adjudicaría a la presencia de Zr. De acuerdo a lo reportado por Nystrom y col. (2018), este aumento podría corresponder a la estabilización catiónica de los estados de transición formados sobre los sitios ácidos originales por interacciones electroestáticas (Nystrom et al., 2018).

Si bien la diferencia fue menor, en la muestra jerarquizada modificada con Zr el incremento en los sitios ácidos totales con respecto al material de partida (H-ZSM-5-4.5-48h), se debe principalmente a un aumento de los sitios ácidos de Lewis, ya que no se encontraron diferencias significativas en cuanto a la concentración de sitios de Bronsted de ambos materiales. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la modificación de los sitios ácidos de Lewis ocasionada por la incorporación del zirconio podría deberse a la interacción de este catión metálico con los grupos OH. Estas especies se comportan de manera similar a los Al extrared y contribuyen positivamente al incremento de los sitios de Lewis (Hou et al., 2018).

6.5 CONCLUSIONES

En el presente capítulo se presentaron los resultados de la síntesis de zeolitas ZSM-5 microporosas con porosidad adicional, en el rango de los mesoporos, mediante el empleo de plantillas naturales (carbohidratos naturales supramoleculares). Además, se evaluaron dos métodos diferentes de calentamiento: hidrotérmico convencional en autoclave y radiación por microondas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

Las zeolitas sintetizadas fueron extensamente caracterizadas por diferentes técnicas fisicoquímicas, entre ellas: difracción de rayos X (DRX); Isotermas de adsorción y desorción de N₂; Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de Al²⁷; Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM); y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Por un lado, se prepararon zeolitas ZSM-5 jerarquizadas mediante tratamiento hidrotermal bajo condiciones de presión autogenerada a 140°C utilizando hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) como agente director de estructura microporosa y almidón soluble como plantilla biomesoporosa. En esta síntesis se estudió el efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal, tipo y contenido de carbohidrato incorporado en el gel de síntesis en la formación de la estructura MFI, cristalinidad, parámetros texturales, características morfológicas y acidez de los sólidos obtenidos.

Para investigar la influencia del tiempo de cristalización, se sintetizaron una serie de muestras empleando 3 g de almidón durante diferentes periodos de tiempo (96, 48, 12, 3 y 1 h). Por difracción de rayos X se observó que 1 h de tratamiento hidrotermal no fue suficiente para la formación de la estructura cristalina MFI deseada. No obstante, a partir de los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ se encontró que la síntesis hidrotermal efectuada en 48 h fue la que aseguró las óptimas características texturales, en cuanto a mesoporosidad, conservando la cristalinidad y microporosidad propias de las zeolitas ZSM-5.

Para evaluar el efecto del contenido de almidón soluble sobre la generación de mesoporosidad, se prepararon una serie de muestras bajo el mismo procedimiento añadiendo diferentes cantidades de carbohidrato (2, 3, 4.5, 6 y 8 g) en la mezcla de síntesis en un tiempo de tratamiento hidrotermal de 48h. En este punto, se demostró que la incorporación de este carbohidrato en el proceso de síntesis tiene un efecto significativo, tanto en la formación de la estructura cristalina característica de las zeolitas ZSM-5, como en la generación de mesoporosidad adicional. Por DRX, se encontró que cuando el contenido de almidón superó los 6 g se obtuvo un material amorfo. No obstante, y con una cierta pérdida de cristalinidad en los sólidos sintetizados con la incorporación del carbohidrato, se obtuvieron zeolitas cristalinas para el resto de las concentraciones evaluadas.

A su vez, el almidón indujo la formación de mesoporos en la matriz, ya que las propiedades texturales mostraron variaciones notables, con más de un 200% de aumento en el volumen de mesoporos con respecto a la tradicional. Por resonancia magnética nuclear de sólidos se confirmó que la mayoría de los átomos de aluminio están incorporados dentro de la estructura zeolítica. Por su parte, las imágenes de TEM reafirmaron los resultados anteriores en cuanto a la generación de mesoporos adicionales y mostraron una buena dispersión dentro la

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

estructura microporosa MFI. En cuanto a la morfología de los cristales, en las imágenes de SEM se observó que si bien las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas presentaron los cristales hexagonales característicos de las MFI, se apreciaron modificaciones en la morfología con el incremento del contenido de almidón incorporado en el gel de síntesis.

Además, se comprobó que las zeolitas ZSM-5 modificadas con almidón conservaron su elevada estabilidad térmica característica, de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX luego de tratamiento térmico a 900°C.

En cuanto a la acidez, la introducción de mesoporosidad redujo la cantidad total de sitios ácidos, tanto Lewis como Bronsted, con respecto a la zeolita ZSM-5 microporosa.

También se evaluó el efecto del tipo de carbohidrato natural empleado como plantilla mesoporosa sobre la formación de la estructura cristalina. Para ello, se preparó una muestra con 2 g de glucosa, bajo el mismo protocolo de síntesis a 140 °C durante 48 h. Se encontró que el sólido modificado con este carbohidrato no presentó la estructura cristalina propia de las zeolitas ZSM-5, el cual podría adjudicarse a un proceso de descomposición de la glucosa favorecido por las condiciones de síntesis (basicidad, altas temperaturas y tiempo de tratamiento hidrotermal).

Por otra parte, con la finalidad de acortar los tiempos de cristalización y aplicar procesos de síntesis que contribuyan a la química verde, se prepararon zeolitas ZSM-5 meso/microporosas mediante calentamiento por radiación de microondas y empleando almidón soluble como plantilla supramolecular. En esta síntesis se realizó un estudio comparativo del efecto del tipo y tiempo de calentamiento para el proceso de cristalización tanto para la formación de la estructura y cristalinidad, como en la generación de mesoporosidad en este tipo de materiales. Manteniendo el resto de las condiciones de síntesis se varió el tiempo de radiación microondas (30, 15 y 5 min). En este punto es interesante destacar que se obtuvieron zeolitas ZSM-5 jerarquizadas con elevada cristalinidad en tan sólo 5 minutos de cristalización.

En cuanto a la porosidad no se encontraron diferencias significativas en las características texturales de las zeolitas jerarquizadas mediante aplicación por microondas en cortos tiempos de cristalización con respecto al tratamiento hidrotermal convencional de 48 h. A su vez, por RMN se confirmó la incorporación del aluminio en posición tetraédrica dentro de la red zeolítica para estos materiales. La cantidad total de sitios ácidos en la zeolita jerarquizada mediante radiación por microondas se mantuvo en valores próximos a los obtenidos por el método hidrotermal.

Por su parte, las imágenes de SEM revelaron que el tipo y tiempo de calentamiento empleado no afectó la morfología de los cristales, por lo que ambos métodos son igualmente buenos para generar zeolitas ZSM-5 jerarquizadas.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

En base a estos resultados es posible asegurar que se pueden obtener zeolitas meso/microporosas por procedimientos más sustentables empleando una plantilla biomesoporosa renovable, sin toxicidad y de bajo costo como es el almidón. Además, a través del calentamiento por microondas se pueden reducir los tiempos de síntesis a unos pocos minutos.

En cuanto a las características de estas zeolitas modificadas mediante la incorporación de Zr por impregnación húmeda, se encontró por difracción de rayos X que el Zr-zeolita (Zr-ZSM-5 T y Zr-ZSM-5-4.5-48 h) conservaron su estructura con elevada cristalinidad. Además, se encontró que la incorporación de este catión metálico en la zeolita jerarquizada generó un incremento en la cantidad de sitios ácidos totales con respecto al material en su forma protónica (H-ZSM-5-4.5-48h), principalmente en los sitios ácidos de Lewis.

Referencias

- Abelló, S., and Pérez-Ramírez, J. Accelerated generation of intracrystalline mesoporosity in zeolites by microwave-mediated desilication. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(16) (2009) 2959-2963.
- Álzate Carvajal, E. N., Quintero Castaño, V. D., and Lucas Aguirre, J. C. Determination of compositional and thermal properties of flour and starch of chachafruto (*Erythrina Edulis Triana Ex Micheli*). *Revista Temas Agrarios*, 18(2) (2013) 21-35.
- Aspramonte, S, Tavella, A., Mariño. M., Albarracín.M., Osella.C., Boix.A. Empleo de bio-templates para la síntesis de materiales mesoporosos empleados en la captura de CO₂. Congreso Argentino de Catálisis, Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (2017).
- Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2) (1993) 347-354.
- Fukasawa, T., Otsuka, K., Murakami, T., Ishigami, T., and Fukui, K. Synthesis of zeolites with hierarchical porous structures using a microwave heating method. *Colloid and Interface Science Communications*, 42(2021) 100430.
- González, M. D., Cesteros, Y., and Salagre, P. Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation. *Microporous and mesoporous materials*, 144(1-3) (2011) 162-170.
- Hasan, Z., Jun, J. W., Kim, C. U., Jeong, K. E., Jeong, S. Y., and Jung, S. H. Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. *Materials Research Bulletin*, 61(2015) 469-474.
- Hoang, P. H., and Dat, N. M. Study on using cellulose derivatives as pore directing agent for preparation of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst. *Advanced Powder Technology*, 32(10) (2021) 3927-3933.
- Huiyong, C., Hongxia, X., Xianying, C., and Yu, Q. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3) (2009) 396-402
- Hou, X., Qiu, Y., Tian, Y., Diao, Z., Zhang, X., and Liu, G. Reaction pathways of n-pentane cracking on the fresh and regenerated Sr, Zr and La-loaded ZSM-5 zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 349(2018) 297-308.
- Jiang, J., Ji, S., Duanmu, C., Pan, Y., Wu, J., Wu, M., and Chen, J. Self-assembly of fibrous ZSM-5 zeolites in the presence of sodium alginate. *Particuology*, 33(2017) 55-62.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., and Yip, A. C. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, 30(3) (2019) 467-484.
- Jin, L., Xie, T., Liu, S., Li, Y., and Hu, H. Controllable synthesis of chainlike hierarchical ZSM-5 templated by sucrose and its catalytic performance. *Catalysis Communications*, 75 (2016) 32-36.
- Jury, F. A., Polaert, I., Estel, L., and Pierella, L. B. Enhancement of synthesis of ZSM-11 zeolite by microwave irradiation. *Microporous and mesoporous materials*, 198 (2014) 22-28.
- Kappe, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46) (2004) 6250-6284.
- Kim, S., Park, G., Woo, M. H., Kwak, G., and Kim, S. K. Control of hierarchical structure and framework-Al distribution of ZSM-5 via adjusting crystallization temperature and their effects on methanol conversion. *ACS Catalysis*, 9(4) (2019) 2880-2892.
- Koo, J. B., Jiang, N., Saravanamurugan, S., Bejblová, M., Musilová, Z., Čejka, J., and Park, S. E. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. *Journal of Catalysis*, 276(2) (2010) 327-334.
- Le, T., Wang, Q., Pan, B., Ravindra, A. V., Ju, S., and Peng, J. Process regulation of microwave intensified synthesis of Y-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 284 (2019) 476- 485.
- Lima, R. B., Neto, M. M., Oliveira, D. S., Santos, A. G., Souza, L. D., and Caldeira, V. P. Obtainment of hierarchical ZSM-5 zeolites by alkaline treatment for the polyethylene catalytic cracking. *Advanced Powder Technology*, 32(2) (2021) 515-523.
- Liu, Y., Zhou, X., Pang, X., Jin, Y., Meng, X., Zheng, X., and Xiao, F. S. Improved para-xylene selectivity in meta-xylene isomerization over ZSM-5 crystals with relatively long b-axis length. *ChemCatChem*, 5(6) (2013) 1517-1523.
- Luo, X. L., Pei, F., Wang, W., Qian, H. M., Miao, K. K., Pan, Z., and Feng, G. D. (2018). Microwave synthesis of hierarchical porous materials with various structures by controllable desilication and recrystallization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 262 (2018) 148-153.
- Ma, Y., Hu, J., Jia, L., Li, Z., Kan, Q., and Wu, S. Synthesis, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous ZSM-5 zeolite. *Materials Research Bulletin*, 48(5) (2013) 1881-1884.
- Majdinasab, A. R., Manna, P. K., Wroczynskyj, Y., van Lierop, J., Cicek, N., Tranmer, G. K., and Yuan, Q. Cost-effective zeolite synthesis from waste glass cullet using

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

- energy efficient microwave radiation. *Materials Chemistry and Physics*, 221(2019) 272-287.
- Meng, X., and Xiao, F. S. Green routes for synthesis of zeolites. *Chemical reviews*, 114(2) (2014) 1521-1543.
 - Morales-Pacheco, P., Alvarez-Ramirez, F., Del Angel, P., Bucio, L., and Dominguez, J. M. Synthesis and structural properties of zeolytic nanocrystals I. MFI type zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6) (2007) 2368-2378.
 - Nystrom, S., Hoffman, A., and Hibbitts, D. Tuning Brønsted acid strength by altering site proximity in CHA framework zeolites. *ACS Catalysis*, 8(9) (2018) 7842-7860.
 - Ou, X., Xu, S., Warnett, J. M., Holmes, S. M., Zaheer, A., Garforth, A. A., and Fan, X. Creating hierarchies promptly: Microwave-accelerated synthesis of ZSM-5 zeolites on macrocellular silicon carbide (SiC) foams. *Chemical Engineering Journal*, 312 (2017)1-9.
 - Ren, S., Gong, C., Zeng, P., Guo, Q., and Shen, B. Synthesis of flammulina-like mordenite using starch as template and high catalytic performance in crack of wax oil. *Fuel*, 166 (2016) 347-351.
 - Sabarish, R., y Unnikrishnan, G. Synthesis, characterization and catalytic activity of hierarchical ZSM-5 templated by carboxymethyl cellulose. *Powder technology*, 320(2017) 412-419.
 - Somani, O. G., Choudhari, A. L., Rao, B. S., and Mirajkar, S. P. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3) (2003) 538-545.
 - Tao, H., Li, C., Ren, J., Wang, Y., and Lu, G. Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(7) (2011) 1820-1827.
 - Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10) (2015) 1051-1069.
 - Treacy, M. M., and Higgins, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition. Elsevier (2007).
 - Velaga, B., Doley, R., and Peela, N. R. Rapid synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites for the reactions involving larger reactant molecules. *Advanced Powder Technology*, 32(4) (2021)1033-1046.

GENERACIÓN DE MESOPOROSIDAD EMPLEANDO CARBOHIDRATOS NATURALES

- Wang, Y. D., Liu, Z. C., Yuan, X. H., and Xie, Z. K. Starch assisted self-assembly of zeolite crystals to chain structures. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 24(2008) 1485–1488.
- Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Liu, S., Du, Y., and Xiao, F. S. Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 340(1-3) (2009)126-130.
- Wei, P., Zhu, X., Wang, Y., Chu, W., Xie, S., Yang, Z., and Xu, L. Rapid synthesis of ferrierite zeolite through microwave assisted organic template free route. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279 (2019) 220-227.
- Yang, Y., Jiang, W., Jiang, J., Qiu, Q., Mao, P., Wu, M., and Zhang, L. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites templated by sodium alginate toward enhanced catalytic activity for esterification. *Journal of Solid State Chemistry*, 292(2020) 121686.
- Zeng, X., Hu, X., Song, H., Xia, G., Shen, Z. Y., Yu, R., and Moskovits, M. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 323(2021) 111262.

*Parte 2: JERARQUIZACIÓN DE ZEOLITAS
MEDIANTE LA TÉCNICA TOP-DOWN*

*7: TRATAMIENTO ALCALINO DE
ZSM-11 CON DISTINTAS BASES*

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se describió en el Capítulo 1, existe una amplia variedad de alternativas que pueden aplicarse para la generación de mesoporosidad auxiliar en la matriz microporosa de las zeolitas. Entre los métodos *top-down* se pueden mencionar las modificaciones post-síntesis, tales como la desilicación utilizando soluciones de distintas bases (NaOH, KOH, NH₄OH, NaCO₃) que generan una destrucción parcial de la estructura cristalina a través del lixiviado selectivo del silicio del marco de la zeolita. La extracción de este elemento mediante un post tratamiento resulta efectiva para la obtención de zeolitas jerarquizadas.

Las zeolitas meso/microporosas obtenidas mediante el proceso de desilicación combinan las propiedades propias de estos materiales, como fuerte acidez, alta estabilidad térmica y elevada área superficial, con la facilidad de procesos difusivos para moléculas más voluminosas. Sin embargo, la formación de mesoporosidad mediante condiciones severas de tratamiento alcalino excesivo puede originar el deterioro total de la estructura zeolítica (Pérez-Ramírez et al., 2008). Por este motivo es fundamental evaluar las condiciones operativas que garanticen el objetivo de jerarquización sin dañar las características estructurales.

Groen y col. (2004) estudiaron la formación de mesoporos intracristalinos en las zeolitas ZSM-5 comerciales como resultado de la extracción selectiva de silicio de la estructura zeolítica mediante tratamiento alcalino con NaOH, conservando las propiedades intrínsecas de estos materiales (elevada área superficial, selectividad de forma y acidez). Los autores determinaron que el tratamiento alcalino puede controlarse variando el tiempo de contacto y la temperatura, con la finalidad de obtener un cierto ajuste del tamaño y volumen de los mesoporos adicionales. De acuerdo a sus resultados es posible mantener la microporosidad y no afectar negativamente las propiedades de estos materiales.

Por su parte, Ogura y col. (2001) reportaron la creación de mesoporos con tamaño uniforme en las zeolitas ZSM-5 sometiendo estos materiales a un tratamiento post síntesis con una disolución básica de NaOH en la que el silicio se extrajo selectivamente del marco de la zeolita. Los autores reportaron que las especies de sílice disueltas son fáciles de precipitar sobre la superficie de los cristales de ZSM-5 formando una capa de sílice (SiO₂) amorfa que puede causar el bloqueo de los microporos. Por consiguiente, las especies silíceas amorfas eluidas en la solución alcalina durante el proceso de desilicación condujeron a la creación de mesoporos adicionales entre los cristalitos de la zeolita.

En el presente capítulo se propone la generación de zeolitas ZSM-11 que combinan micro y mesoporosidad en su estructura mediante tratamiento alcalino post síntesis empleando diferentes tipos de bases. Además, se presentan los resultados más relevantes relacionados con

la caracterización de las zeolitas jerarquizadas y su modificación mediante la incorporación de cationes metálicos para su posterior evaluación catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

7.2. PREPARACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11 JERARQUIZADAS

Para la generación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas se partió del procedimiento experimental reportado por la Dra. Ing. Eliana Digulio en su trabajo de tesis doctoral (2020), utilizando sus condiciones óptimas de operación (Temperatura, concentración de base y tiempo de contacto) para efectuar el tratamiento alcalino post síntesis en estas matrices. Dicho protocolo empleaba una solución de NaOH de diferentes concentraciones (0.1, 0.2 y 0.3 M) para efectuar el proceso de desilicación. La autora determinó que la solución 0.3 M resultó más efectiva trabajando a 65 °C y 30 min, ya que con estas condiciones se obtuvieron zeolitas ZSM-11 con porosidad secundaria con los mejores parámetros texturales (superficie externa, volumen total de poros, diámetro de poros), particularmente en cuanto a mesoporosidad, conservando la cristalinidad y microporosidad propias de estas matrices.

A partir de dichos resultados, en este apartado se presenta la formación de zeolitas ZSM-11 con porosidad secundaria empleando distintas bases, tales como hidróxido de potasio (KOH, STREM CHEMICAL), hidróxido de amonio (NH₄OH, marca Cicarelli Pro análisis) y carbonato de sodio (Na₂CO₃, Cicarelli). A su vez, se realizó un estudio comparativo del efecto de tipo de base empleada sobre la estructura cristalina, porosidad y morfología de las zeolitas modificadas luego de aplicar el tratamiento alcalino.

El tratamiento consistió en poner con contacto 30 ml de una solución 0.3 M de las diferentes bases por gramo de zeolita ZSM-11 microporosa en su forma sódica (Na-ZSM-11). Dicho material de partida fue previamente sintetizado mediante el tratamiento hidrotermal de 14 días (previamente descrito, Capítulo 4, sección 4.3.1). La desilicación se realizó bajo agitación constante y sobre un baño de agua termostático para homogeneizar la temperatura, que se mantuvo a 65° C durante 30 minutos. El proceso se detuvo colocando el beaker en un baño de agua fría. Luego, el producto resultante se recuperó por filtración y se dejó secar en estufa a 110 °C durante 24 h. Los materiales preparados se nombraron como ZSM-11-x, siendo *x* el tipo de base empleada para el tratamiento.

Posteriormente las muestras preparadas fueron intercambiadas con una solución acuosa de cloruro de amonio (NH₄Cl, Biopack) 0.5 M a 80°C durante 1h. Se realizaron tres intercambios sucesivos y entre cada proceso se dejó decantar el sólido, retirando el NH₄Cl sobrenadante y reponiendo la misma cantidad de solución. Una vez finalizado el procedimiento,

el sólido fue recuperado por filtración en vacío y secado en estufa por 24 h obteniendo de este modo la forma amonio de las zeolitas jerarquizadas (NH₄- zeolita).

7.2.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

Las zeolitas ZSM-11 tradicional y las jerarquizadas fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (DRX); área superficial mediante método BET, isothermas de adsorción y desorción de N₂ para determinar parámetros texturales tales como volumen de poro(a P/P₀= 0.974) y microporo (método t-plot), distribución de tamaño de poro (método BJH) y superficie externa obtenida por el método t-plot; espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); microscopia electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear por polarización directa con desacople de protones y rotación de ángulo mágico en estado sólido de (RMN MAS) de Al²⁷. Los equipos utilizados así como las condiciones de operación para la caracterización de todos los sólidos preparados fueron detallados en el Capítulo 3.

7.2.2. Resultados y Discusión

En la Figura 7.1 se presentan los patrones de difracción de Rayos X (DRX) de la zeolita ZSM-11 tradicional y las correspondientes luego del tratamiento alcalino, según el tipo de base empleada. Los resultados de DRX confirman la conservación de la estructura cristalina en todos los materiales luego del tratamiento alcalino aplicado para todas las bases evaluadas. En todos los patrones de difracción presentados es posible observar los picos característicos de las zeolitas con topología ZSM-11 ($2\theta = 7$ y 9° y $2\theta = 23$ y 24°).

Sin embargo, es interesante destacar cierta pérdida de cristalinidad (disminución en las intensidades de los picos) relativa a la muestra microporosa de partida, más notoria en el caso de las muestras tratadas con KOH y Na₂CO₃ y nula para el de la zeolita ZSM-11-NH₄OH. De cualquier manera, no se observa la presencia de fase amorfa (aparición de un gran hombro en el rango de 2θ entre 23 y 24°) en ningún caso.

Para el caso de la muestra ZSM-11-KOH es posible apreciar que las intensidades de las señales características de difracción son ligeramente menos intensas, especialmente en la región de gran ángulo $2\theta = 23-24^\circ$, que los de la zeolita modificada con Na₂CO₃. Esta reducción de la cristalinidad en la estructura de ambos materiales, podría adjudicarse a la generación de poros adicionales de mayor tamaño, lo que produce la disminución del dominio cristalino

TRATAMIENTO ALCALINO DE ZSM-11 CON DISTINTAS BASES

característico. El análisis de DRX reveló que tanto el KOH, como Na_2CO_3 son bases más activas con respecto al NH_4OH para efectuar la extracción de la sílice en el marco de la zeolita, sin deterioro total de la estructura original de la matriz.

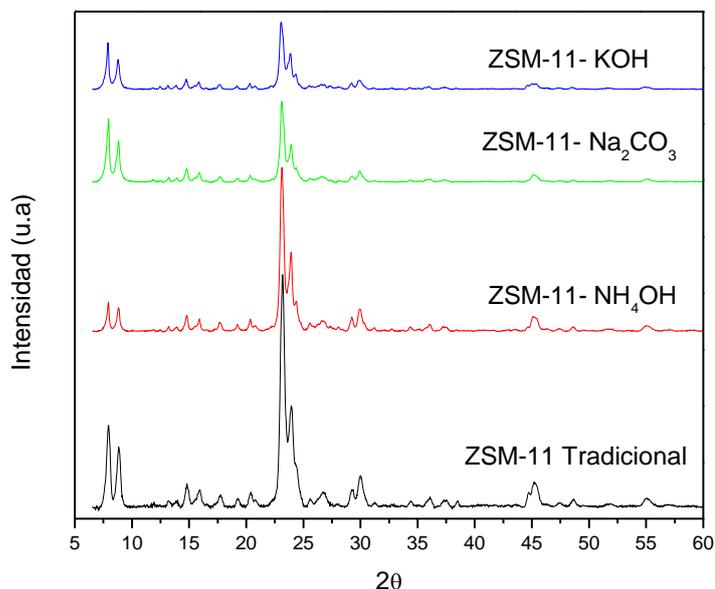


Figura 7.1. Difractogramas de las zeolitas ZSM-11 luego del tratamiento alcalino con diferentes bases.

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C en función de la presión relativa y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro de las zeolitas ZSM-11 antes y después del tratamiento alcalino con las distintas bases son mostradas en la Figura 7.2.

Con respecto a la Figura 7.2 (A), se puede observar que la matriz ZSM-11 de partida presentó una típica isoterma del Tipo I acorde a la clasificación de IUPAC (Thommes et al., 2015) propia de los materiales microporosos, tal como se detallase anteriormente en el capítulo 3, sección 3.3.1.

El efecto del tratamiento alcalino en la estructura de las zeolitas se evidenció claramente en las isothermas de adsorción de las muestras modificadas con KOH y Na_2CO_3 . En ambos casos, la pendiente de estas curvas resultó mayor que para la zeolita de partida en la zona de bajas presiones ($P/P_0 < 0.4$). Este resultado indica un incremento notable en el volumen adsorbido de nitrógeno para estos materiales. Además, mostraron isothermas combinadas Tipo I (en el rango de baja presión relativa) y IV (en el rango de presión relativa intermedia y alta) con una mayor adsorción de nitrógeno a una presión relativa P/P_0 entre 0.44 a 0.97. La aparición de un lazo de histéresis pronunciado a P/P_0 superior a 0.44, se atribuye al fenómeno de condensación capilar característico de los materiales mesoporosos. Este resultado confirma la

TRATAMIENTO ALCALINO DE ZSM-11 CON DISTINTAS BASES

existencia de porosidad adicional en la estructura microporosa en estas muestras. De esta manera se estaría en condiciones de confirmar la jerarquización de la zeolita microporosa de partida.

Por su parte, la zeolita ZSM-11 tratada con NH_4OH mostró una isoterma muy similar a la obtenida para la matriz tradicional, sin *loop* de histéresis pronunciado en comparación con el de los otros materiales. En base a este resultado es posible descartar el empleo de esta solución para el tratamiento de jerarquización, ya que al tratarse de una base débil, no tiene la fuerza suficiente para lograr la extracción de los átomos de Si fuertemente retenidos en la red zeolítica.

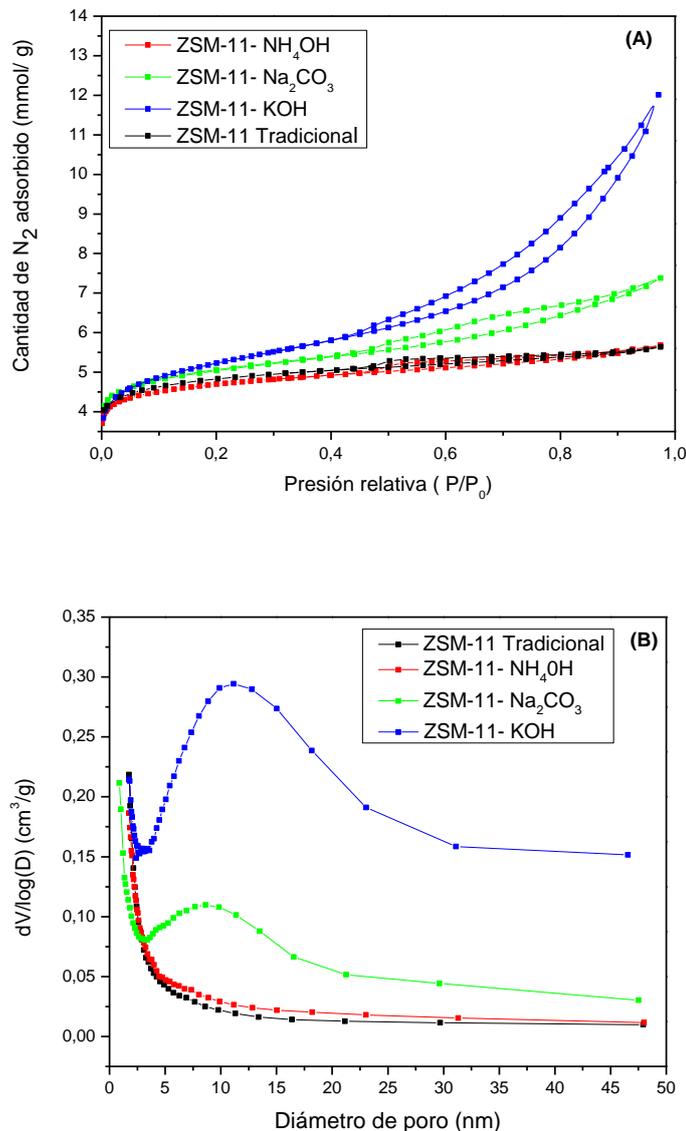


Figura 7.2. Efecto del tipo de base. (A) Isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 196°C , (B) Distribución de tamaño de poro de los materiales obtenida por el método de BJH a partir de la rama de adsorción.

 TRATAMIENTO ALCALINO DE ZSM-11 CON DISTINTAS BASES

En cuanto a las curvas de distribución de tamaño de poro obtenidas a partir de la rama de adsorción de las isothermas, se puede apreciar que para el caso de la zeolita ZSM-11- NH₄OH no se evidencia variación en la distribución de tamaños de poros entre este material y la matriz de partida (ZSM-11 Tradicional), lo que sería un indicio de que el tratamiento alcalino con esta base no generó mesoporosidad apreciable en esta matriz.

En cambio, en las muestras modificadas con KOH y Na₂CO₃ se confirma la formación de mesoporosidad adicional en su estructura, ya que ambos materiales presentaron una amplia distribución de tamaño de poros. En el caso de la zeolita ZSM-11-KOH, la distribución en el rango de los mesoporos presenta una señal más intensa, pero menos acotada, observándose una base más amplia. De acuerdo a lo reportado en la literatura, una distribución de tamaño de poro muy ancha es característica en las zeolitas jerarquizadas mediante desilicación debido a que este tratamiento alcalino post síntesis provoca una disolución incontrolada del silicio presente en la estructura de la zeolita (Groen et al.,2007), originando cavidades o huecos en el rango de los mesoporos.

En la Figura 7.2 (B) se puede observar claramente que, la zeolita modificada con Na₂CO₃, mostró una menor dispersión de tamaño de poros comprendida entre 1 y 21 nm y centrada alrededor de 8.6 nm. Por el contrario, la amplitud del rango de distribución en la muestra ZSM-11-KOH fue superior, con un tamaño de poros comprendido entre 1.7 y 31 nm, con un máximo centrado alrededor de 11 nm. Estos resultados sugieren que el tamaño y la cantidad de poros dependen fuertemente del tipo de base empleada para efectuar este procedimiento de jerarquización.

Los parámetros texturales de las matrices ZSM-11 antes y luego de efectuar el tratamiento alcalino con las diferentes bases se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de las zeolitas modificadas con diferentes bases.

Muestras	S _{BET}	S _{EXT}	V _{Micro}	V _{Meso}	V _{Total}	V _{Micro} /V _{Total}
	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	
ZSM-11 Tradicional	282.90	85.20	0.129	0.066	0.195	0.661
ZSM-11-NH ₄ OH	318.54	84.97	0.126	0.071	0.197	0.639
ZSM-11-Na ₂ CO ₃	303.29	110.29	0.126	0.130	0.256	0.492
ZSM-11-KOH	367.82	171.80	0.106	0.310	0.416	0.255

De la Tabla 1, se evidencia claramente el impacto significativo que tiene el tipo de base empleada sobre las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Como es bien sabido, el área superficial BET y la relación de volumen de microporos y mesoporos son una buena indicación de la calidad de las zeolitas jerarquizadas. Las muestras desilicadas presentaron valores de área de superficie BET superiores al de la matriz microporosa de partida. A su vez, es posible apreciar una relación directa entre este parámetro y la mesoporosidad de los materiales. El incremento significativo en el área de la superficie externa de las zeolitas modificadas en función de la base empleada es consecuencia de la contribución de mesoporosidad auxiliar en estos materiales, lo que facilita un mejor acceso de los reactivos hacia los sitios ácidos catalíticamente activos (Ogura et al., 2001).

Por otra parte, es interesante destacar que la relación entre el volumen de microporos /volumen total de poros ($V_{\text{Micro}}/V_{\text{Total}}$) muestra una dependencia con la base empleada durante el tratamiento. Considerando que el volumen de microporos permanece casi inalterado luego del tratamiento, es posible asignar esta variación a la aparición de nuevos mesoporos en el material. Por lo tanto, se puede relacionar esta variación de $V_{\text{Micro}}/V_{\text{Total}}$ con el grado de jerarquización alcanzado.

Las dos últimas entradas de la tabla (matrices modificadas con KOH y Na_2CO_3) presentan valores de área de superficie específica BET, superficie externa (mesoporosa) y volumen total de poros considerablemente superiores a los de la matriz de partida (ZSM-11 Tradicional). El aumento apreciable del área de superficie externa y el volumen total de poros después del tratamiento podría atribuirse a la formación de algunos mesoporos en lugar de microporos en la estructura de estos materiales. Acorde a lo reportado en la literatura, los mesoporos generados mediante este tratamiento alcalino están interconectados y accesibles desde la superficie externa de la zeolita (Hasan et al., 2015).

Para el caso de la muestra tratada con KOH, los valores de superficie externa y volumen de mesoporos, respectivamente son aún superiores que los obtenidos en ZSM-11- Na_2CO_3 . No obstante, este incremento de mesoporosidad auxiliar ocurre a expensas de la reducción de microporosidad en su estructura. Esta disminución en el volumen de microporos podría explicarse por el deterioro ocasionado en la estructura cristalina luego del tratamiento. Como puede observarse, el volumen de microporos en la muestra ZSM-11-KOH es levemente inferior con respecto al obtenido en la zeolita modificada con Na_2CO_3 .

Cabe destacar que la zeolita ZSM-11-KOH presentó una relación $V_{\text{Micro}}/V_{\text{Total}}$ ($V_{\text{Micro}}/V_{\text{Total}}= 0.255$) menor que la de la muestra modificada con Na_2CO_3 ($V_{\text{Micro}}/V_{\text{Total}}= 0.492$). Esta variación es consecuencia de la mayor fuerza del hidróxido de potasio como base. Estos resultados se sustentan con el análisis previo de difracción de rayos X (Figura 7.1) que reveló

una disminución de la cristalinidad en ambos materiales con respecto a la matriz de partida, en especial para ZSM-11-KOH.

Por su parte, la zeolita ZSM-11-NH₄OH no mostró diferencias significativas en cuanto a sus parámetros texturales al comparar este material con la matriz ZSM-11 tradicional. Se puede visualizar que tanto el volumen total de poros y el de microporos, como el área externa (mesoporosa) siguen correspondiendo al de un material microporoso. Esto podría adjudicarse a que la fuerza básica de este hidróxido es menor en comparación con las otras soluciones evaluadas. Sin embargo, el valor obtenido de área superficial específica BET fue superior al de la zeolita ZSM-11 microporosa. Este comportamiento está de acuerdo a los resultados de DRX (Figura 7.1) donde se observó una alta cristalinidad en la estructura de este material luego de efectuar el tratamiento con esta base.

Groen y col. (2007) reportaron la formación de mesoporosidad en las matrices ZSM-5 mediante desilicación. Los autores realizaron un estudio profundo de diferentes parámetros con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas que permitiesen llevar a cabo este tratamiento a gran escala. Entre las variables investigadas se menciona el tipo de base (fuerte y débil) tales como hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de amonio (NH₄OH). Durante la desilicación, la solución alcalina dona su grupo hidróxido (OH⁻) para llevar a cabo la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, lo que conduce a la disolución de la sílice en la superficie externa de los cristales originando la creación de poros de mayor tamaño en la matriz de partida. A su vez, las zeolitas sufren un intercambio iónico con el exceso de cationes provenientes de la solución alcalina y el producto resultante tiene iones positivos (Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺) que actúan como contraión para compensar la carga negativa del tetraedro de aluminio. En este sentido, los cationes juegan un papel importante en el equilibrio de carga en el marco de la zeolita.

Los autores concluyeron que el catión alcalino tiene un impacto fuerte sobre la superficie externa (mesoporosa) de los materiales luego de efectuar el tratamiento. Esto podría atribuirse a la velocidad de disolución del silicio presente en la estructura según el tipo de base empleada. La cinética de disolución incrementa en el orden LiOH < NaOH < KOH, es decir que el hidróxido de potasio posee mayor velocidad de disolución de las especies de silicio en comparación con las otras bases alcalinas.

El uso de hidróxido de amonio como base para la desilicación introduciría como contraión de compensación de carga estructural un catión lábil, como es el NH₄⁺, sin necesidad de realizar un intercambio iónico posterior, seguido de tratamiento térmico. Sin embargo, los autores encontraron que empleando una solución de NH₄OH de la misma concentración que la de NaOH, las propiedades texturales de las muestras preparadas no sufrieron alteración

significativa con respecto a la matriz de partida debido a su débil alcalinidad, al igual que los resultados presentados en la Tabla 1.

Por su parte, el aluminio tetraédricamente incorporado en el marco de la zeolita tiene un rol crucial para lograr con éxito el tratamiento alcalino, puesto que determina la susceptibilidad hacia la extracción de Si, y actúa como un efectivo agente director de poros debido a su capacidad para regular la generación de mesoporos intracrystalinos en estos materiales (Pérez Ramírez et al., 2008; Wei et al., 2015). Por este motivo, es importante tener en cuenta la relación molar Si/Al en el material de partida, ya que el tratamiento con álcali extrae de forma selectiva el Si por sobre el Al. Sin embargo, algunos átomos de Al también podrían ser excluidos de la red sin reincorporarse, disminuyendo de este modo la relación Si/Al en los materiales modificados.

Es por ello que las muestras modificadas luego de efectuar la desilicación con las diferentes bases fueron analizadas por ICP para determinar la composición elemental de Si y Al presente su estructura. Los resultados mostraron que la relación molar Si/Al en las muestras preparadas disminuyó notablemente según la base empleada para efectuar dicho tratamiento. Para el caso de la muestra ZSM-11- NH₄OH no se observó diferencia destacable en la relación molar Si/Al obtenida que fue de 18.19 con respecto al del matriz ZSM-11 microporosa (Si/Al= 19.36). Por su parte, la relación molar Si/Al en las muestras tratadas con Na₂CO₃ e KOH fueron 17.59 y 9.73, respectivamente. El descenso de estos valores en ambos materiales, con respecto al valor obtenido en la zeolita ZSM-11 de partida, fue causado por la eliminación de silicio del marco de la zeolita durante el tratamiento alcalino, demostrando de este modo la efectividad del proceso de desilicación empleando ambas bases.

Es sabido que el contenido porcentual de aluminio aumenta con la remoción gradual del silicio durante el tratamiento alcalino. Por consiguiente, la baja relación molar Si/Al en la muestra tratada con KOH sugiere una mayor proporción de aluminio presente en este material en comparación con las otras zeolitas desilicadas (Fathi et al., 2014).

Estos resultados obtenidos se condicen con la disminución de la cristalinidad, sin la presencia de fase amorfa, observados en los patrones de difracción de DRX (Figura 7.1) y la generación de porosidad secundaria en la estructura (Tabla 1) en ambos materiales, más notoria para el caso de la muestra tratada con KOH.

En el caso de la muestra ZSM-KOH, la baja relación molar Si/Al obtenida con respecto a las otras muestras revela que el silicio extraído durante la desilicación se disolvió en la solución alcalina y no recristalizó (Zhang et al., 2021). Por consiguiente, la lixiviación selectiva del Si en este material ha sido más efectiva, sin provocar la destrucción total de su estructura cristalina, obteniéndose un material con óptimas propiedades textuales en cuanto a la mesoporosidad preservando la microporosidad intrínseca de la zeolita ZSM-11.

Por otro lado, es sabido que la desilicación puede ocasionar la disolución del Al del marco lo que genera especies de aluminio extra red sobre la superficie de la zeolita formando una capa amorfa que bloquea los microporos. Por tal razón, es necesario efectuar un lavado posterior suave con ácido adicional para eliminar estas especies y de este modo abrir nuevamente los microporos y mesoporos generados (Wei et al., 2015; Kerstens et al., 2020).

Para corroborar la posible existencia de aluminio extra red en los materiales modificados luego del tratamiento alcalino, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de Al^{27} . Para ello, se eligió la muestra tratada con KOH por presentar los mejores parámetros texturales en cuanto a mesoporosidad y se la comparó con la matriz microporosa de partida. En la Figura 7.3 se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear de Al^{27} de ambos materiales. En el mismo, se aprecia claramente que el aluminio se mantiene incorporado en el marco de la zeolita luego de aplicar el tratamiento alcalino con hidróxido de potasio, ya que presenta un único pico alrededor de los 54 ppm, asignado a la posición tetraédrica de esta especie en la red (Klinowski, 1984). A su vez, es interesante destacar que en el espectro de la muestra ZSM-11-KOH no se evidencia la presencia de la señal $\delta = 0$ ppm atribuida al aluminio extra red con coordinación octaédrica (Gil et al., 2010). A partir de estos resultados se confirma que la muestra modificada mediante tratamiento alcalino post síntesis no sufrió dealuminación (Jia et al., 2019), por lo que no fue necesario someter a estos materiales a un lavado posterior con ácido. La difícil remoción del aluminio durante el tratamiento alcalino podría explicarse por la carga negativa asociada con los tetraedros de Al en el marco de la zeolita (AlO_4^-), ya que éstos son relativamente inertes al ataque de los aniones hidroxilos provenientes del álcali, lo que dificulta su extracción en el proceso de desilicación. Por consiguiente, bajo la acción del grupo hidróxido cargado negativamente en la solución, el enlace Si-O-Si sin el tetraedro de Al adyacente es propenso a fracturarse ocasionando la eliminación del silicio en la estructura zeolítica y favoreciendo así la generación de mesoporos (Groen et al., 2004; Zhang et al., 2021).

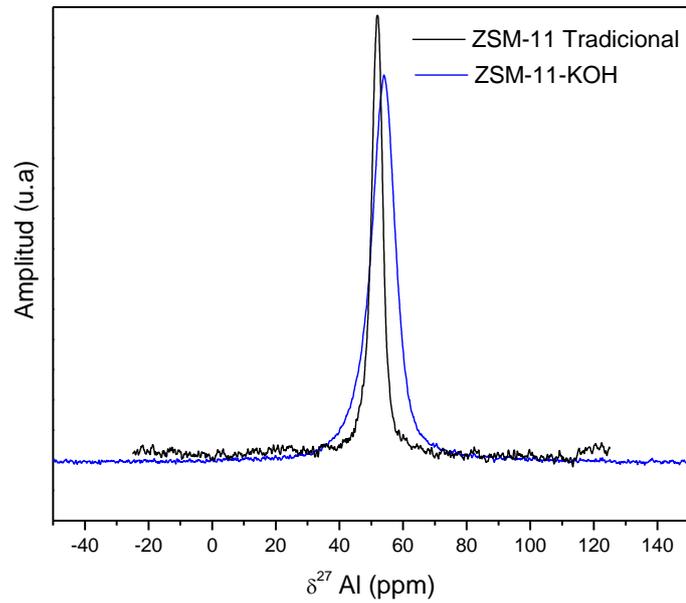
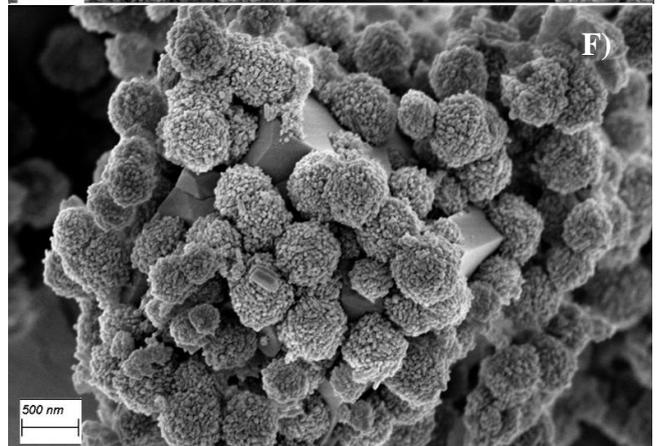
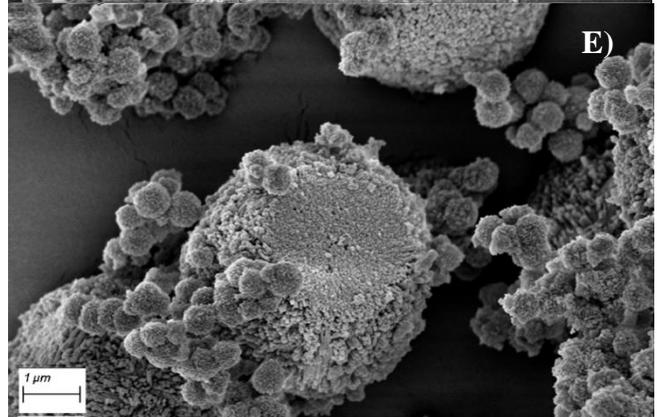
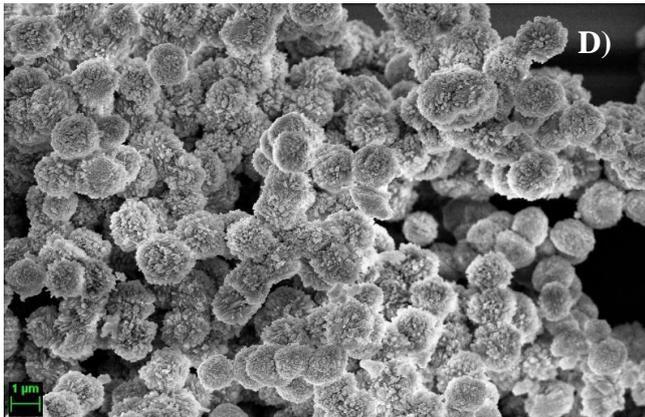
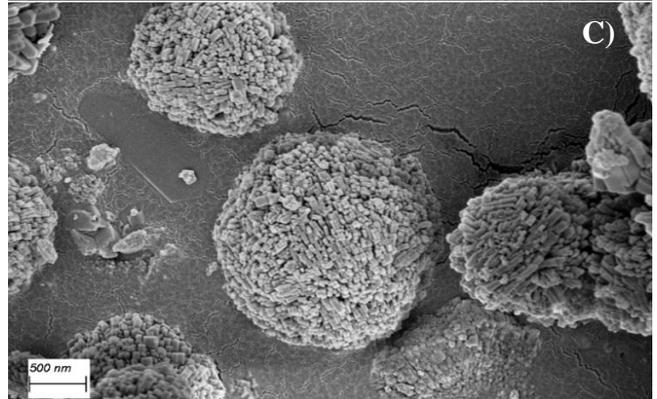
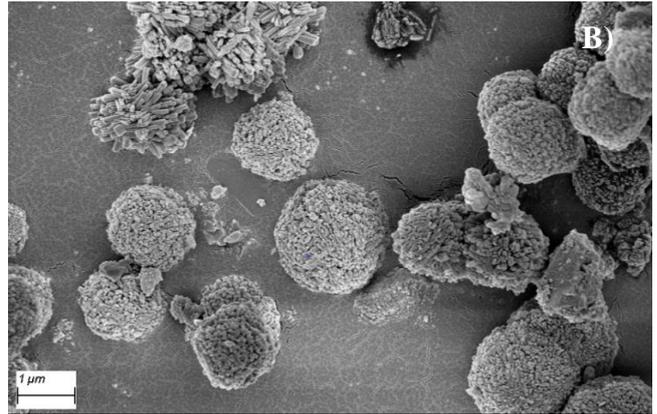
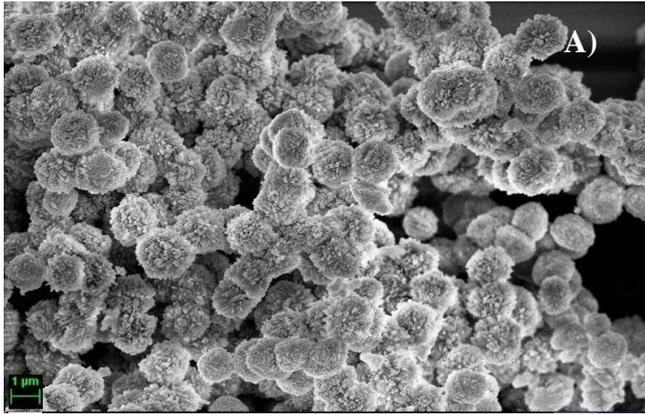


Figura 7.3. Espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos de Al^{27} de las zeolitas ZSM-11 Tradicional y ZSM-11-KOH.

Las muestras preparadas también fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) para investigar el efecto del tipo de base empleado en el tratamiento alcalino sobre la morfología de las mismas. En la Figura 7.4 se muestran las imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-11.

TRATAMIENTO ALCALINO DE ZSM-11 CON DISTINTAS BASES



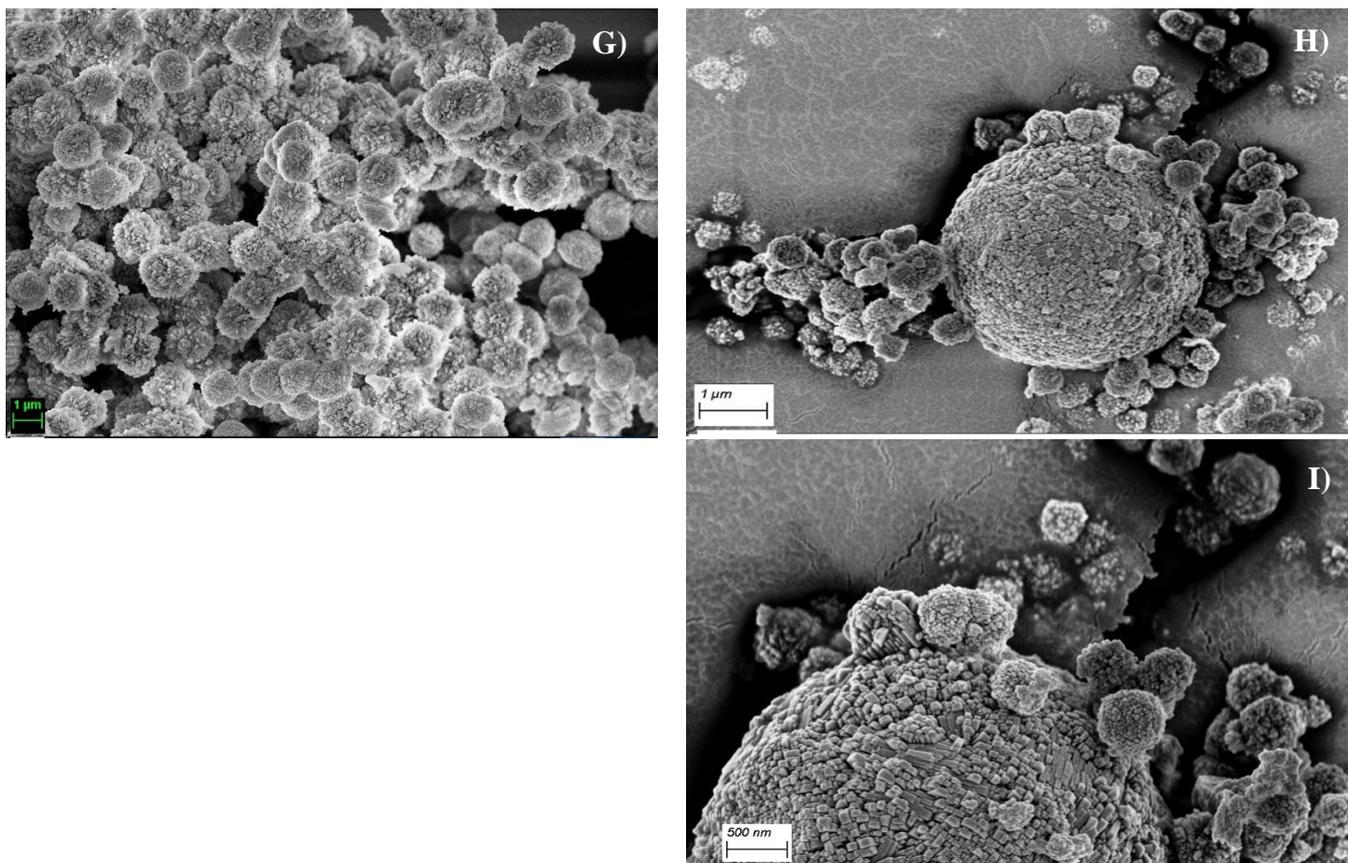


Figura 7.4. Imágenes de SEM de las zeolitas ZSM-11 (barra de escala: 1 μm y 500 nm) Izquierda: A, D y G) matriz ZSM-11 tradicional. Derecha: materiales modificados mediante desilicación con diferentes bases B y C) ZSM-11- NH_4OH ; E y F) ZSM-11-KOH; H e I) ZSM-11- Na_2CO_3 .

Como se puede apreciar, la morfología aparece bien definida en la estructura de todas las muestras luego del tratamiento alcalino empleando diferentes bases, puesto que aparecen los cristales hexagonales característicos de la morfología MEL de las zeolitas ZSM-11 tradicionales. Para el caso de las muestras tratadas con KOH y Na_2CO_3 se observan cristales hexagonales, pero de diferente tamaño con respecto a la matriz ZSM-11 tradicional. Es importante destacar, la ausencia de fase amorfa en todas las zeolitas desilicadas, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX (Figura 7.1). Por lo expuesto, las imágenes de SEM confirmaron la obtención de zeolitas ZSM-11 formadas por una sola fase meso/microporosa, es decir, jerarquizadas.

7.3. MODIFICACIÓN POR INCORPORACIÓN DE CATIONES METÁLICOS

De acuerdo al protocolo detallado en la sección 7.2, luego del intercambio iónico con la solución de NH_4Cl , las zeolitas ZSM-11 (con y sin tratamiento alcalino) fueron modificadas mediante la incorporación de especies catiónicas metálicas para realizar el estudio de su actividad catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas. Para este estudio se seleccionó la muestra ZSM-11-KOH, ya que este material presentó los resultados más favorables en cuanto a la generación de mesoporosidad adicional, preservando la microporosidad intrínseca y la cristalinidad de las matrices con estructura MEL.

Para ello, se escogió el zirconio (Zr) y la incorporación del mismo en la zeolita $\text{NH}_4\text{-ZSM-11-KOH}$ se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación por vía húmeda a partir de una solución acuosa de la sal precursora, cloruro de zirconio octahidratado ($\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich).

Las zeolitas ZSM-11-Tradicional y ZSM-11-KOH en su forma amonio se colocaron en contacto con una solución acuosa de $\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, con la cantidad del metal que se deseaba incorporar para alcanzar un 3 % p/p del mismo. La suspensión se mantuvo a 80 °C en un evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad, para permitir una distribución más homogénea. Posteriormente, los sólidos se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h y luego fueron tratados térmicamente en corriente de N_2 (20 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C (rampa 20 °C/min). Finalmente, los materiales fueron calcinados en mufla con atmósfera oxidante estática manteniendo la temperatura final de 500 °C por 8 h para obtener así la activación del material, Zr-zeolita. Las zeolitas impregnadas se designaron como Zr-ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11-KOH.

7.3.1 Caracterización y Resultados de los materiales modificados

Para corroborar la conservación de la estructura cristalina de las zeolitas modificadas por la incorporación de zirconio, los materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 7.5 se exponen los patrones de DRX de las muestras Zr- ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11-KOH.

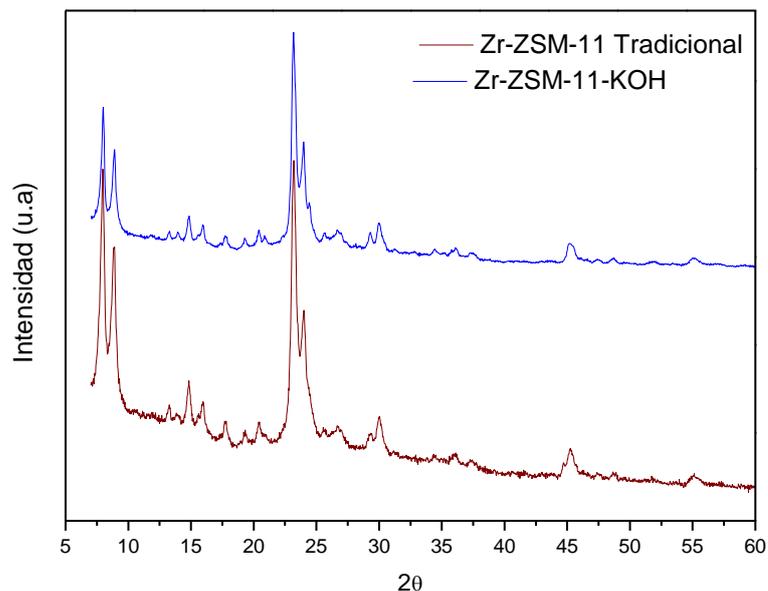


Figura 7.5. Patrones de difracción de Rayos X de los materiales luego de la incorporación de Zr.

Como puede apreciarse en la figura, ambos materiales mostraron la presencia de una estructura cristalina de tipo MEL, con picos de difracción bien definidos de alto orden estructural. De este modo, se corroboró la conservación de la estructura zeolítica luego de efectuar la impregnación húmeda mediante la incorporación de Zr y los tratamientos térmicos posteriores (desorción y calcinación) para su activación.

La composición porcentual de zirconio incorporado en ambos materiales se estableció por espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X cuyo equipo fue descrito en el Capítulo 3, Sección 3.5. El Zirconio es un elemento estable térmica y químicamente, difícil de digerir para poder determinarlo mediante la técnica de ICP. El contenido de metal efectivamente incorporado en ambas muestras Zr-ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11-KOH fue de 2 % y 2.1 % p/p respectivamente, algo inferior a los valores teóricos calculados.

Por otra parte, se evaluó la acidez en las matrices ZSM-11 (con y sin tratamiento alcalino) modificadas por la incorporación de Zr. Para la determinación y cuantificación de los sitios ácidos de ambas muestras, se registraron los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). La piridina se adsorbió como molécula sonda en condiciones de vacío a temperatura ambiente y luego se desorbió a 400 °C y 10^{-4} Torr durante 1 h. La cuantificación de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis ($\mu\text{mol sitio/g catalizador}$) para cada sólido se realizó a partir de las áreas correspondientes a las bandas a 1545 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} , respectivamente

 TRATAMIENTO ALCALINO DE ZSM-11 CON DISTINTAS BASES

utilizando los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados correspondientes (Emeis, 1993). Estos resultados fueron obtenidos a partir de los espectros FTIR medidos a temperatura ambiente, luego de la desorción de piridina a 400 °C.

En la Tabla 2 se presenta la cantidad de sitios ácidos de Lewis y Bronsted ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador) para cada uno de los materiales.

Tabla 2. Cuantificación de los sitios ácidos de las muestras modificadas con Zr.

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	Totales
H-ZSM-11 Tradicional	5.20	60.90	66.10
Zr- ZSM-11 Tradicional	36.18	26.85	63.03
Zr-ZSM-11-KOH	63.15	79.99	143.14

*(μmol /g de catalizador)

Tras la incorporación del catión metálico se observó una modificación de los sitios ácidos en ambas muestras con respecto a la zeolita H-ZSM-11. Particularmente, en el caso de la zeolita ZSM-11 desilicada con KOH, la incorporación de Zirconio generó un incremento significativo de los sitios ácidos totales, tanto de Lewis como Bronsted, aún en comparación con la matriz Zr-ZSM-11 microporosa. Esta observación podría adjudicarse a la baja relación Si/Al (Si/Al= 9.73) y a la elevada superficie externa (Tabla 1) que presentó este material. Todo ello garantizaría un mayor número de sitios ácidos que el material de partida. De acuerdo a lo reportado por Holm y col. (2009), las especies silicio o aluminio disueltos por el tratamiento alcalino se reinsertan en las vacancias generadas por el tratamiento y se crean nuevos grupos Si-OH. De esta manera se reducen drásticamente los defectos internos y se genera una superficie externa mesoporosa con sitios aislados de silanoles (Si-OH). Este comportamiento podría explicar el incremento de los sitios ácidos de Bronsted en la zeolita Zr-ZSM-11 desilicada con KOH.

7.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se presentó como estrategia *top-down* de jerarquización el tratamiento de desilicación alcalina de las zeolitas microporosas ZSM-11. Se expusieron los resultados empleando diferentes soluciones alcalinas (KOH, Na_2CO_3 y NH_4OH) para el proceso de desilicación.

Las muestras preparadas fueron analizadas por diferentes técnicas fisicoquímicas, entre ellas: difracción de rayos X (DRX); Isotermas de adsorción y desorción de N₂; Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); Resonancia Magnética Nuclear de Al²⁷; Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

A partir de los patrones de difracción de rayos X (DRX) se demostró que las zeolitas ZSM-11 preparadas mantienen la estructura cristalina después del proceso de desilicación con las distintas bases, sin la presencia de amorficidad o destrucción total de su estructura.

Por otra parte, a partir de la evaluación de las isotermas fue posible confirmar que se obtuvieron zeolitas ZSM-11 que combinan micro y mesoporosidad con buenas propiedades texturales empleando tanto KOH, como Na₂CO₃ como soluciones alcalinas. Estos tratamientos generaron mesoporos y poseen elevadas áreas superficiales BET y superficies externas (mesoporosas), considerablemente superiores al material microporoso de partida. No obstante, la muestra tratada con KOH fue la que presentó los resultados más exitosos en cuanto a mesoporosidad, conservando la microporosidad características de la estructura MEL.

Mediante análisis de ICP se observó una disminución de la relación molar Si/Al de las zeolitas tratadas con respecto a la matriz ZSM-11 tradicional. Este resultado dejó de manifiesto la efectividad del tratamiento alcalino de desilicación. La relación molar de estos dos elementos disminuyó significativamente en la muestra tratada con KOH, demostrando nuevamente que este álcali resultó más efectivo en la generación de porosidad adicional en esta matriz. Adicionalmente a este estudio, por RMN se pudo corroborar la preservación del aluminio en posición tetraédrica dentro del marco de la zeolita, luego de efectuar el tratamiento alcalino con KOH, sin indicios de la presencia de aluminio fuera de la estructura que podría provocar el bloqueo de los poros. En función de este resultado se determinó que el tratamiento implementado fue suficiente para alcanzar el objetivo de jerarquización y que no era necesario realizar un lavado ácido posterior.

Se tomaron imágenes SEM de todas las zeolitas ZSM-11 luego del tratamiento alcalino con las diferentes bases. En todas las muestras tratadas se observó la conservación de la morfología, bien definida, de las zeolitas con estructura MEL, sin la aparición de material amorfo. Esto corroboró la obtención de zeolitas que combinan micro y mesoporosidad en su estructura.

De acuerdo a los resultados previamente discutidos, se seleccionó a la zeolita ZSM-11 tratada con KOH para llevar a cabo el estudio de actividad catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas. Para ello se efectuaron modificaciones post síntesis a la zeolita ZSM-11 Tradicional y a la tratada con KOH (ZSM-11-KOH) mediante impregnación húmeda para la incorporación de Zirconio como catión metálico. En cuanto a las características

de ambos materiales modificados con este elemento, se encontró que las zeolitas conservaron su estructura cristalina luego de la incorporación de Zr y los tratamientos térmicos posteriores, lo cual fue confirmado por DRX. A su vez, se caracterizó por ICP para cuantificar el porcentaje incorporado de Zr en las zeolitas, el cual fue levemente inferior para ambas muestras con respecto al valor teórico calculado.

Por último, la incorporación de este catión metálico en la matriz ZSM-11 tratada con solución de KOH generó un incremento de los sitios ácidos totales, con aumento tanto de los sitios de Lewis, como de Bronsted, con respecto a la Zr-ZSM-11 tradicional. Este incremento podría adjudicarse a la baja relación molar Si/Al y al aumento significativo en la superficie externa de la zeolita jerarquizada mediante la aplicación de este tratamiento alcalino post síntesis, lo que podría conllevar a lograr una favorable actividad catalítica en la reacción de valorización de residuos agrícolas (Capítulo 9).

Referencias

- Barrett, E.P, Joyner, L.G, Halenda, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- Diguilio, Eliana. Tesis Doctoral: “Revalorización de glicerol empleando zeolitas micro/mesoporosas modificadas con metales noble y de transición”. Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ). Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (2020).
- Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2) (1993) 347-354.
- Fathi, S., Sohrabi, M., and Falamaki, C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel*, 116 (2014) 529-537.
- Gil, B., Mokrzycki, Ł., Sulikowski, B., Olejniczak, Z., & Walas, S. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. *Catalysis Today*, 152(1-4) (2010) 24-32.
- Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Moulijn, J. A. and Pérez-Ramírez, J. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3) (2004) 53-58.
- Groen, J. C., Zhu, W., Brouwer, S., Huynink, S. J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., and Pérez-Ramírez, J. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *Journal of the American Chemical Society*, 129(2) (2007) 355-360.
- Hasan, Z., Jun, J. W., Kim, C. U., Jeong, K. E., Jeong, S. Y., and Jhung, S. H. Desilication of ZSM-5 zeolites for mesoporosity development using microwave irradiation. *Materials Research Bulletin*, 61 (2015) 469-474.
- Holm, M. S., Svelle, S., Joensen, F., Beato, P., Christensen, C. H., Bordiga, S., and Bjørgen, M. Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2, 4, 6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes. *Applied Catalysis A: General*, 356(1) (2009) 23-30.
- Jia, X., Khan, W., Wu, Z., Choi, J., and Yip, A. C. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology*, 30(3) (2019) 467-484.
- Kerstens, D., Smeyers, B., Van Waeyenberg, J., Zhang, Q., Yu, J., and Sels, B. F. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis. *Advanced Materials*, 32(44) (2020) 2004690.

- Klinowski, J. Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 16 (1984) 237-309.
- Ogura, M., Shinomiya, S. Y., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E., and Matsukata, M. Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 219(1-2) (2001) 33-43.
- Pérez-Ramirez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., and Groen, J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilization of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11) (2008) 2530-2542.
- Wei, Y., Parmentier, T. E., de Jong, K. P., and Zečević, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 44(20) (2015) 7234-7261.
- ZHANG, Z. Z., Nan, L. I. U., AN, C. X., Ming, S. U. N., Long, X. U., ZHEN, Y. Z., and Feng, F. U. Effect of hierarchical ZSM-5 zeolites on product distribution of low rank coal fast pyrolysis in a fluidized bed. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(4)(2021) 407-414.

*8: MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-
11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON
SURFACTANTE EN SOLUCIÓN ALCALINA*

8.1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las estrategias de jerarquización analizadas en el Capítulo 1 se puede mencionar la del tratamiento alcalino post-síntesis en presencia de surfactantes catiónicos que actúan como plantillas para la generación de mesoporos adicionales, seguido de un tratamiento hidrotermal, conocido como el método de mesoestructuración en un único o solo paso.

El empleo de surfactantes catiónicos o tensioactivos en el proceso post-sintético de mesoestructuración en un único paso ha demostrado ser muy eficaz para la formación de mesoporosidad intracristalina en las zeolitas. Un ejemplo de surfactante es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el mismo que se emplea en la síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41 (Sohrabnezhad et al., 2018). Este procedimiento de mesoestructuración permite además mantener las propiedades intrínsecas que caracterizan a estos materiales, como son la fuerte acidez, cristalinidad y elevada estabilidad hidrotermal. Estas características han llevado a la exitosa evaluación de estas zeolitas jerarquizadas obtenidas mediante esta técnica como catalizadores para craqueo (FCC), los cuales proporcionan una selectividad, un rendimiento y productos con una calidad mejorada (Sachse et al., 2017; Linares et al., 2016, Linares et al., 2018).

Este método post-síntesis muy novedoso y sencillo para superar las limitaciones difusionales en las zeolitas microporosas fue desarrollado por García Martínez y col. (2014). Los autores reportaron la jerarquización en las zeolitas Y comerciales (estructura faujasita) usando CTAB como plantilla mesoporosa, bajo condiciones básicas. Este material presenta un gran potencial tecnológico en el craqueo catalítico del petróleo, que es una de las múltiples aplicaciones de las zeolitas como catalizadores en la industria energética. La técnica presentada por los autores consiste en la adición de la zeolita a una disolución alcalina con surfactante catiónico a pH básico, seguido de un tratamiento hidrotermal adicional y posterior calcinación para eliminar el surfactante y así introducir mesoporosidad en la estructura del material. Este proceso genera zeolitas con mesoporosidad intracristalina controlada, es decir, jerarquizadas que a su vez presentan una distribución de tamaño de poros más estrecha (García Martínez et al., 2012).

El mecanismo de mesoestructuración sugerido por García Martínez y col. (2012) se basa en la apertura de los enlaces Si-O-Si por acción de la base incorporada durante el tratamiento. Esto provoca la formación de especies cargadas negativamente Si-O^- en el marco de la zeolita. De este modo, el surfactante catiónico difunde a través de los poros de la zeolita por interacción

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

electrostática entre las especies Si-O^- y la carga positiva del surfactante (CTA^+). Las especies cargadas negativamente se reorganizan para acomodar las micelas de CTAB que se forman en el interior de la estructura de la zeolita (para minimizar la interacción de la cola hidrofóbica del surfactante con la solución acuosa), permitiendo de este modo la mesoestructuración del material. En este punto es importante resaltar que el mecanismo propuesto por los autores se basa en la difusión de las moléculas de surfactante catiónicos desde la solución al interior de la zeolita. Por lo tanto, el empleo de tensioactivos con grupos de cabeza polar o hidrófilo, cargadas positivamente y más voluminosas son incapaces de difundir a través del estrecho microporo de las zeolitas y, por ende, no se va a generar mesoporosidad. En cambio, moléculas de surfactantes con grupos de cabeza polar más pequeños, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), pueden ingresar a la zeolita para formar micelas en su interior, responsables de la formación de mesoporosidad adicional en estos materiales después de la calcinación (Sachse et al., 2017).

El objetivo del presente capítulo es el estudio de la formación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-11 mediante mesoestructuración en un solo paso empleando un surfactante catiónico como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla mesoporosa en un medio básico. Se realizó una investigación exhaustiva de cómo afectan los diversos parámetros implicados en el proceso de mesoestructuración tales como el tiempo de tratamiento hidrotermal, la cantidad de surfactante incorporado, concentración y tipo de base empleada, en la formación de la estructura, cristalinidad, parámetros texturales y morfología de las zeolitas ZSM-11 meso/microporosas obtenidas. Finalmente, se determinaron las condiciones óptimas de operación a los fines de generar mesoporos adicionales en las matrices BETA e Y aplicando esta técnica de mesoestructuración empleando CTAB en solución alcalina.

Por otra parte, a la zeolita jerarquizada que presentó los resultados más favorables en cuanto a cristalinidad y mesoporosidad, manteniendo la microporosidad intrínseca de estos materiales, se le realizaron modificaciones post-síntesis mediante incorporación de especies metálicas para estudiar su *performance* catalítica en reacciones de valorización de residuos agrícolas.

8.2 MESOESTRUCTURACIÓN EN UN SOLO PASO EN ZEOLITAS ZSM-11

En este apartado se presenta la preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas a través del método de mesoestructuración en un solo paso utilizando CTAB como plantilla mesoporosa en una solución alcalina. Con el fin de estudiar el proceso de mesoestructuración, se llevó a cabo un análisis profundo del impacto del tiempo de tratamiento hidrotermal, contenido de surfactante catiónico, concentración y tipo de base sobre el desarrollo de mesoporosidad adicional en estos materiales. Teniendo en cuenta que las zeolitas son aplicadas en una gran variedad de procesos químicos bajo condiciones de elevada temperatura, se realizó un estudio de la estabilidad térmica en los materiales meso/microporosos preparados.

8.2.1 Preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas

La zeolita Na-ZSM-11 utilizada para efectuar la mesoestructuración en un solo paso se sintetizó mediante tratamiento hidrotermal a 140°C durante 14 días de acuerdo al protocolo detallado en el Capítulo 4, sección 4.3.1. Para la modificación de estos materiales en pos de generar mesoporosidad adicional se procedió de acuerdo al protocolo descrito por Linares y col. (2016), sobre el cual se efectuaron algunas modificaciones.

Los materiales utilizados para la generación de mesoporosidad adicional en las zeolitas con estructura MEL fueron hidróxido de sodio (NaOH, proanálisis, Cicarelli), hidróxido de potasio (KOH, Strem Chemical), carbonato de sodio (Na₂CO₃, Cicarelli), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, ≥ 98 %, Sigma) como plantilla mesoporógena, y cloruro de amonio (NH₄Cl, Biopack).

El procedimiento general de mesoestructuración de un solo paso consistió en disolver diferentes cantidades de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, ≥ 98 %, Sigma) ($x = 0; 0.7; 1; 2; 2.5$ y 4 g) en una solución 0.3 M de KOH. A dicha solución se le agregó 1 g de zeolita Na-ZSM-11 bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente durante 20 minutos. El valor del pH de la mezcla resultante fue de 13 en todos los casos. Posteriormente, la mezcla se transfirió a un reactor tipo autoclave recubierto de teflón. El mismo se colocó en estufa a 140 °C bajo presión autogenerada a diferentes periodos de tiempo para el tratamiento hidrotermal. Luego, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y los productos sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secados en estufa a 110 °C durante toda una noche. Posteriormente, se procedió a la desorción de los mismos bajo flujo de nitrógeno de 20 ml/min con

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 500 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 8 h. Como etapa final se calcinaron en mufla a la misma temperatura por 8 h bajo atmósfera estática oxidante para eliminar el surfactante ocluido en la estructura zeolítica y así obtener las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas. Los materiales preparados fueron designados acorde al contenido de CTAB y el tiempo de tratamiento hidrotermal como ZSM-11-x-y, donde *x* indica el contenido de surfactante catiónico e *y* el tiempo de cristalización (en horas).

La forma amonio de las zeolitas (NH₄- Zeolita) se obtuvo mediante intercambio iónico con una solución acuosa de NH₄Cl 1M a 80 °C durante 40 h.

8.2.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos

Los materiales preparados fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX) a alto y bajo ángulo; área superficial específica mediante método BET, Isotermas de adsorción y desorción de N₂ para determinar parámetros texturales tales como volumen de poro (a P/P₀= 0.974) y microporo (método t-plot), distribución de tamaño de poro (método BJH) y superficie externa (método t-plot); espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES); microscopia electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear por polarización directa con desacople de protones y rotación de ángulo mágico en estado sólido de (RMN MAS) de Al²⁷. Los equipos utilizados así como así las condiciones de operación para la caracterización de todos los sólidos fueron descriptos en el Capítulo 3.

8.2.3 Resultados y Discusión

8.2.3.1 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal

Con la finalidad de estudiar la influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal sobre la jerarquización en estos materiales, se varió este parámetro en 48, 12, 6 y 3 h, manteniendo constante la cantidad de CTAB (0.7 g) y la concentración de KOH. Las muestras preparadas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X para analizar el impacto de la mesoporosidad adicional en la estructura cristalina. En la Figura 8.1 se muestran los patrones de DRX a alto ángulo

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

correspondientes a las zeolitas ZSM-11 tradicional y la tratada con CTAB en medio básico según el tiempo de tratamiento hidrotérmal (en horas).

Como se aprecia en los patrones de DRX a alto ángulo (Figura 8.1), los materiales obtenidos a diferentes tiempos conservan la estructura cristalina luego de efectuar el tratamiento de mesoestructuración post síntesis, puesto que exhiben las señales de difracción bien resueltas propias de las zeolitas con topología ZSM-11 ($2\theta = 7$ y 9° y 23 y 24°). Si bien puede verse una ligera disminución de las intensidades (más acentuado en la región entre 23 y 24°) en los patrones de las muestras tratadas respecto al material de partida (ZSM-11 Tradicional), no se evidencia la presencia de una fase amorfa adicional (ensanchamiento de la base del pico). Esta observación confirma que la variación del período de tratamiento hidrotérmal entre 48 y 3 h no tuvo un impacto significativo sobre la cristalinidad, obteniéndose zeolitas ZSM-11 meso/microporosas, aún en un corto tiempo (3 h).

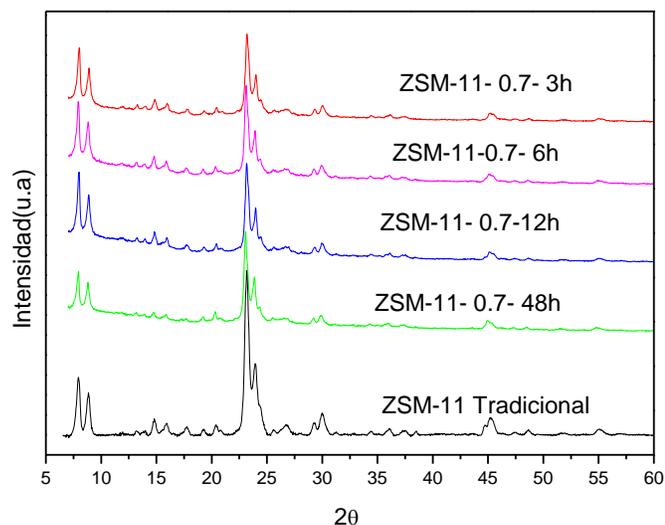


Figura 8.1. Patrones de DRX de las zeolitas obtenidas acorde al tiempo de tratamiento hidrotérmal.

Por su parte, en la Figura 8.2 se presentan los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$ y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro para las zeolitas evaluando el impacto del tiempo de tratamiento hidrotérmal en la jerarquización de las mismas. Los resultados de este análisis determinaron que las muestras jerarquizadas presentaron isoterma combinada tipo I y IV, según la clasificación de IUPAC. A su

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

vez, se observa que estos materiales exhibieron isothermas similares con lazo de histéresis del tipo H2 a una presión relativa (P/P_0) entre 0.44 - 0.97, asignado al fenómeno de condensación capilar propio de los materiales mesoporosos. Esta observación confirma la existencia de porosidad adicional en las muestras. La generación de mesoporosidad en las zeolitas ZSM-11 desde tiempos cortos de tratamiento hidrotérmal podría indicar que los mesoporos creados son accesibles únicamente a través de los microporos, es decir, que se originan en el interior del cristal logrando de este modo la jerarquización en estos materiales (García Martínez et al., 2012).

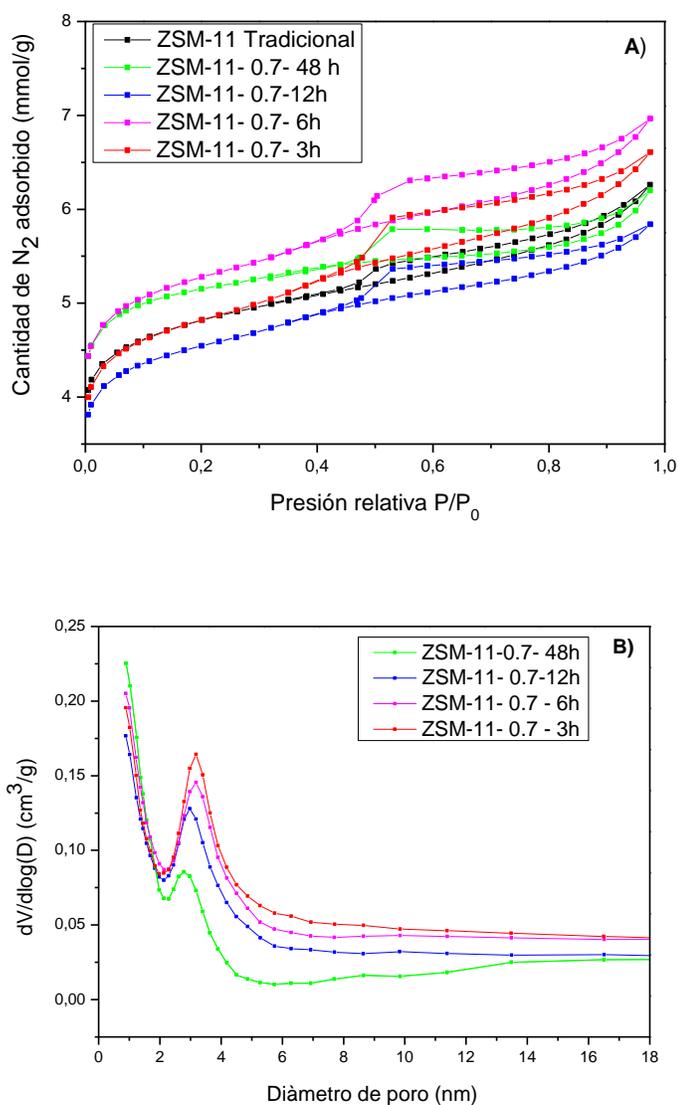


Figura 8.2. Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal: (A) Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las zeolitas a -196 °C. (B) Curvas de distribución de tamaño de poro.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON
SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

En cuanto a las curvas BJH (Figura 8.2 B), se puede apreciar que todas las muestras mostraron una distribución similar de tamaño de poro, centrado alrededor de los 3 nm. Es interesante destacar que la intensidad de la banda se incrementa con la reducción del tiempo de tratamiento hidrotermal, siendo la zeolita ZSM-11-0.7-3h la que presentó la mayor intensidad entre las muestras preparadas con una mayor dispersión de tamaño de poro. En contraste, la muestra obtenida con el mayor tiempo de tratamiento hidrotermal (ZSM-11-0.7-48h) exhibió la más baja intensidad de señal, una distribución más acotada y una menor dispersión de tamaño de poro. De este modo, es posible concluir que la cantidad de poros incrementa progresivamente con la reducción del tiempo de tratamiento hidrotermal.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros texturales de los materiales obtenidos a partir de dichas isotermas acorde al tiempo de tratamiento hidrotermal.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Total} (cm ³ /g)
ZSM-11 Tradicional	282.9	0.129	0.066	0.195
ZSM-11-0.7-48h	300.8	0.147	0.068	0.215
ZSM-11-0.7-12h	274.2	0.118	0.084	0.202
ZSM-11-0.7-6h	318.6	0.139	0.102	0.241
ZSM-11-0.7-3h	294.9	0.122	0.107	0.229

De acuerdo a los resultados de la tabla puede apreciarse que la mesoporosidad de las zeolitas preparadas incrementa con la disminución del tiempo de tratamiento hidrotermal, manteniendo la microporosidad propia de la estructura de estos materiales. A su vez, los valores de áreas superficiales BET y de volumen total de poro (V_{TOTAL}) obtenidos para las muestras preparadas fueron similares o superiores a las de la matriz de partida (ZSM-11 tradicional).

En función de estos resultados y considerando que el tiempo de tratamiento hidrotermal es uno de los parámetros cruciales que definen la factibilidad de un catalizador para ser empleado en forma masiva, se destaca que mediante la técnica de mesoestructuración se consiguió la

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

jerarquización en las zeolitas preservando la cristalinidad propia de la estructura MEL en un período de 3 h.

8.2.3.2 Efecto del contenido de surfactante catiónico

Para evaluar el rol del surfactante catiónico (CTAB) sobre la generación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-11, se prepararon una serie de muestras disolviendo diferentes cantidades de CTAB ($x = 0; 0.7; 1; 2; 2.5$ y 4 g) y manteniendo la concentración de KOH original y el tiempo de tratamiento hidrotermal en 3 h. Las zeolitas obtenidas se designaron como ZSM-11- x -3h donde x indica la cantidad de CTAB incorporado en la solución alcalina.

En esta sección se investigó el efecto del contenido de CTAB sobre la estructura cristalina, parámetros texturales y morfología de los materiales obtenidos.

La cristalinidad de las muestras preparadas según el contenido de CTAB se analizó mediante difracción de Rayos X a ángulo alto y bajo. En la Figura 8.3 A y B se presentan los patrones de DRX de la zeolita ZSM-11 Tradicional y las obtenidas luego de efectuar el tratamiento con CTAB bajo condiciones alcalinas.

A partir de los resultados de DRX puede concluirse que todas las muestras tratadas con diferentes cantidades de CTAB conservan la estructura cristalina luego del proceso de mesoestructuración, ya que presentan las señales de difracción características correspondientes a las zeolitas ZSM-11(Figura 8.3 A). Es interesante resaltar que la disminución de la cristalinidad (menor intensidad de los picos) en las zeolitas en función del incremento del contenido de surfactante catiónico no se debe a la aparición de una fase amorfa durante el tratamiento. Esto se evidencia por la ausencia de un hombro en el rango de gran ángulo (23° y 24°), típico de un material amorfo. Esta pérdida de cristalinidad observada en las muestras tratadas podría adjudicarse a la incorporación de mesoporosidad en la estructura zeolítica, sin implicar la amorfización de estos materiales. Estos resultados son concordantes con lo informado por Sachse y col. (2017), quienes reportaron que la presencia de mesoporosidad intracristalina provoca una disminución de la cristalinidad en la estructura, ya que el desarrollo de porosidad adicional interrumpe la repetición de la celda unitaria de la zeolita.

Por otro lado, el empleo de surfactante catiónico como plantilla mesoporosa en medio alcalino puede favorecer la generación de un material compuesto, es decir, formado por dos fases

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

distintas zeolita/material amorfo mesoporoso, del tipo MCM-41, durante el tratamiento hidrotérmico (Suarez et al., 2019). En la Figura 8.3 B se confirma que las muestras preparadas con diferentes cantidades de CTAB se componen de una única fase cristalina meso/microporosa, ya que no se evidencia la presencia de picos de difracción a bajos ángulos ($2\theta = 2.2, 4.1$ y 6°) característicos de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 (Peng et al., 2018). Los resultados obtenidos por DRX confirmaron la jerarquización en la estructura de las zeolitas ZSM-11 en presencia de CTAB bajo condiciones alcalinas

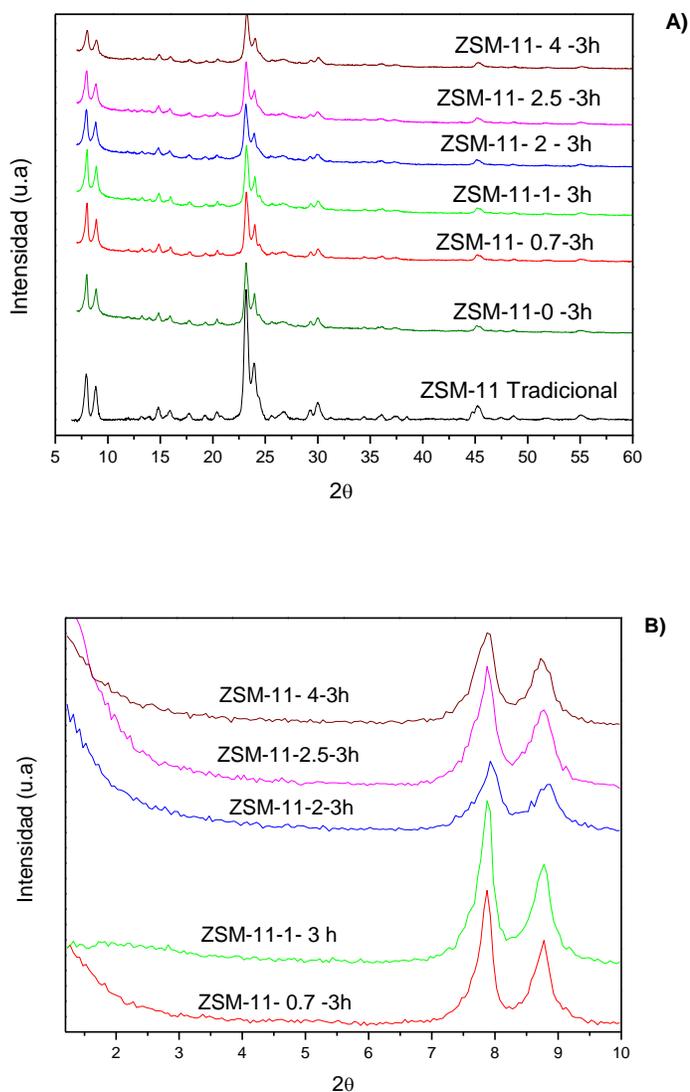


Figura 8.3. Patrones de DRX de las zeolitas tratadas con diferentes cantidades de CTAB
A) Alto ángulo; B) Bajo ángulo.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON
SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

El porcentaje de cristalinidad relativa de acuerdo a DRX se determinó aplicando la fórmula:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{\text{Área bajo pico zeolita } X}{\text{Área bajo pico zeolita patrón}} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

Para ello se tomó como patrón de referencia la matriz ZSM-11 Tradicional y las señales de difracción características de esta zeolita en el rango $2\theta = 7-9^\circ$ y $2\theta = 23-24^\circ$. En la Tabla 2 se exponen el porcentaje de cristalinidad relativa de los sólidos en función del contenido de surfactante catiónico.

Tabla 2. Porcentaje de cristalinidad relativa de las muestras preparadas con diferentes cantidades de CTAB.

Muestras	Cristalinidad Relativa (%)
ZSM-11 Tradicional	100
ZSM-11-0-3h	86
ZSM-11- 0.7-3h	94
ZSM-11-1-3h	91
ZSM-11-2-3h	81
ZSM-11-2.5-3h	79
ZSM-11-4-3h	64

Los porcentajes de cristalinidad relativa de las muestras preparadas disminuyen levemente a medida que se incrementa el contenido de CTAB durante el tratamiento. Es interesante resaltar, que la muestra preparada en ausencia de CTAB en el mismo periodo de tratamiento hidrotermal (ZSM-11-0-3h) mostro un porcentaje de cristalinidad levemente inferior con respecto al del material de partida (ZSM-11 Tradicional). Esta reducción de cristalinidad observada en este material podría adjudicarse a la extracción de silicio en la estructura ocasionado por la presencia de la base durante el tratamiento. Esta observación sugiere que la incorporación de CTAB durante el post-tratamiento tiene un rol protector contra la amorfización y la disolución de la zeolita debido a la base ya que al agregar una pequeña cantidad de surfactante catiónico (0.7 g), el porcentaje de cristalinidad incrementó apreciablemente de 86 % a 94% (Sachse et al., 2017).

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Para estudiar la evolución de los parámetros texturales con el incremento del contenido de surfactante catiónico las muestras fueron caracterizadas mediante análisis de sortimetría con N_2 . En la Figura 8.4 se exponen las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno medidas a $-196^\circ C$ y las distribuciones de tamaño de poros calculadas por el método BJH de las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas en función del contenido de CTAB.

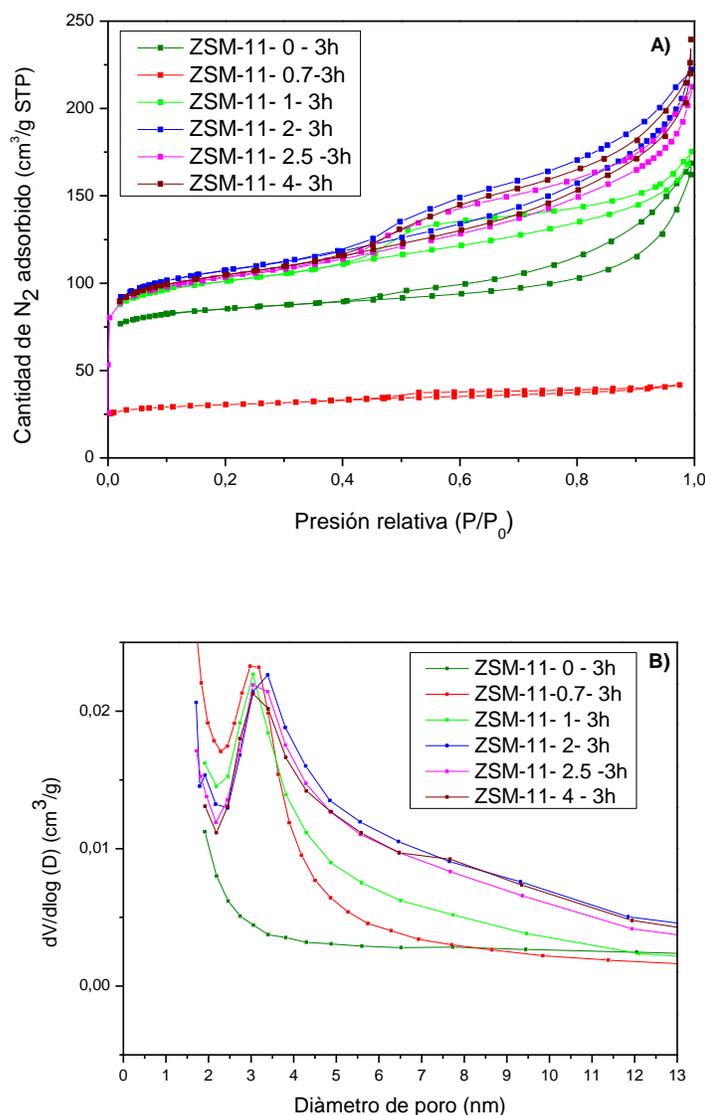


Figura 8.4. Efecto del contenido de CTAB. A) Isothermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$; B) Distribución de tamaño de poro por el modelo de BJH de las muestras preparadas.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Los resultados de este análisis determinaron que los sólidos jerarquizados en función del contenido de surfactante catiónico exhibieron isotermas combinadas del tipo I y IV confirmando la generación de porosidad secundaria en los mismos (Figura 8.4 A). Es importante destacar que no se evidenciaron cambios en la forma, ni en los *loops* de histéresis de las isotermas de las muestras tratadas cuando el contenido de surfactante catiónico fue superior a los 2 g. Se puede visualizar que estos materiales exhibieron un aumento más acentuado en las ramas de adsorción y desorción, con respecto a aquellas muestras preparadas con menor contenido de CTAB, a una presión relativa (P/P_0) entre 0.8- 0.99. Este comportamiento se adjudica a los mesoporos intracristalinos (Liu et al; 2016).

La forma del lazo de histéresis en las isotermas está directamente relacionada con la distribución de tamaño de poros. Como puede verse en la Figura 8.4 B, aquellos materiales tratados con un mayor contenido de CTAB (superior a 2 g) presentaron una dispersión superior, con un tamaño de poro entre 1.7 y 5 nm, centrado alrededor de los 3 nm. Por su parte, las muestras preparadas con menor contenido de CTAB exhibieron una distribución de tamaño de poros más acotada (Figura 8.4 B). Es interesante destacar que la ausencia de CTAB en el proceso (muestra ZSM-11- 0-3h) confirmó el rol clave que el surfactante juega en el proceso de jerarquización. Estas observaciones son consistentes con lo reportado en la literatura sobre el proceso de mesoestructuración en un solo paso en presencia de un surfactante catiónico como el CTAB, en el cual se obtienen mesoporos con un tamaño de poro más controlable y una distribución estrecha en comparación con la técnica de desilicación que produce una distribución muy ancha con poros desordenados (Suarez et al, 2019; García Martínez et al., 2012).

En la Tabla 3 se muestran las propiedades texturales de los sólidos preparados con diferentes cantidades de CTAB incorporado durante el proceso de post-tratamiento.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Tabla 3: Parámetros texturales de los sólidos jerarquizados acorde al contenido de CTAB.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)
ZSM-11 Tradicional	282.9	85.20	0.195	0.129	0.066
ZSM-11- 0- 3h	274.4	66.13	0.201	0.102	0.099
ZSM-11- 0.7- 3h	294.9	102.59	0.229	0.122	0.107
ZSM-11- 1- 3h	329.8	110.07	0.236	0.108	0.128
ZSM-11- 2- 3h	354.7	130.01	0.296	0.109	0.187
ZSM-11- 2.5 - 3h	336.3	120.24	0.274	0.107	0.167
ZSM-11- 4- 3h	342.6	122.60	0.285	0.108	0.180

Como se puede apreciar, todas las muestras jerarquizadas con CTAB presentaron valores de área superficial BET y de superficie externa (mesoporosa) más altos que la zeolita de partida (ZSM-11 Tradicional), lo que evidencia la introducción de porosidad secundaria a través del proceso de mesoestructuración. Además, se observa que el aumento en el volumen total (V_{TOTAL}) y el de mesoporos (V_{MESO}) acompañan el incremento en el contenido del surfactante catiónico hasta alcanzar los 2 g. Si bien el desarrollo de mesoporosidad adicional ocasiona una ligera disminución en el volumen de microporos, en todas las muestras preparadas se conserva la microporosidad característica de este tipo de material.

A su vez, es interesante resaltar que cuando la zeolita ZSM-11 se trató bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de CTAB (ZSM-11-0- 3h), no se generó mesoporosidad apreciable. Esta observación sugiere que la combinación del surfactante catiónico con una solución alcalina promueve la ruptura de algunos enlaces Si-O-Si, ocasionando cierta flexibilidad en la estructura cristalina lo que da lugar a la formación de especies Si-O⁻ en la superficie de la zeolita. El surfactante catiónico en la solución se adsorbe muy rápidamente en la superficie de la zeolita y luego difunde a través de los microporos impulsado por la atracción electroestática entre las especies cargadas negativamente (Si-O⁻) de la zeolita y la carga positiva del tensioactivo (CTA⁺). Las especies Si-O⁻ condensan y se reordenan alrededor de las micelas del surfactante formadas en el interior de la estructura de la zeolita permitiendo, de esta manera, la mesoestructuración durante el tratamiento hidrotérmico. Por consiguiente, la formación de porosidad adicional en la matriz se origina cuando se elimina el surfactante por calcinación (Linares et al., 2018; Sachse et al., 2017).

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Por otra parte, se evidencia que al variar el contenido de CTAB de 2 a 4 g se generó una ligera disminución en los valores obtenidos de volumen total de poro (V_{TOTAL}) y el de mesoporos (V_{MESO}) en las muestras, manteniéndose prácticamente constante el volumen de microporos (V_{MICRO}). La disminución de esos parámetros texturales podría deberse a que, si bien hay suficiente cantidad de micelas de surfactante, existe la probabilidad de que éstas se adsorban en la superficie externa de la zeolita en lugar de difundir a través de los microporos (Liu et al., 2016).

En base a estos resultados es posible concluir que la incorporación de CTAB durante el post-tratamiento tiene un rol protector contra la amorfización, pero a su vez permite la introducción de mesoporosidad en la estructura de la zeolita. Por ello, se considera 2 g como contenido óptimo de surfactante catiónico (CTAB) en solución alcalina a los fines de conseguir zeolitas con porosidad secundaria con las mejores características en cuanto a mesoporosidad y conservando la microporosidad propia de la estructura MEL.

En cuanto a la composición elemental de silicio y aluminio determinado por ICP, la relación molar entre ambos elementos luego de efectuar el tratamiento post-síntesis fue levemente inferior a la de la matriz de partida ($Si/Al= 19.36$), ya que el mismo se mantuvo próximo a 17 en todos los casos. Esta observación sugiere que la extracción de silicio durante el tratamiento alcalino disminuye cuando se emplea adicionalmente un surfactante catiónico como el CTAB. Esta leve reducción del silicio podría deberse al ensamblaje inducido por el CTAB con los fragmentos de zeolita ricos en silicio (especies cargadas negativamente $Si-O^-$) en la solución (Schmidt et al., 2013).

Los posibles cambios en la morfología de las zeolitas jerarquizadas según el contenido de CTAB se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 8.5 se muestran las imágenes correspondientes a estos materiales. Cabe señalar que, se incorporó una micrografía correspondiente a la matriz de partida (ZSM-11) a fines comparativos.

En las imágenes correspondientes a la matriz de partida (Figura 8.5 A), la morfología aparece bien definida, ya que se aprecian claramente los cristales hexagonales propios de las zeolitas ZSM-11 Tradicionales. Por su parte, en las micrografías de las zeolitas jerarquizadas, la morfología permanece invariable, descartando la formación de fases amorfas a medida que incrementa el contenido de CTAB de 1 a 4 g. Estos resultados confirmaron la preservación de la morfología propia de la estructura MEL en las zeolitas luego del proceso de mesoestructuración, lo cual es consistente con el análisis de DRX (Figura 8.3) donde se demostró que los sólidos obtenidos se componen de una única fase cristalina correspondiente a la zeolita, ya que no se observó amorfización en la estructura de los mismos.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

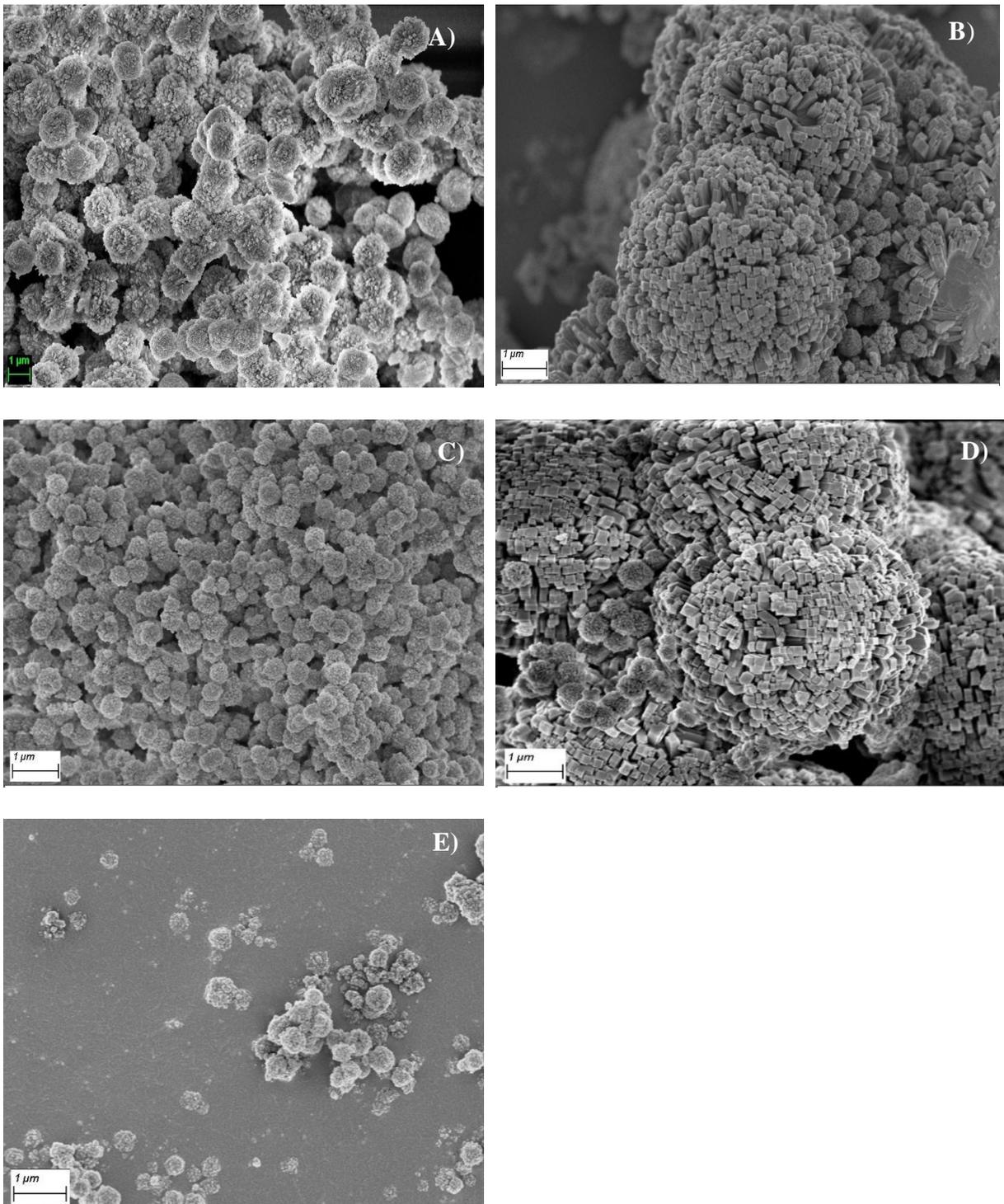


Figura 8.5. Micrografías de SEM de los sólidos cristalinos obtenidos luego del proceso de mesoestructuración en función del contenido de CTAB (barra de escala: 1μm) A) Matriz Tradicional; B) ZSM-11-1-3h; C) ZSM-11-2- 3h; D) ZSM-11-2.5-3h y E) ZSM-11-4-3h.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Por otra parte, se investigó el estado de coordinación de las especies de aluminio de la matriz ZSM-11 antes y después de efectuar el post-tratamiento de mesoestructuración mediante Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (RMN) con giro al ángulo MAS. En este punto cabe señalar que se eligió la zeolita jerarquizada con 2 g de CTAB (ZSM-11-2-3h) para realizar dicha caracterización. En la Figura 8.6 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de Al^{27} de la zeolita ZSM-11 Tradicional y ZSM-11-2-3h. En la misma se aprecia que ambos materiales exhiben la presencia de un pico bien resuelto alrededor de los 54 ppm asignado a la posición tetraédrica del aluminio dentro del marco de la zeolita. Este resultado sugiere que la presencia del CTAB durante el tratamiento ejerce un efecto protector, obstaculizando la dealuminación. También es posible que la adsorción física del surfactante sobre la superficie de la zeolita inhiba la generación de especies de aluminio extra red durante el tratamiento alcalino, constatable por la ausencia de la señal a 0 ppm (Liu et al., 2016).

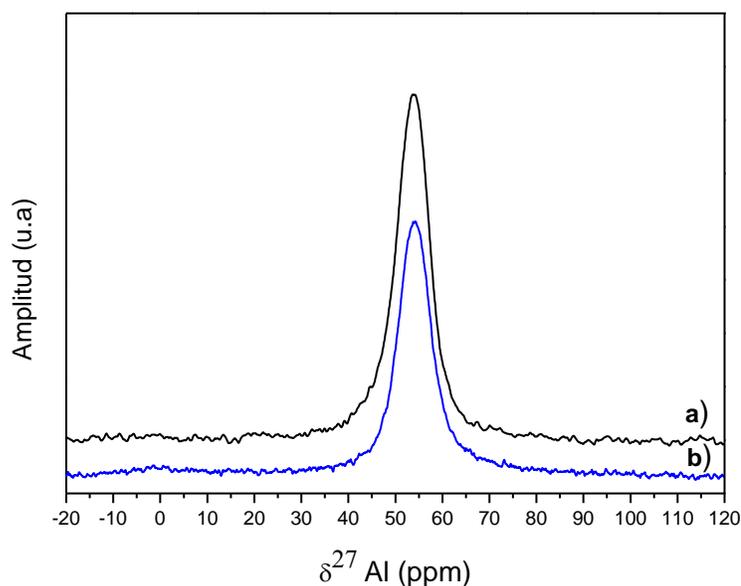


Figura 8.6. Espectros de RMN de Al^{27} de las zeolitas a) ZSM-11 Tradicional y b) ZSM-11-2-3h.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

8.2.3.3 Efecto de la concentración de la base

Para investigar el efecto del medio alcalino en la generación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas se prepararon dos muestras siguiendo el mismo procedimiento experimental detallado en la sección 8.2.1, pero manteniendo constante el contenido de CTAB (2 g) y utilizando soluciones de KOH de distinta concentración (0.3 y 1 M) en un tiempo de tratamiento hidrotérmal de 3 h para ambos casos. Las muestras preparadas se designaron como ZSM-11- x - 3h, donde x indica la concentración de KOH empleada.

En la Figura 8.7 se muestran los difractogramas de DRX de la matriz ZSM-11 Tradicional y las muestras preparadas en función de la concentración de KOH empleado durante el proceso de mesoestructuración.

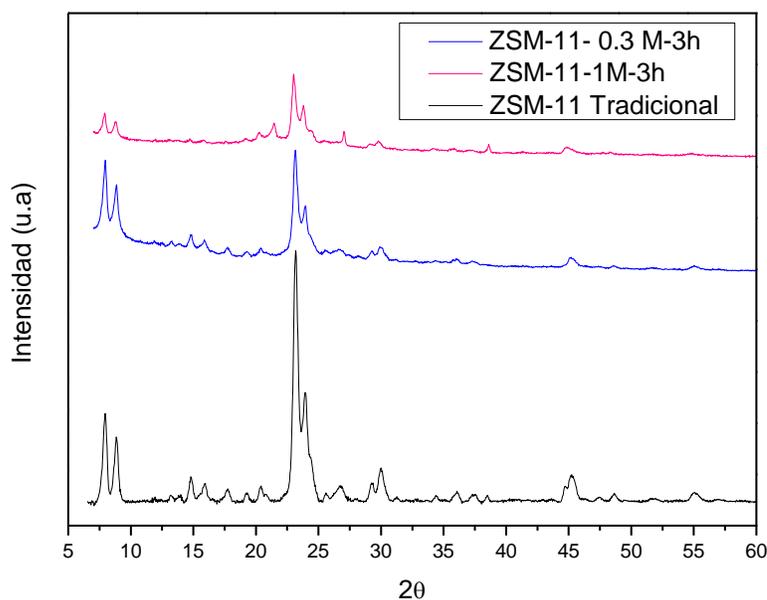


Figura 8.7. Patrones de difracción de Rayos X del material de partida y las zeolitas ZSM-11- x -3h preparadas con diferentes concentraciones de KOH.

A partir de los resultados de DRX se puede observar que ambas muestras tratadas con diferente concentración de base conservan la estructura cristalina propia de las zeolitas con topología MEL. No obstante, se aprecia claramente una disminución significativa de las

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

intensidades de los picos de difracción típicos de las zeolitas ZSM-11 ($2\theta = 7-9^\circ$ y $23-24^\circ$) con el incremento de la concentración de KOH de 0.3 a 1M, lo que revela cierta pérdida de cristalinidad sin lograr la destrucción total de la estructura zeolítica a pesar de la aplicación de un tratamiento alcalino más agresivo. A su vez, en el patrón de la zeolita ZSM-11-1M-3h puede verse un ligero ensanchamiento de la base del pico en la región comprendida entre $2\theta = 22$ y 24° .

El porcentaje de cristalinidad relativa determinados por DRX se determinó aplicando la Eq.8.1. En la Tabla 4 se detallan los resultados de cristalinidad relativa de cada uno de los materiales preparados en función de la concentración de KOH.

Tabla 4. Porcentaje de cristalinidad relativa en función de la concentración de KOH usado durante el post-tratamiento.

Muestras	Cristalinidad Relativa (%)
ZSM-11 Tradicional	100
ZSM-11- 0.3M-3h	81
ZSM-11- 1M- 3h	52

De los resultados obtenidos se evidencia una disminución en los porcentajes de cristalinidad relativa conforme al aumento en la concentración de base y, particularmente, con respecto al material de partida (ZSM-11 Tradicional). Estos resultados corroboran el efecto de la variación de la concentración de base empleada sobre la estructura y cristalinidad de las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas.

El impacto de la variación en la concentración de KOH sobre la porosidad en ambas muestras se analizó mediante isotermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$. En la Figura 8.8 se exhiben los resultados obtenidos a partir de este estudio y la distribución de tamaño de poro determinada empleando el método BJH.

Ambos materiales exhiben isotermas combinadas tipo I y IV, lo que confirma la existencia de microporos y mesoporos en las estructuras de estas zeolitas (Figura 8.8 A). Sin embargo, puede visualizarse que la zeolita ZSM-11-1M-3h muestra un fuerte incremento en la cantidad de N_2 adsorbido a una presión relativa (P/P_0) superior a 0.45, con un lazo de histéresis del tipo H3 asociado a sólidos porosos con una distribución de tamaño no uniforme (Thommes et al., 2015; Leofanti et al., 1998).

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

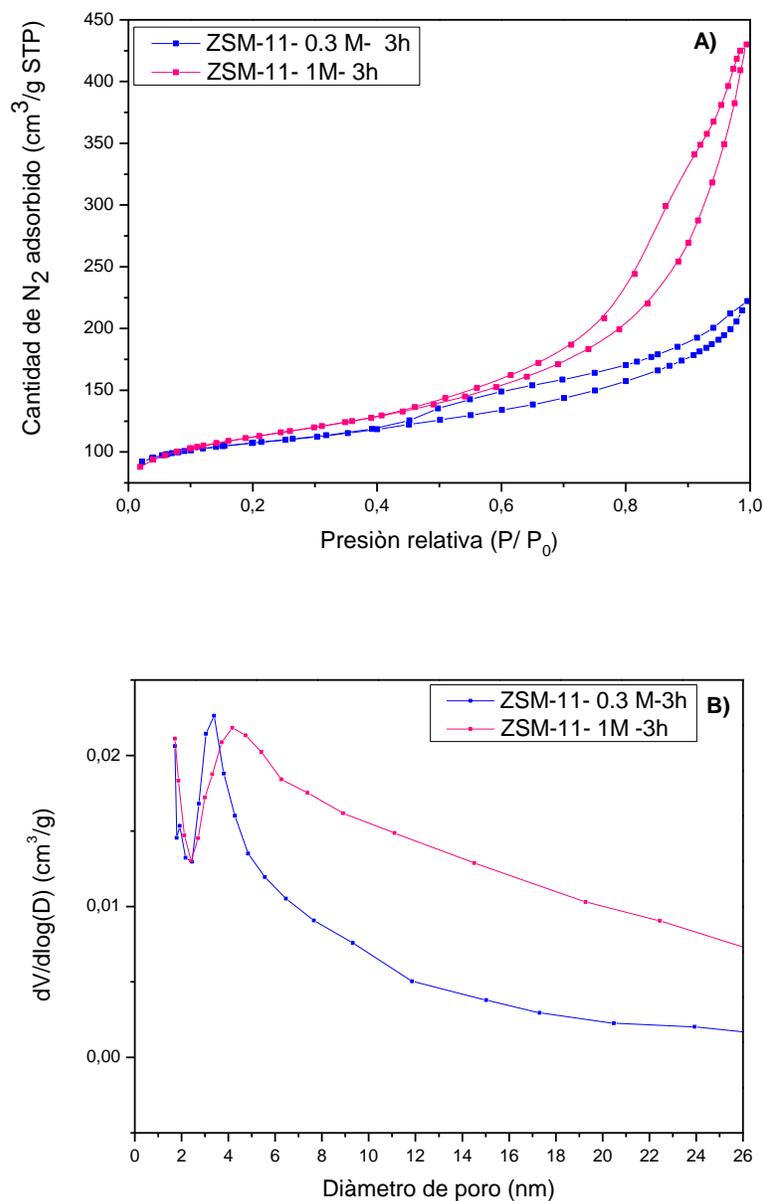


Figura 8.8. Efecto de la concentración de KOH. A) Isothermas de adsorción y desorción de N₂, B) Curvas de distribución de tamaño de poros obtenidas para ambos materiales.

Por su parte, en la Figura 8.8 B puede verse una notable diferencia en la distribución de tamaño de poro con la variación de concentración de base durante el proceso de mesoestructuración. La muestra tratada con solución de KOH de menor concentración (ZSM-11-

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON
SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

0.3M-3h) exhibe una distribución más estrecha y con una menor dispersión de tamaño de poros. Por su parte, la zeolita ZSM-11-1M-3 h muestra una distribución considerablemente más ancha, con un tamaño de poro centrado en 4.18 nm. Una vez más, estos resultados se condicen con los difractogramas presentados en la Figura 8.7 en donde se comprobaba cierta pérdida de cristalinidad y presencia de amorfismo para ZSM-11-1M-3 h. Ambos resultados coincidirían en presentar un material en donde el proceso de mesoestructuración generó, además de la jerarquización buscada, fases adicionales menos cristalinas y de poros mayores.

En la Tabla 5 se detallan los parámetros texturales de los materiales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N₂ en función de la de KOH.

Tabla 5: Propiedades texturales de los sólidos preparados con diferentes concentraciones de KOH.

Materiales	S _{BET} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)
ZSM-11 Tradicional	282.9	85.20	0.195	0.129	0.066
ZSM-11- 0.3M- 3h	354.7	130.01	0.296	0.109	0.187
ZSM-11- 1M- 3h	364.4	206.01	0.517	0.083	0.434

En cuanto a los parámetros texturales, se observa que al aumentar la concentración de KOH de 0.3 a 1 M se produce un incremento significativo en los valores de superficie externa, volumen total de poro y el de mesoporos, mientras que el área específica BET fue levemente superior en el caso de la muestra ZSM-11-1M-3h en comparación con la ZSM-11-0.3M-3h. Con respecto al volumen de microporos, no se aprecia diferencia destacable en ambas muestras lo que evidencia el papel protector que ejerce el CTAB para mantener la microporosidad característica de la zeolita con estructura MEL incluso cuando el tratamiento es muy agresivo.

Como se mencionase anteriormente, la ruptura del enlace Si-O-Si en la estructura zeolítica se produce por efecto de la incorporación de la base durante el proceso, dando lugar a la formación de especies Si-O⁻. Estas especies luego compensan su carga negativa con la carga positiva proveniente del surfactante catiónico (CTA⁺). La mesoestructuración en las zeolitas depende de la cantidad de aniones Si-O⁻ generados, los cuales son dependientes de la concentración inicial de base. La mayor presencia de sitios Si-O⁻ en la zeolita, conduce a una mayor cantidad de CTAB en la estructura dando como resultado una gran cantidad de mesoporos en la matriz zeolítica. De esta

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

manera, esta variable determina la cantidad de mesoporosidad que puede generarse en la estructura de la zeolita (Linares et al., 2018).

Estos resultados son concordantes con el análisis de DRX (Figura 8.7) y el porcentaje de cristalinidad relativa (Tabla 4) donde se demostró que al incrementar la concentración de KOH de 0.3 a 1 M se reduce significativamente la cristalinidad en los sólidos jerarquizados a causa de la formación de poros adicionales de mayor tamaño en su estructura. De este modo, se comprueba el rol estratégico que ejerce la incorporación de la base durante el tratamiento y el efecto de la variación de su concentración sobre la cristalinidad y generación de mesoporosidad en las zeolitas ZSM-11 mediante el proceso de mesoestructuración. Por consiguiente, se considera 0.3 M como concentración de base adecuada a los fines de conseguir una estructura zeolítica jerarquizada con mejores características cristalinas.

8.2.3.4 Efecto del tipo de base

Para estudiar el efecto del tipo de base incorporada durante el tratamiento se prepararon tres muestras siguiendo el mismo procedimiento antes descrito, usando las condiciones óptimas de CTAB (2 g) y concentración de la solución alcalina (0.3 M), pero modificando el tipo de base: NaOH, KOH y Na₂CO₃. El proceso de mesoestructuración se llevó a cabo en un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 3 h. Las muestras preparadas se designaron acorde al tipo de base empleada como ZSM-11-NaOH, ZSM-11-KOH, y ZSM-11-Na₂CO₃ respectivamente.

Los espectros de DRX de la zeolita ZSM-11 tradicional y las modificadas con las diferentes bases se muestran en la Figura 8.9. A partir de los patrones de los materiales tratados se observa que todas las muestras mantienen la estructura cristalina, ya que presentan las señales de difracción características asociados a la zeolita ZSM-11. Sin embargo, se evidencia claramente que la zeolita tratada con solución de Na₂CO₃ tiene una cristalinidad relativamente más alta que las muestras ZSM-11-KOH y ZSM-11-NaOH. A su vez, se aprecia una ligera disminución de las intensidades de los picos de difracción de la zeolita ZSM-11-KOH especialmente en la región de gran ángulo $2\theta = 23-24^\circ$, con respecto a la muestra preparada con NaOH. Esta observación indica una reducción de la cristalinidad en la estructura de este material. De acuerdo a lo reportado por Linares y col. (2018) los iones OH⁻ provenientes del álcali favorecen la apertura del enlace Si-O-Si lo que resulta en la formación de sitios Si-O⁻ en la zeolita necesario para el proceso de mesoestructuración en presencia de CTAB. Sin embargo, la cristalinidad más alta observada en la muestra ZSM-11-NaOH

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

podría atribuirse a la mejor capacidad de los iones sodio que los de potasio para estabilizar los aniones silicato en la solución alcalina limitando la polimerización o reinsertión en la estructura de la zeolita (Groen et al., 2007).

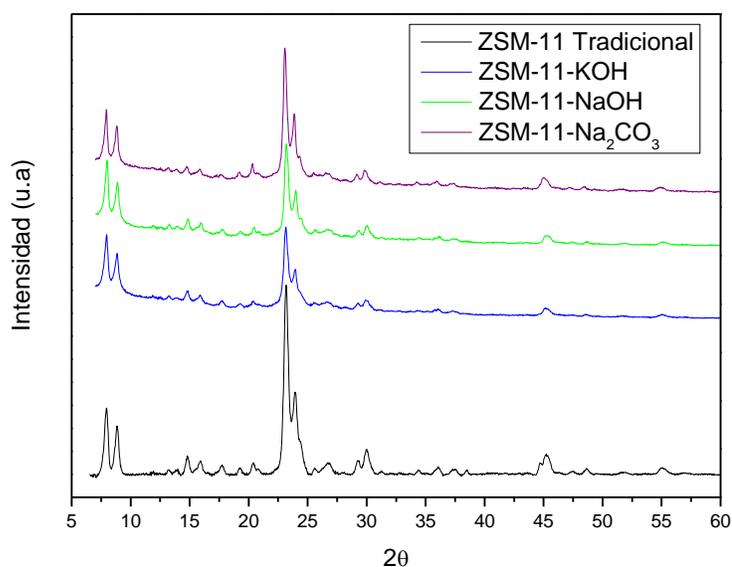


Figura 8.9. Difractogramas de Rayos X de las zeolitas tratadas con diferentes bases.

El porcentaje de cristalinidad relativa determinado por DRX para las muestras preparadas con las diferentes bases se obtuvo aplicando la ecuación 8.1. La Tabla 6 resume los resultados alcanzados.

Tabla 6. Porcentaje de cristalinidad relativa de las muestras tratadas con las diferentes bases.

Muestras	Cristalinidad Relativa (%)
ZSM-11 Tradicional	100
ZSM-11- KOH	81
ZSM-11- NaOH	84
ZSM-11-Na ₂ CO ₃	97

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Es evidente que el tipo de base empleado tiene un efecto considerable sobre la cristalinidad de los materiales preparados. La muestra tratada con KOH presentó el menor nivel de cristalinidad relativa del grupo evaluado, incluso que el de la zeolita ZSM-11-NaOH. Por otra parte, puede verse que el tratamiento alcalino con solución de Na_2CO_3 fue más eficiente en cuanto a la preservación de la cristalinidad, ya que su valor fue ligeramente menor que el de la matriz de partida.

Las correspondientes isothermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C de los materiales obtenidos a partir de los diferentes tipos de bases empleadas se presentan en la Figura 8.10.

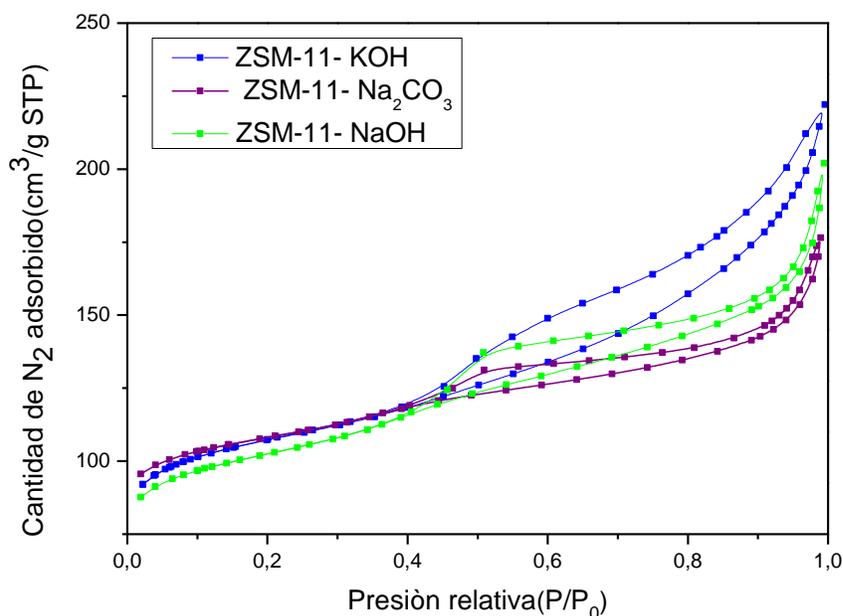


Figura 8.10. Efecto del tipo de base empleada. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de los materiales.

Los sólidos obtenidos mostraron isothermas combinadas del tipo I (en el rango de baja presión $P/P_0 < 0,4$) y de tipo IV (en el rango de presión intermedia y alta), con la aparición de un bucle de histéresis a una presión relativa $P/P_0 = 0,4$, propio de los materiales mesoporosos. Estos resultados confirmaron la jerarquización en la estructura de estas zeolitas. De acuerdo a la clasificación de IUPAC, todas las muestras presentaron isothermas con lazo de histéresis del tipo H4 con ramas de adsorción y desorción casi paralelas, característico de materiales con una distribución de tamaño de poros más uniforme (Thommes et al., 2015; Leofanti et al., 1998). A su vez, se

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

aprecia que la muestra ZSM-11-KOH exhibe un lazo de histéresis más pronunciado, a diferencia de los otros materiales tratados, con un aumento muy acentuado en las ramas de adsorción y desorción a una presión relativa (P/P_0) entre 0.4 y 1.

Las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro obtenidas por el modelo BJH se muestran en la Figura 8.11.

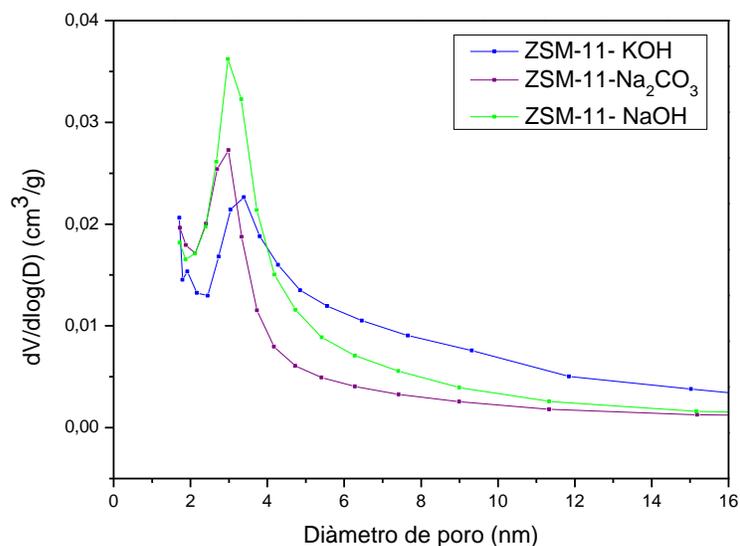


Figura 8.11. Efecto del tipo de base empleada en la distribución de tamaño de poros.

Tal como se aprecia en la imagen, el diámetro de poros presenta una leve variación en el máximo del pico de distribución y en la dispersión de los valores. Todas las muestras rondan entre 2-4 nm, aunque es de destacar que para el caso del material tratado con KOH el ancho del pico da cuenta de una distribución menos acotada.

Con respecto a las propiedades texturales determinadas para los sólidos en función de las bases empleadas, en la Tabla 7 se presenta un resumen de los resultados.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIÓNICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Tabla 7: Propiedades texturales de las zeolitas en función del tipo de base empleada.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	V_{MESO} (cm^3/g)
ZSM-11 Tradicional	282.9	85.20	0.195	0.129	0.066
ZSM-11- KOH	354.7	130.01	0.296	0.109	0.187
ZSM-11- Na_2CO_3	337.7	106.93	0.234	0.120	0.114
ZSM-11-NaOH	325.1	128.95	0.250	0.102	0.148

Como puede observarse, el incremento en los valores de área superficial BET en todas muestras preparadas con las diferentes bases con respecto a la zeolita de partida (ZSM-11 Tradicional) está asociada a la superficie externa (mesoporosa) desarrollada durante el tratamiento en presencia de CTAB. En todos los casos se conserva la microporosidad intrínseca de este tipo de material.

A su vez, es posible observar que las muestras modificadas con los hidróxidos alcalinos tienen propiedades texturales similares y levemente diferentes entre sí. Sin embargo, en la muestra preparada con NaOH, el volumen total y el de mesoporos es menor que el obtenido en la zeolita ZSM-11-KOH, mientras que no se evidencia diferencia destacable en cuanto al volumen de microporos para ambos materiales. Esta observación concuerda con los resultados de porcentaje de cristalinidad relativa (Tabla 6) donde la muestra ZSM-11-KOH presentó una ligera disminución de la cristalinidad en su estructura que podría adjudicarse a la generación de poros adicionales de mayor tamaño, con respecto a la zeolita ZSM-11-NaOH. Acorde a lo reportado por Groen y col. (2007), los cationes provenientes del hidróxido promueven la disolución de la sílice con diferente eficiencia. La velocidad de disolución podría estar relacionada con el radio catiónico efectivo. Los iones K^+ tienen mayor velocidad de disolución de la sílice que el catión Na^+ debido las diferencias en los radios iónicos efectivos (Groen et al., 2007). La disolución de la sílice es crucial para la ruptura del enlace Si-O-Si y de este modo formar especies cargadas negativamente (Si-O^-) en la solución, las cuales se reorganizan alrededor de las micelas de CTAB dando lugar la creación de mesoporos adicionales en la estructura de la zeolita.

Para el caso de la zeolita ZSM-11- Na_2CO_3 los valores de superficie externa y el volumen de mesoporos son inferiores a los de materiales modificados con los hidróxidos. Con respecto al volumen de microporos, el valor obtenido en esta muestra es similar al de la matriz ZSM-11

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Tradicional. Estos resultados están de acuerdo con el análisis previo de Rayos X (Figura 8.8) y porcentaje de cristalinidad relativa (Tabla 6) donde se consiguió un material con una cristalinidad superior que el obtenido en las muestras ZSM-11-KOH y ZSM-11-NaOH.

A partir de los resultados obtenidos se demostró que el tipo de base utilizado para efectuar el tratamiento de mesoestructuración tiene una clara influencia sobre la cristalinidad y desarrollo de porosidad secundaria en las zeolitas ZSM-11.

8.2.3.5 Estabilidad térmica de las zeolitas jerarquizadas

Como se ha mencionado, uno de los beneficios que presenta la aplicación de este método de mesoestructuración en un solo paso en presencia de CTAB, es la elevada estabilidad térmica que poseen los materiales jerarquizados conservando la microporosidad propia de las zeolitas ZSM-11. Por tal razón, se realizó un estudio de la estabilidad térmica de las zeolitas ZSM-11 jerarquizadas y para ello se seleccionó la muestra tratada con tratada con 0.3 M de solución KOH y 2 g de CTAB en un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 3 h (ZSM-11-2-3h) y se le efectuó un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 900°C durante 2 h.

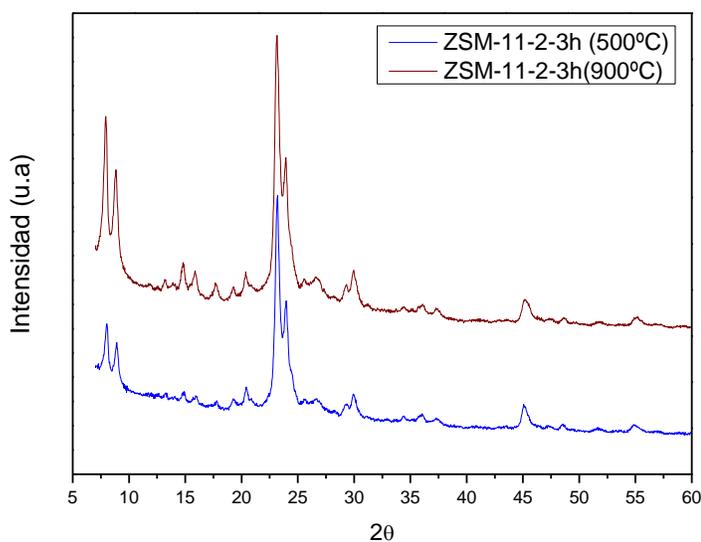


Figura 8.12. Patrones de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-11-2-3h tratada térmicamente a 500 °C y 900 °C.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Como se evidencia en la Figura 8.12, la muestra calcinada a 900°C por 2 h presenta todos los picos de difracción característicos de las zeolitas MEL bien resueltos y con altos niveles de cristalinidad. De esta manera se confirma que la estructura cristalina no sufrió alteraciones a pesar del severo tratamiento térmico, indicando una elevada estabilidad para estas zeolitas jerarquizadas.

8.3. MESOESTRUCTURACIÓN EN ZEOLITA BETA EN UN SOLO PASO

En esta sección se presenta la preparación de zeolitas BETA jerarquizadas a través del método de mesoestructuración en un solo paso empleando un surfactante catiónico (CTAB) en medio básico. El tratamiento se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito en la sección 8.2.1, pero trabajando con los parámetros de proceso optimizados a lo largo de la sección 8.2: tiempo de tratamiento hidrotermal (3 h), contenido de CTAB (2 g), concentración y tipo de base (0.3 M KOH) determinados en la jerarquización de las zeolitas ZSM-11. La muestra preparada se nombró acorde al contenido de CTAB y tiempo de tratamiento hidrotermal como BETA-2-3h.

8.3.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales y Resultados

La estructura cristalina de los materiales se determinó mediante difracción de Rayos X. En la Figura 8.13 se presenta el patrón de difracción de Rayos X de la zeolita BETA antes y después del proceso de mesoestructuración con CTAB en solución de KOH.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

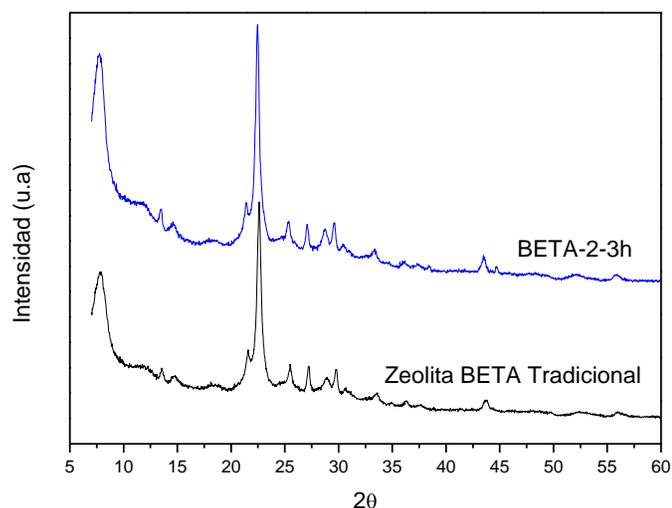


Figura 8.13. Diffractograma de la matriz BETA tradicional y luego del tratamiento alcalino de mesoestructuración con CTAB.

Se visualiza que la muestra modificada con CTAB bajo condiciones alcalinas exhibe el patrón de difracción característico de las zeolitas BETA y las diversas reflexiones mantienen su posición angular ($2\theta = 6-8^\circ$ y $2\theta = 22-24^\circ$) con un aumento de sus intensidades, lo que indica altos niveles de cristalinidad en su estructura.

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de la zeolita BETA Tradicional y la muestra BETA-2-3h se presentan en la Figura 8.14.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

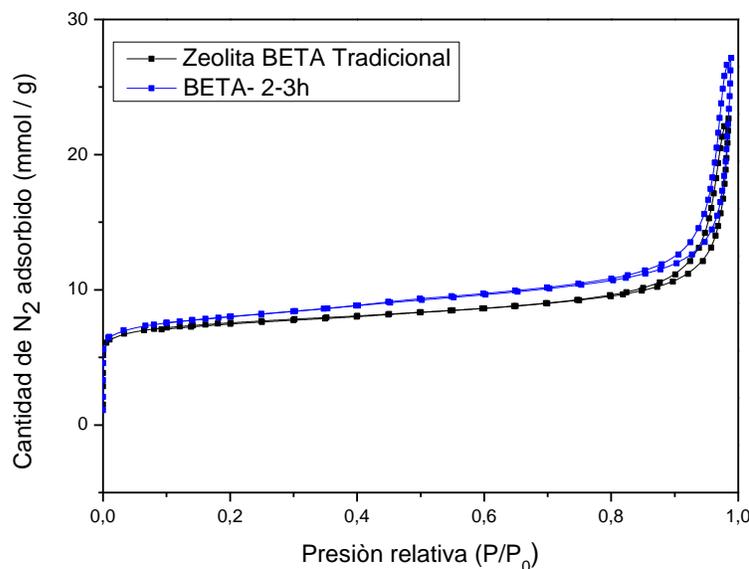


Figura 8.14. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ la matriz BETA Tradicional y la muestra preparada BETA-2-3h.

Como puede verse, la muestra BETA-2-3h exhibe una isoterma muy similar a la presentada por la matriz de partida (Tipo I), aunque con un ligero incremento de la cantidad de N₂ adsorbido en la región de presión relativa intermedia-alta.

En cuanto a los parámetros texturales, se encontró que los valores de área superficial BET y superficie externa (mesoporosa) en la muestra BET-2-3h fueron superiores (674.4 m²/g y 229.8 m²/g) a los obtenidos en la matriz de partida (644 m²/g y 180 m²/g). El volumen de mesoporos que se obtuvo en la zeolita BETA luego del tratamiento fue 0.299 cm³/g, ligeramente mayor al del material de partida (0.249cm³/g). Sin embargo, no se observó diferencia destacable en el volumen de microporos, ya que el mismo rondó los 0.180 cm³/g para ambos materiales. Estos resultados revelaron que los valores obtenidos de volumen de micro y mesoporos en la zeolita BETA luego del tratamiento básico usando CTAB siguen correspondiendo a un material microporoso.

En la Figura 8.15 se presentan las imágenes de SEM de la zeolita BETA Tradicional y la preparada con CTAB bajo condiciones alcalinas.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

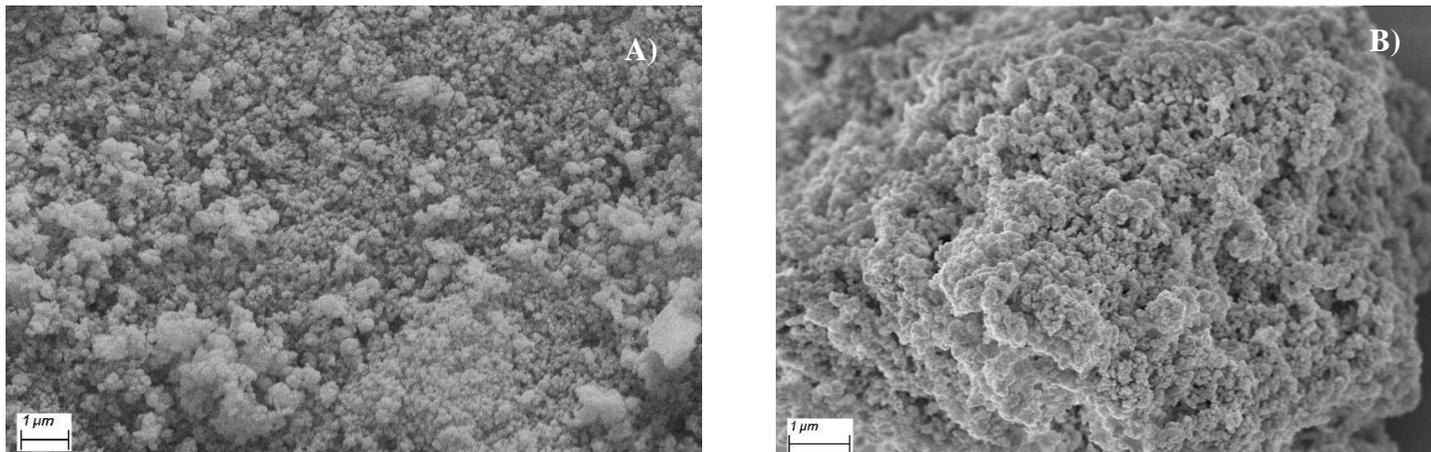


Figura 8.15. Imágenes de SEM de las zeolitas antes y después del proceso de mesoestructuración (barra de escala: 1 μm) A) matriz BETA Tradicional; B) BETA-2-3h.

En la imagen de SEM de la muestra BETA-2-3h no se evidencia diferencia significativa con respecto a la matriz de partida (BETA Tradicional), lo que confirma la conservación de la morfología propia de la estructura BEA en el material luego de efectuar la mesoestructuración. Esta observación es consistente con los patrones de difracción de Rayos X (Figura 8.13) donde se demostró la elevada cristalinidad en la estructura de la zeolita BETA-2-3h.

8.4 MESOESTRUCTURACIÓN EN ZEOLITA Y EN UN SOLO PASO

En este apartado se expone la generación de zeolitas Y jerarquizadas utilizando el mismo post-tratamiento efectuado en las zeolitas ZSM-11 y BETA con las mejores condiciones de operación (3 h de tratamiento hidrotérmico, 2 g de CTAB y solución 0.3 M KOH). En este punto cabe señalar que para el proceso de mesoestructuración se empleó zeolita Y (comercial) y, a su vez, se realizó un tratamiento térmico menos agresivo sobre esta matriz, que incluyó calcinación en mufla bajo atmósfera oxidante estática a 500°C con una velocidad de calentamiento más baja (5° C/min) durante 5 h. El material obtenido se designó como Y-2-3h.

8.4.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales y Resultados

En la Figura 8.16 se presentan los resultados obtenidos de difracción de Rayos X para el material de partida (Zeolita Y) y la muestra tratada Y-2-3h.

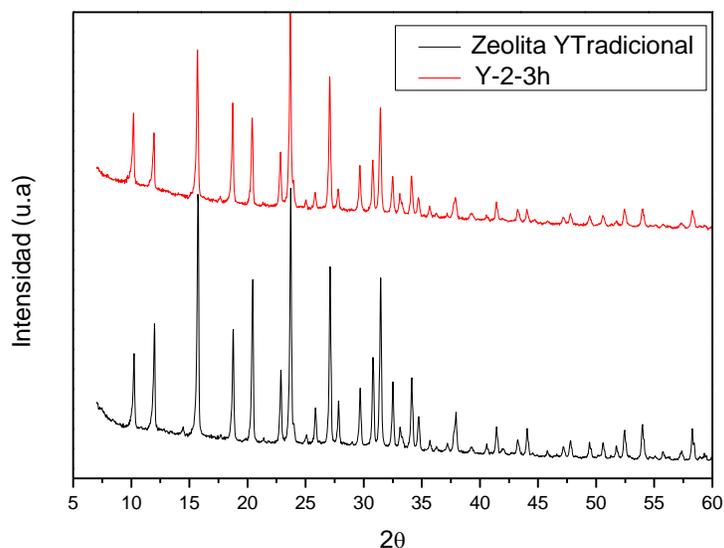


Figura 8.16. Patrones de DRX de las zeolitas Y antes y después del tratamiento con CTAB e KOH.

Al comparar ambos espectros de DRX, se observa que la muestra Y-2-3h preserva la estructura cristalina propias de las zeolitas Y, aunque con una ligera disminución de las señales características con respecto a la matriz tradicional (zeolita Y).

Por otra parte, los resultados obtenidos del estudio isotérmico de adsorción y desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para ambos materiales se presentan en la Figura 8.17.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

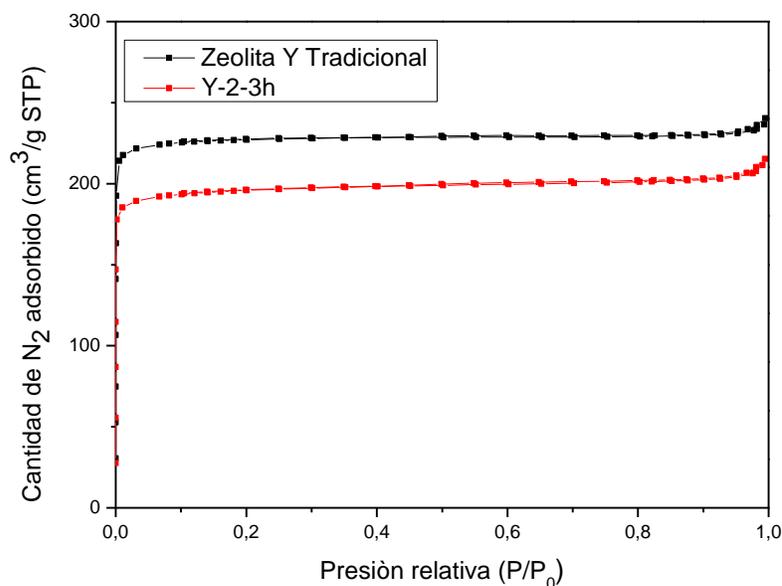


Figura 8.17. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de las zeolitas Y tradicional y con tratamiento de mesoestructuración.

Se visualiza claramente que ambos materiales mostraron la misma isoterma Tipo I, sin la presencia de *loop* de histéresis de acuerdo la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isoterma que es cóncava respecto al eje de P/P₀ y aumenta rápidamente a baja presión hasta alcanzar un *plateau* de saturación horizontal, es característica de sólidos con estructura microporosa.

En cuanto a los parámetros texturales, el valor de área superficial BET en la zeolita Y luego del tratamiento aplicado (621.5 m²/g) fue menor que el obtenido en la matriz tradicional (717.8 m²/g). Se observó una leve diferencia en el volumen total de poros y mesoporos para el caso de la muestra Y-2-3h. El volumen total de poros en la muestra Y-2-3h (0.316 cm³/g) fue ligeramente inferior que el del material de partida (0.357 cm³/g), mientras que el volumen de mesoporos presentó un incremento, pasando de 0.023 cm³/g (zeolita Y Tradicional) a 0.037 cm³/g en el material luego de aplicar el tratamiento alcalino con CTAB. Es de destacar que esta variación no implicó ningún cambio en las características de microporosidad de estas zeolitas.

Por medio de la técnica analítica ICP se determinó que la relación molar Si/Al en la zeolita Y Tradicional y la Y-2-3h fue 2.4 para ambos casos. Estos resultados obtenidos revelaron que el tratamiento básico en presencia de surfactante catiónico (CTAB) no alteró la composición del aluminio y silicio en la estructura de la zeolita Y-2-3h.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

La morfología de ambas zeolitas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 8.18 se presentan las micrografías correspondientes al material de partida y la muestra preparada Y-2-3h.

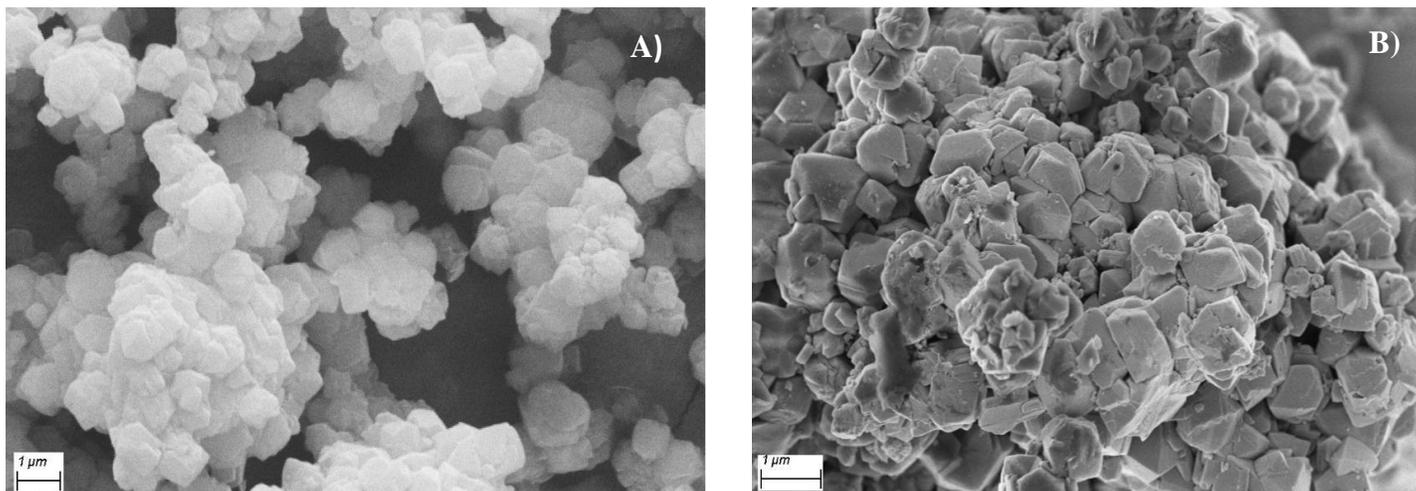


Figura 8.18. Imágenes SEM de las zeolitas Y (barra de escala: 1µm) A) material de partida; B) material luego del tratamiento alcalino con CTAB.

Como se aprecia en las micrografías, no se evidencian cambios morfológicos significativos en la estructura del material luego del tratamiento básico en presencia de CTAB con respecto a la matriz tradicional, lo que revela la conservación de la morfología característica de las zeolitas Y.

8.5 MODIFICACIÓN POR INCORPORACIÓN DE CATIONES METÁLICOS

Luego del proceso de mesoestructuración se procedió a un intercambio de las zeolitas ZSM-11 Tradicional y los materiales jerarquizados con NH_4Cl detallado en la sección 8.2.1 para obtener la forma amonio (NH_4^- Zeolita) y de este modo realizar la impregnación por vía húmeda a partir de una solución acuosa de cloruro de zirconio octahidratado ($\text{ZrCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich).

Para este estudio se seleccionó a la zeolita ZSM-11 Tradicional y la jerarquizada con 2 g de CTAB en solución alcalina 0.3 M KOH tratada hidrotermalmente en un tiempo de 3 h, nombrada como ZSM-11-2-3h, ya que este material presentó resultados muy auspiciosos en cuanto a la

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

generación de porosidad adicional, preservando la estructura cristalina y microporosidad propia de las zeolitas ZSM-11, lo que ha sido discutido en la sección 8.2 del presente capítulo.

Las zeolitas ZSM-11-Tradicional y ZSM-11-2-3h en su forma amonio se colocaron en contacto con una solución acuosa de $ZrCl_4 \cdot 8H_2O$ y se mantuvieron a 80 °C en un evaporador rotatorio al vacío hasta sequedad, para permitir una distribución más homogénea. Posteriormente, los sólidos se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h. Finalmente fueron desorbidos en corriente de N_2 (20 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C (rampa 20 °C/min) y calcinados en atmósfera estática oxidante a la misma temperatura por 8 h. En ambos casos se buscó incorporar un 3 % p/p de Zr. Las zeolitas impregnadas con Zirconio se designaron como Zr-ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11-2-3h.

A su vez, la zeolita ZSM-11 Tradicional en su forma amonio (NH_4 - ZSM-11 Tradicional) fue sometida a tratamientos térmicos (desorción con flujo de N_2 y calcinación) para obtener la forma protónica (H-ZSM-11 Tradicional) para fines comparativos.

8.5.1 Caracterización de los materiales modificados y Resultados

Las zeolitas ZSM-11 modificadas mediante la incorporación de Zr fueron analizadas mediante difracción de Rayos X (DRX). Los resultados obtenidos por DRX para ambos materiales se muestran en la Figura 8.19.

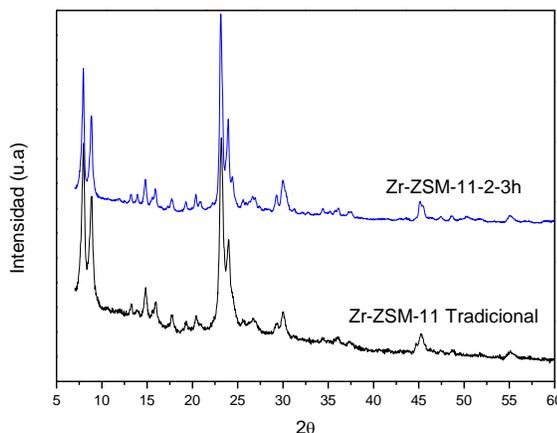


Figure 8.19. Patrones de Rayos X de las zeolitas ZSM-11 Tradicional y la muestra ZSM-11-2-3h luego de la incorporación de Zr.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Como evidencian los patrones de DRX, ambos sólidos presentaron la estructura zeolítica de tipo MEL altamente cristalina con picos de difracción bien definidos y resueltos de alto orden estructural. En base a estos resultados, se concluye que la zeolita ZSM-11 Tradicional y la jerarquizada mediante tratamiento básico con CTAB no fueron afectadas por los distintos tratamientos térmicos y químicos realizados para la incorporación de Zr, ni para su posterior activación.

El porcentaje de zirconio incorporado en ambas zeolitas se estableció por espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X ya que el Zirconio es un elemento estable térmica y químicamente, difícil de digerir para poder calcularlo por ICP. El contenido de Zr efectivamente incorporado en Zr-ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11- 2-3h fue de 2.1 % p/p y 2.6 % p/p, respectivamente, algo inferiores a los valores teóricos calculados.

Para la determinación y cuantificación de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las matrices ZSM-11 (con y sin tratamiento alcalino en presencia de CTAB) incorporadas con Zr, se registraron los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). La piridina se adsorbió como molécula sonda a temperatura ambiente y luego se desorbió a 400 °C y 10^{-4} Torr durante 1 h. La cuantificación de ambos sitios ($\mu\text{mol sitio/g catalizador}$) para cada muestra se realizó a partir de las bandas de 1545 cm^{-1} , para los sitios ácidos de Bronsted, y 1455 cm^{-1} , para los de Lewis. En cada caso se utilizaron los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados correspondientes (Emeis, 1993).

En la Tabla 8 se expone la cantidad de sitios ácidos de Lewis y Bronsted ($\mu\text{mol/g de catalizador}$) para cada uno de los sólidos calculados luego de la desorción de piridina a 400°C.

Tabla 8. Cuantificación de los sitios ácidos de las zeolitas ZSM-11 modificadas con Zr.

Muestras	Lewis(L)*	Bronsted (B)*	Totales
H-ZSM-11 Tradicional	5.20	60.90	66.10
Zr- ZSM-11 Tradicional	36.18	26.85	63.03
Zr-ZSM-11-2-3h	27.38	84.52	111.90

*($\mu\text{mol /g de catalizador}$)

Luego de la incorporación de zirconio se observó una notable variación de los sitios ácidos de Lewis y Bronsted en ambos materiales con respecto a la matriz H-ZSM-11. En el caso de la

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

zeolita ZSM-11-2-3h, la incorporación de este elemento generó un incremento significativo de los sitios ácidos totales en comparación con la matriz Zr-ZSM-11 Tradicional.

En cuanto a los sitios ácidos de Lewis, la cantidad y su fuerza ácida se observó un importante incremento en ambas muestras modificadas con Zr, pero entre ellas no se evidenciaron variaciones significativas. Por este motivo, es posible adjudicar el incremento de este tipo de sitios a la presencia del metal que estaría generando un nuevo aducto electrón-donor-aceptor (EDA) de piridina – sitios Lewis. La piridina, molécula sonda empleada para este análisis, interactuaría con los orbitales moleculares desocupados del zirconio generando estos nuevos sitios ácidos de Lewis en los materiales modificados por su incorporación (Schwidder et al., 2008). En cuanto a la cuasi invariabilidad de la acidez Lewis entre las matrices microporosa tradicional y la jerarquizada, ambas modificadas con Zr, podría explicarse de acuerdo a lo reportado en la literatura, que indica que los iones OH^- provenientes de la solución alcalina no interactúan directamente con los átomos de aluminio del marco de la zeolita. Por ende, las especies de aluminio dentro de la estructura estarían poco influenciadas por la base, razón por la cual pueden mantener su naturaleza inherente y fuerza ácida (Peng et al., 2018). Esto está de acuerdo con los espectros de RMN (Figura 8.6) donde se demostró la preservación de las especies de Al en posición tetraédrica dentro de la red luego de efectuar el tratamiento alcalino en presencia de CTAB.

Sin embargo, en el caso de los sitios ácidos de Bronsted, la muestra Zr-ZSM-11-2-3h mostró una concentración considerablemente superior ($84.52 \mu\text{mol/g}$) en comparación con la matriz tradicional ($26.85 \mu\text{mol/g}$) modificada con el mismo catión metálico. Este incremento podría adjudicarse a la disminución de la relación molar Si/Al determinada por ICP que pasó de 19.36 para la matriz de partida a 17.04 para la tratada con CTAB en medio básico. A su vez, la alta superficie externa (mesoporosa) de los cristales de zeolita (ver Tabla 3, entrada 5) obtenido en la muestra ZSM-11-2-3h, podría generar nuevos sitios ácidos como consecuencia del proceso de mesoestructuración.

8.6 CONCLUSIONES

En el presente capítulo se mostraron los resultados de la jerarquización de zeolitas ZSM-11, BETA e Y mediante modificaciones post-síntesis, como es el proceso de mesoestructuración en un único o solo paso usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla para la generación de mesoporos en un ambiente básico. Los sólidos cristalinos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX); Isotermas de adsorción y desorción de N₂; Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES); Resonancia Magnética Nuclear de Al²⁷; Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En primer lugar, se trabajó con la jerarquización de las zeolitas ZSM-11 mediante esta técnica y se estudió el efecto de diferentes variables como tiempo de tratamiento hidrotérmal, concentración de CTAB, concentración y tipo de base sobre la estructura cristalina, porosidad y características morfológicas de las muestras preparadas. Se encontró que la reducción del tiempo de tratamiento hidrotérmal de 48 a 3 h no afectó la estructura, ya que se obtuvieron materiales con altos niveles de cristalinidad, en ausencia de fases amorfas. Sin embargo, el tratamiento efectuado en 3 h fue el que aseguró los mejores parámetros texturales en cuanto a mesoporosidad, preservando la microporosidad intrínseca de las zeolitas ZSM-11 y garantizando las mejores características de jerarquización.

Por otro lado, se investigó el efecto del contenido de surfactante catiónico incorporado durante el proceso de mesoestructuración. Para ello se prepararon una serie de muestras bajo el mismo procedimiento post-sintético, pero modificando la cantidad de CTAB (0-4 g). Se demostró que su presencia y su contenido en dicho proceso son claves para la generación de porosidad adicional, ya que en su ausencia no se observó mesoporosidad apreciable en la estructura de las zeolitas. Un incremento progresivo en su contenido durante el proceso ocasionó una reducción en la cristalinidad de las muestras preparadas con respecto al material de partida. Esta pérdida de cristalinidad no se debió a la presencia de otras fases cristalinas o material amorfo, puesto que en las imágenes de SEM se confirmó la conservación de la morfología características de las zeolitas con estructura MEL en todos los casos analizados luego de efectuar el tratamiento alcalino con CTAB.

En cuanto a los parámetros texturales, el aumento del CTAB redundó en un incremento en los valores de área superficial BET y en la superficie externa (mesoporosa) en todas las muestras preparadas, evidenciando la formación de porosidad adicional en la estructura de las zeolitas. Sin

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

embargo, se observó un aumento en la mesoporosidad de los sólidos cristalinos obtenidos que acompaña el contenido de CTAB hasta alcanzar los 2 g, manteniendo la microporosidad propia de este tipo de material. En este sentido, en la búsqueda de obtener una zeolita jerarquizada, se encontró que 2 g es una cantidad óptima de surfactante catiónico para conseguir la estructura deseada con buenos niveles de mesoporosidad, pero conservando la microporosidad y cristalinidad de la zeolita ZSM-11.

Las zeolitas jerarquizadas mostraron una óptima relación Si/Al y se confirmó por resonancia magnética nuclear de sólidos la permanencia de los átomos de aluminio dentro de la red luego de aplicar el tratamiento alcalino con CTAB. Este resultado demostró el efecto protector que ejerce el surfactante, obstaculizando o inhibiendo la dealuminación durante el tratamiento.

Es sabido que la presencia del surfactante catiónico (CTAB) está asociado al empleo de un medio alcalino, por ello se investigó la función que ejerce la base y su concentración en el proceso de mesoestructuración. De los resultados obtenidos se determinó que su presencia y concentración son fundamentales, no sólo para ajustar el pH de la mezcla, sino para determinar la cantidad de mesoporos adicionales que pueden generarse en la matriz zeolítica. Se demostró que un tratamiento más agresivo, con mayor concentración de base, reduce significativamente la cristalinidad, sin llegar a la destrucción de la estructura. Esto es consecuencia de la generación de poros adicionales de mayor tamaño y de un volumen de mesoporos superior en estas zeolitas jerarquizadas. No obstante, se determinó 0.3 M como concentración de base adecuada a los fines de conseguir la jerarquización de las zeolitas con una óptima cristalinidad y mesoporosidad en su estructura.

A su vez, se encontró que para obtener las mejores características en términos de cristalinidad, podría emplearse hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como bases, ya que las zeolitas ZSM-11-NaOH y ZSM-KOH mostraron propiedades texturales similares con altos niveles de cristalinidad.

A los fines de evaluar la estabilidad térmica de estos materiales jerarquizados, la zeolita ZSM-11 tratada con 2 g de CTAB bajo condiciones alcalinas en un tiempo de tratamiento hidrotermal de 3 h, mostró la preservación de su estructura y cristalinidad frente a las severas condiciones a las que fue sometida.

Por otra parte, se estudió la mesoestructuración en las zeolitas BETA e Y aplicando las mejores condiciones en cuanto a contenido de CTAB, concentración de base y tiempo de tratamiento hidrotermal determinadas en la jerarquización de las zeolitas ZSM-11. Estos materiales preparados mediante esta técnica post-síntesis presentaron elevada cristalinidad, conservando la pureza morfológica propia de las estructuras BEA y FAU (faujasita), respectivamente, confirmadas

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

por SEM. Con respecto a los parámetros texturales, en el caso de la zeolita BETA el área superficial BET aumentó luego del tratamiento alcalino con CTAB, sin embargo, no se evidenció un aumento apreciable en el volumen de mesoporos con respecto al de la zeolita de partida, ya que el valor obtenido corresponde a un material microporoso.

Para el caso de la zeolita Y, el valor de área superficial BET fue más pequeño que el de la matriz de partida, mientras que se observó un leve incremento en el volumen de mesoporos en el material luego de efectuar el proceso de mesoestructuración.

En base a los resultados previamente discutidos, el tratamiento alcalino con CTAB seguido de un tratamiento hidrotermal para conseguir la jerarquización de las zeolitas resultó más favorable para la matriz ZSM-11. Por tal motivo, se seleccionó a esta matriz para la modificación post-síntesis mediante la incorporación de cationes metálicos.

En cuanto a las características de estos materiales modificados con Zr mediante la técnica de impregnación por vía húmeda, se encontró que el Zr-zeolita (Zr-ZSM-11 Tradicional y Zr-ZSM-11-2-3 h) preservaron su estructura con elevada cristalinidad y fuerte acidez. La incorporación de Zr en la muestra jerarquizada generó un incremento en los sitios ácidos totales, con respecto a la matriz microporosa modificada con el mismo catión metálico. La cantidad de sitios ácidos de Lewis fue ligeramente afectada por el tratamiento alcalino en presencia de CTAB tras la incorporación de Zr, mientras que en el caso de los sitios de Bronsted se observó una concentración superior con respecto a la zeolita Zr-ZSM-11 Tradicional. Este incremento podría adjudicarse a la generación de mesoporosidad y a la elevada superficie externa que presenta la zeolita ZSM-11 jerarquizada.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

Referencias

- Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141(2) (1993) 347-354.
- García-Martínez, J., Johnson, M., Valla, J., Li, K. and Ying, J. Y. Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catalysis Science & Technology*, 2(5) (2012) 987-994.
- Garcia-Martinez, J., Xiao, C., Cychosz, K. A., Li, K., Wan, W., Zou, X., and Thommes, M. Evidence of intracrystalline mesostructured porosity in zeolites by advanced gas sorption, electron tomography and rotation electron diffraction. *ChemCatChem*, 6(11) (2014) 3110-3115.
- Groen, J. C., Moulijn, J. A., and Pérez-Ramirez, J. Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(12) (2007) 4193-4201.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. J. C. T. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3) (1998) 207-219.
- Linares, N., Sachse, A., Serrano, E., Grau-Atienza, A., De Oliveira Jardim, E., Silvestre-Albero, J. and Garcia-Martinez, J. (2016). In situ time-resolved observation of the development of intracrystalline mesoporosity in USY zeolite. *Chemistry of Materials*, 28(24) (2016) 8971-8979.
- Linares, N., Jardim, E. O., Sachse, A., Serrano, E., and García-Martínez, J. The Energetics of Surfactant-Templating of Zeolites. *Angewandte Chemie*, 130(28) (2018) 8860-8864.
- Liu, H., Xie, S., Xin, W., Liu, S., and Xu, L. Hierarchical ZSM-11 zeolite prepared by alkaline treatment with mixed solution of NaOH and CTAB: characterization and application for alkylation of benzene with dimethyl ether. *Catalysis Science & Technology*, 6(5) (2016) 1328-1342.
- Peng, P., Sun, S. Z., Liu, Y. X., Liu, X. M., Mintova, S., and Yan, Z. F. Combined alkali dissolution and re-assembly approach toward ZSM-5 mesostructures with extended lifetime in cumene cracking. *Journal of colloid and interface science*, 529 (2018) 283-293.
- Sachse, A., Grau-Atienza, A., Jardim, E. O., Linares, N., Thommes, M., and Garcia-Martinez, J. Development of intracrystalline mesoporosity in zeolites through surfactant-templating. *Crystal Growth & Design*, 17(8) (2017) 4289-4305.

MESOESTRUCTURACIÓN DE ZEOLITAS ZSM-11, BETA E Y EN UN SOLO PASO CON SURFACTANTE CATIONICO EN SOLUCIÓN ALCALINA

- Schmidt, F., Lohe, M. R., Büchner, B., Giordanino, F., Bonino, F., and Kaskel, S. Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 148-157.
- Schwidder, M., Kumar, M. S., Bentrup, U., Pérez-Ramírez, J., Brückner, A., and Grünert, W. The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3) (2008) 124 -133.
- Sohrabnezhad, S., Jafarzadeh, A., and Pourahmad, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters*, 212 (2018) 16-19.
- Suárez, N., Pérez-Pariente, J., Mondragón, F., & Moreno, A. Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280(2019) 144-150.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10) (2015) 1051-1069.

Parte 3: ACTIVIDAD CATALÍTICA

9: VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

9.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible se avizora como uno de los retos actuales, entendiendo como tal al “desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer las propias” (WCED, 1987). En este contexto, se considera al sistema nacional, como el conjunto de los subsistemas social, económico, ambiental e institucional y las interrelaciones que entre ellos se desarrollan (Gallopín, 2003). Sin embargo no es posible concebir un desarrollo económico independiente de un aumento en el consumo energético que conlleva un incremento en emisiones contaminantes provocando, por lo tanto, un fuerte impacto ambiental (Insyani et al., 2022).

El ciclo de la biomasa (Figura 9.1) se encuentra conectado al ciclo del carbono, el cual es conocido por contribuir a la contaminación ambiental. El empleo de biomasa como fuente de energía colaboraría en disminuir el balance de carbono en comparación con la utilización de combustibles derivados de fuentes fósiles.



Figura 9.1. Ciclo simplificado del carbono. Fuente: Yepez Serna, web.

De acuerdo al Proyecto para la Promoción de la Energía derivada de Biomasa (PROBIOMASA) del Ministerio de Agroindustria de la Nación (Energía derivada de biomasa, s.f. Descargado de: <http://www.probiomasa.gob.ar/es/biomasa.php>) se entiende por biomasa al conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. Como fuente de energía, la biomasa presenta una enorme versatilidad, permitiendo obtener mediante diferentes procedimientos tanto combustibles

sólidos, como líquidos o gaseosos. Cualquier tipo de biomasa proviene de la reacción de la fotosíntesis vegetal, que sintetiza sustancias orgánicas a partir del CO₂ del aire y de otras sustancias simples, aprovechando la energía del sol.

Dentro de la biomasa de origen vegetal, la lignocelulósica es la más abundante y económica disponible. En particular, aquella residual, ya sea agrícola, forestal o industrial se presenta como una opción económicamente interesante en cuanto a que aportaría un valor adicional a un desecho productivo. En este sentido, la cáscara de maní que representa el 23% del volumen total cosechado de esta legumbre, resultaría una fuente de energía de fácil disposición. De acuerdo a lo informado por la Cámara Argentina del Maní (CAM), la estimación de la producción nacional de 2021 fue de 1.527.522 tn (CAM, 2021). Sabiendo que de ese total la provincia de Córdoba es la principal productora, la disponibilidad de este biorresiduo está garantizada.

Por otra parte, para la industria manisera este residuo constituye un verdadero inconveniente por el extraordinario volumen que ocupa, considerando su baja densidad (0.10 kg/dm³), y los problemas asociados al acopio en silos derivados del peligro de autoignición en base a sus características fisicoquímicas.

Para el aprovechamiento de este residuo se plantea el empleo de procesos termoquímicos, particularmente la pirólisis del mismo. Este proceso consiste en un rápido calentamiento de la biomasa, en ausencia de aire u oxígeno, a una temperatura elevada - conocida como temperatura de pirólisis- manteniendo la misma por un tiempo definido para producir gases no condensables, carbón y líquidos. El producto líquido (bio-oil) puede variar sus características en función de las condiciones de operación (Basu, 2013).

Este líquido pirolítico, usualmente de color marrón oscuro, posee una composición química diferente a la de los aceites derivados del petróleo. Es una mezcla multicomponente que presenta moléculas de diferentes tamaños resultantes de la depolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Uno de sus componentes principales es agua, pero presenta también hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenólicos. Sin embargo, la principal diferencia entre el bio-oil y los derivados del petróleo radica en la alta concentración de compuestos oxigenados que resultan en una menor densidad energética y en una menor estabilidad (Lam et al., 2019).

Si bien existen reportes del empleo de este bio-oil como combustible para motores diésel (Chiaramontia et al., 2003), turbinas y calderas (Bridgwater, 2007), su composición debe ajustarse por procesos fisicoquímicos y/o catalíticos que permitan controlarla. En este sentido, el empleo de materiales sólidos que catalicen procesos químicos tendientes al ajuste de la composición de este bio-líquido, es una alternativa ambiental y económicamente interesante a los efectos de

mejorar la tecnología puramente térmica, ya que el espectro en la distribución de productos sería más reducido.

A estos fines, las zeolitas se presentan como catalizadores ideales gracias a sus propiedades de selectividad de forma, acidez y elevada resistencia a la desactivación. Su empleo masivo en la industria petroquímica en procesos de cracking catalítico las presenta como candidatas ideales para catalizar la ruptura de algunas moléculas que integran los vapores producidos durante la pirólisis térmica, en un proceso integrado (Galarza et al., 2021). De esta manera, parte del oxígeno sería eliminado como CO₂ en los gases producidos (Bridgwater, 2010).

Además, varias de las moléculas que componen este líquido pirolítico son de interés económico para la industria química, puesto que son consideradas como moléculas plataforma a partir de las cuales, por diversos tratamientos fisicoquímicos, se pueden obtener productos de elevado valor agregado y de gran demanda internacional.

Sin embargo, por las limitaciones estéricas que surgen del tamaño reducido de los poros de las zeolitas tradicionales, la posibilidad de superar este inconveniente mediante el empleo de zeolitas jerarquizadas se presenta como la solución ideal para este proceso (Palizdar y Sadrameli, 2020).

9.2. EXPERIMENTAL

Se trabajó con cáscaras de maní provistas por la empresa Lorenzatti, Ruetsch y Cía., Ticino, Córdoba, Argentina. Teniendo en cuenta que el maní es un fruto subterráneo y con el objeto de eliminar partículas de suelo y minerales que las cáscaras pudiesen tener físicamente adheridas, se procedió a su lavado con agua. Este procedimiento es un paso fundamental dado que disminuye el efecto depresor que sobre el rendimiento de bio-oil producen los metales y evita el posterior envenenamiento del catalizador durante la reacción (Fermanelli et al, 2019).

Luego del lavado se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante. El secado es importante debido a que disminuye el contenido de agua, ácidos y ésteres en el bio-oil, al tiempo que genera un aumento en el rendimiento de productos químicos de interés como levoglucosan y furanos (Dobele et al., 2007).

Como es bien sabido, el tamaño de partícula influye en la velocidad de calentamiento. Por ese motivo, para reducir los problemas asociados a la difusión de calor en el sólido, las cáscaras se molieron hasta obtener partículas de diámetro menor a 3.35 mm (ASTM E – 11/95). De este modo se favorece la velocidad de calentamiento que generalmente es el paso limitante de la velocidad (Bridgwater, 2012).

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

En base al análisis del contenido de biopolímeros de la cáscara de maní determinados en un digestor QDS-10M, Mitamura Riken Kogyo Inc. siguiendo el protocolo de Jaurena y Wawrzkievicz (2013), posee 30.2 % de lignina, 50 % de celulosa y 19.2 % de hemicelulosa. El análisis proximal determinado por termogravimetría en una termobalanza TGA/SDTA851e/SF/1100 °C de Mettler Toledo revela un contenido de humedad del 6.5%, compuestos volátiles 68.8%, ceniza 5.5% y carbono fijo 19.2%. Por su parte, el análisis elemental (en base a peso seco y libre de cenizas) indica carbono 49.6 % p/p, hidrógeno 6.5 % p/p, nitrógeno 1.8 % p/p, oxígeno 42.1 % p/p. Este último análisis se realizó en un equipo marca LECO modelo CHN628 Series, con módulo de oxígeno y azufre.

Las reacciones de pirólisis se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo de vidrio de 29 cm de largo y 2.5 cm de diámetro, inmerso en un horno eléctrico con controlador de temperatura (Figura 9.2). Para garantizar la temperatura de reacción se colocó una termocupla en el centro del horno, lugar donde se ubicó el material a tratar. Se utilizó una trampa de líquidos conectada a la salida del reactor, sumergida en un baño salino a -15 °C para colectar los vapores condensables generados. Los gases se recolectaron en una trampa para productos no condensables.

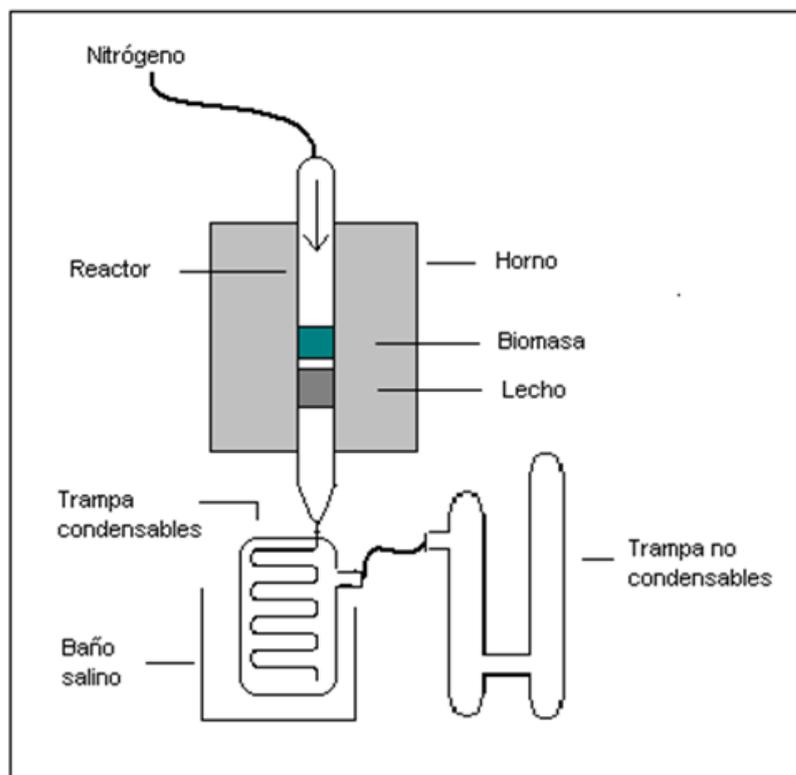


Figura 9.2. Esquema del sistema de reacción empleado en las reacciones de pirólisis.

Para favorecer el intercambio térmico el catalizador se mezcló con 7 g de cuarzo, de tamaño de partícula 1–2.5 mm. Sobre este lecho catalítico se colocó 1 g de cáscaras molidas en una canasta de vidrio de base porosa.

El sistema de reacción se colocó en el horno una vez alcanzada la temperatura de operación (500 °C) para minimizar reacciones secundarias de polimerización y condensación (García et al., 2015). Las experiencias se desarrollaron durante 10 min, bajo atmósfera inerte, con N₂ como gas portador, con un flujo de 60 mL/min regulado mediante un controlador de flujo másico.

El análisis de los productos generados en este proceso fue realizado en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar ZB-1. La identificación de los compuestos se realizó por CG-MS y la utilización de patrones, en un cromatógrafo Shimadzu QP 5050 GC-17 A.

La canasta se pesó antes y después de la reacción, permitiendo la cuantificación del producto sólido (bio-carbón), por diferencia de pesada. La cantidad de producto gaseoso se calculó por diferencia entre producto sólido y líquido y la biomasa inicial (1g).

Las siguientes ecuaciones se usaron para calcular la conversión y los rendimientos de los productos:

$$bio - oil \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{w_{bio-oil}}{w_{biomasa}} * 100$$

$$bio - carbón \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{w_{bio-carbón}}{w_{biomasa}} * 100$$

$$gas \left(\% \frac{p}{p} \right) = 100 - bio\ oil\% - bio\ carbón\% - coque\%$$

9.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.3.1 Evaluación de las matrices ZSM-5

Al comparar las reacciones térmica, con las catalizadas no se observan grandes variaciones en los rendimientos a las distintas líneas de productos (Figura 9.3), sin embargo se observa un leve incremento en el rendimiento a gases en detrimento del bio-oil. Este resultado es consecuencia de un mayor craqueo de los productos condensables en la corrida catalítica, aumentando por consiguiente la producción de gas.

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

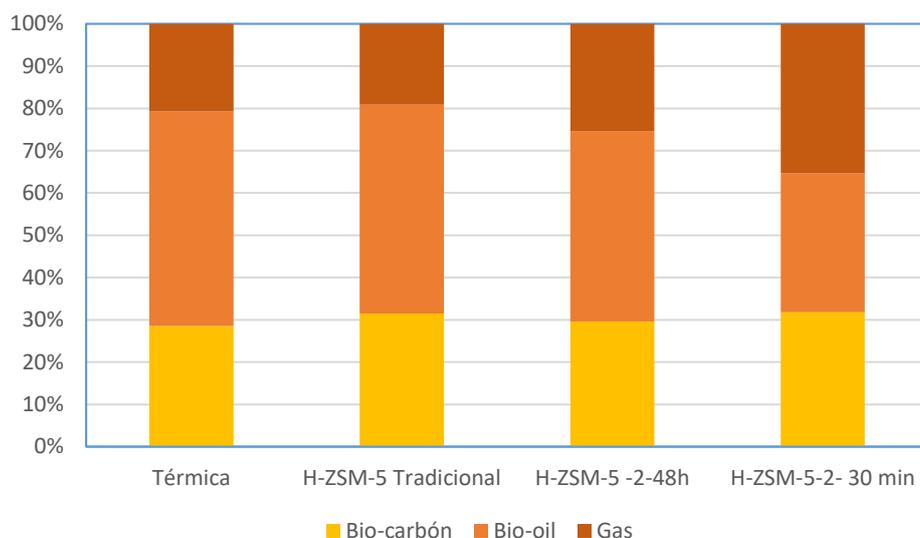


Figura 9.3. Balance de masas de las reacciones de pirólisis de cáscara de maní a 500 °C catalizadas y puramente térmica.

Por otra parte, cuando se analiza la composición química de los bio-oils obtenidos de las diferentes reacciones evaluadas se detecta la presencia de cumeno, xilenos, tolueno, trimetilbenceno, 5-hidroximetilfurfural, entre otros, cuando la pirólisis fue catalizada, no encontrándose en el caso de las reacciones térmicas. Todos estos productos son de gran interés para la industria química por ser conocidos como moléculas plataforma para diversos procesos industriales.

En particular, el uso de furanos como combustibles oxigenados es prometedor, ya que varios de estos compuestos tienen un alto poder calorífico, una destacada resistencia a la detonación, baja solubilidad en agua y excelente volatilidad (Ahmad et al., 2022). En la Figura 9.4 se presentan los resultados de selectividad hacia la familia de furanos en donde se destaca que el material H-ZSM5-2-30 min garantizó los mayores valores.

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

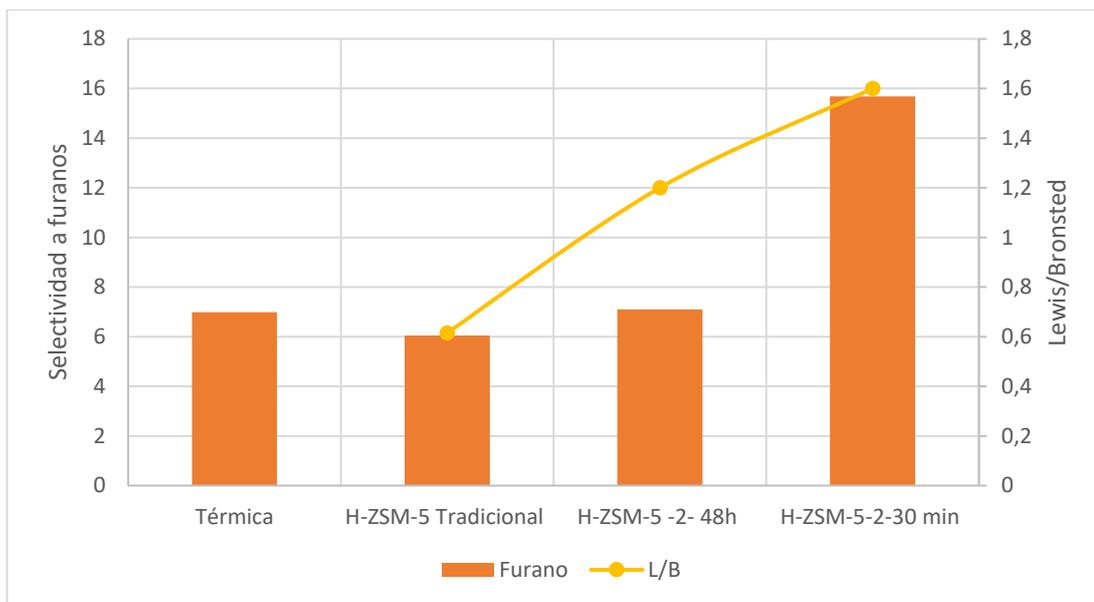


Figura 9.4. Selectividad hacia furanos en el bio-oil de pirólisis de cáscara de maní.

Esta mayor selectividad hacia furanos por parte de la muestra obtenida empleando almidón y calentamiento microondas durante la cristalización podría explicarse por la mayor acidez de tipo Lewis con respecto a la de tipo Bronsted de esta zeolita jerarquizada. De acuerdo a Praserttaweeporn y col. (2022), los furanos se obtienen por la descomposición térmica y deshidratación de la celulosa, cuyos productos luego atraviesan un proceso de desoxigenación y descarboxilación (Chen et al., 2018). En concordancia con lo expuesto por Lu y col. (2022) la acidez Lewis media de este material que combina con sitios ácidos de Bronsted, su elevada área y la estructura meso/microporosa, promovieron tanto la deshidratación de los sacáridos como la deshidrogenación de las ciclopentanonas para aumentar el contenido de furanos.

A su vez, se evaluó la actividad catalítica de la zeolita ZSM-5 jerarquizada con 4.5 g de almidón por método de calentamiento convencional modificada con zirconio denominada Zr-ZSM-5-4.5-48h (Capítulo 6, Sección 6.4). Al modificar con Zr a la matriz ZSM-5 jerarquizada se encontró una interesante reducción en el contenido de ácidos del bio-oil. El mismo pasó de un 52 % en el bio-oil de la pirólisis catalizada por H-ZSM-5 microporosa a un 36% al emplear Zr-ZSM-5-4.5-48h. Además, con este catalizador se aumentó en un 50% la selectividad a fenoles, con respecto a la matriz protónica microporosa. Es sabido que este tipo de compuestos tiene importantes aplicaciones por sus propiedades antioxidantes y como aditivos (Tahir et al., 2021).

9.3.2 Evaluación de las matrices ZSM-11

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 9.5, el bio-oil obtenido del proceso de pirólisis térmica de cáscara de maní presenta un elevado contenido de compuestos oxigenados que impiden su potencial empleo como combustible alternativo (Bu et al., 2022). En este sentido el desarrollo de una segunda etapa de craqueo catalítico en el proceso de pirólisis favorece considerablemente la reducción de compuestos oxigenados y, en contraposición, el aumento de producción de hidrocarburos. De acuerdo a lo propuesto por Pattiya (2018) durante el proceso de pirólisis catalítica numerosas reacciones se ponen en juego, tales como isomerización, aromatización, polimerización, deshidratación, descarboxilación y dihidroxilación. El empleo de catalizadores adecuados permite controlar selectivamente el proceso y favorecer aquellos mecanismos que conduzcan a los productos deseados. En este sentido, el empleo de las zeolitas ZSM-11 modificadas con Zr y jerarquizadas, dan cuenta de su efectividad a la hora de desoxigenar los vapores de la pirólisis, mejorando de esta manera la densidad energética del bio-oil (Mullen y Boateng, 2010).

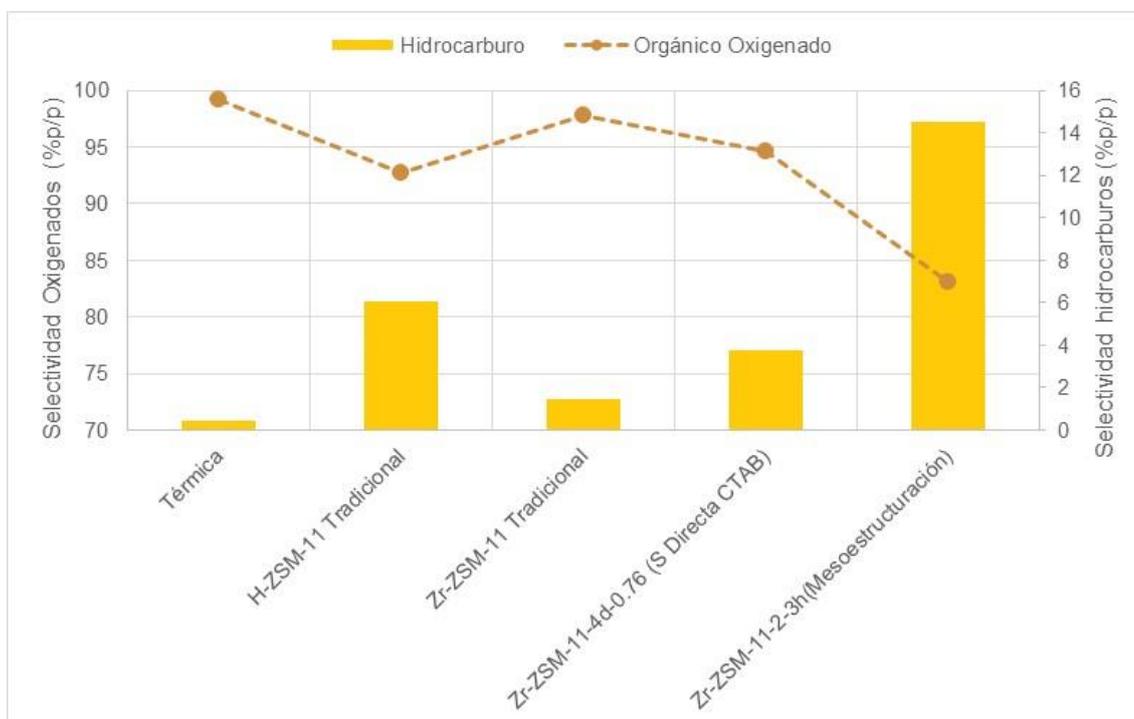


Figura 9.5. Desempeño de las zeolitas ZSM-11 en la pirólisis de cáscara de maní.

Del set de materiales evaluados en esta figura es posible destacar el rol desempeñado por Zr-ZSM-11 (PT), la cual gracias a sus características morfológicas y de acidez fue la más activa y selectiva del grupo. Al analizar en detalle los resultados (Figura 9.6) se encuentra que dentro de

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

los compuestos oxigenados que integran el bio-oil, la zeolita Zr-ZSM-11-KOH jerarquizada mediante tratamiento alcalino fue la que mayor proporción de furanos rindió. Esta mayor selectividad hacia esa familia de compuestos podría asignarse a la mayor concentración de sitios ácidos totales de este material. Particularmente se destaca la producción de 2,5-dimetilfurano (DMF). Esta molécula oxigenada es considerada como combustible líquido renovable. Se puede obtener a partir del 5-hidroximetilfurfural (HMF) mediante reacciones continuas de hidrogenación e hidrogenólisis que se ven favorecidas por el empleo del catalizador (Xiao et al., 2021).

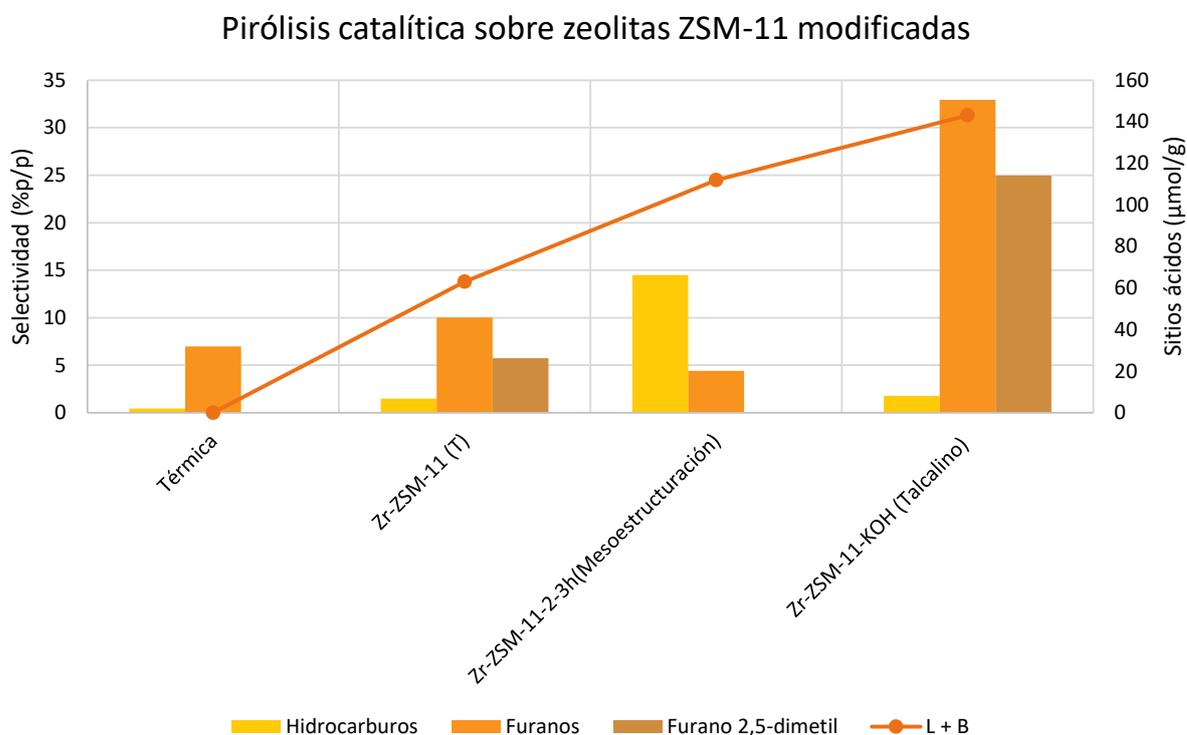


Figura 9.6. Efecto de la acidez de las zeolitas ZSM-11 en la composición del bio-oil.

El DMF posee excelentes propiedades físicas y químicas que hacen de este compuesto un combustible alternativo de una nueva generación con alta densidad energética (31.5 MJ/L), alto octanaje (RON = 119) y baja volatilidad (Qian et al., 2015).

Al analizar detenidamente el por qué de la mayor actividad y selectividad de Zr-ZSM-11 Desilicada hacia DMF se concluye que estaría relacionado a la mayor concentración de sitios ácidos de Lewis de este material, con respecto al resto del grupo. Esta observación es concordante con lo reportado por Zhu y col. (2018) quienes indicaron que la presencia de sitios ácidos de Lewis de Zr^{4+} , correspondientes a la órbita vacante de Zr, activaban el oxígeno en los grupos CH_2OH de HMF, favoreciendo su hidroxigenación. Además, las especies de Zr^{4+} tienden a

activar el oxígeno en el grupo carbonilo de HMF, seguido de hidrogenólisis, para realizar el proceso de conversión a DMF (Hoang et al., 2021).

9.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentaron los resultados del tratamiento pirolítico de las cáscaras de maní para la obtención de productos de interés para la industria química fina y combustibles. Se compararon los resultados obtenidos del proceso de pirólisis puramente térmica y aquellos obtenidos al incorporar una etapa de craqueo catalítico de los vapores producidos en la pirólisis sobre las zeolitas microporosas y jerarquizadas cuya síntesis y caracterización se detallase en los capítulos anteriores.

El empleo de catalizadores no provocó grandes alteraciones en el balance de masas del proceso general, aunque se vio levemente favorecida la fracción gaseosa de productos como consecuencia de las reacciones de craqueo que tienen lugar sobre los catalizadores evaluados. Sin embargo, el efecto de estos materiales fue más notorio al considerar la composición del producto líquido (bio-oil). Las características de acidez y de meso/microporosidad fueron claves para favorecer un mayor rendimiento a hidrocarburos y, dentro de los compuestos oxigenados, una mayor proporción de furanos. Estos últimos tienen un notable potencial en los bio-combustibles de nueva generación por sus características de alta densidad energética y baja volatilidad, entre otras. Por todo lo expuesto se concluye que el empleo de zeolitas jerarquizadas, altamente estables y cristalinas, resulta óptimo para la valorización de residuos biomásicos de la región.

Referencias

- Ahmad, F. B., Kalam, M. A., Zhang, Z. and Masjuki, H. H. Sustainable production of furan-based oxygenated fuel additives from pentose-rich biomass residues. *Energy Conversion and Management*: X (2022) 100222.
- Basu, P. Pyrolysis. En: P. Basu (Ed.), *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (2013) 147–176. 2a. ed. Londres, Inglaterra: Elsevier Inc. Recuperado de: <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00005-8>.
- Bridgwater, A. V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass. *Int. J. of Global Energy Issues*, 27 (2) (2007) 160 – 203.
- Bridgwater, A. V. *Fast Pyrolysis of Biomass for Energy and Fuels*. En Mark Crocker. (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (2010) 146-191. Cambridge, Inglaterra: Royal Society of Chemistry.
- Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38(2012) 68-94.
- Bu, Q., Cao, M., Wang, M., Vasudevan, S. V., and Mao, H. Enhancement of bio-oil quality over self-derived bio-char catalyst via microwave catalytic pyrolysis of peanut shell. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 164 (2022) 105534.
- Cámara Argentina del Maní (CAM). Estimación oferta-demanda 2020/2021. Disponible en: <https://camaradelmani.org.ar/2021/07/13/estimacion-de-siembra-de-mani-2020-21>.
- Chen, H., Cheng, H., Zhou, F., Chen, K., Qiao, K., Lu, X., and Fu, J. Catalytic fast pyrolysis of rice straw to aromatic compounds over hierarchical HZSM-5 produced by alkali treatment and metal-modification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131(2018) 76-84.
- Chiaramontia, D., Boninia, M., Fratinia, E., Tondib, G., Gartnerc, K., Bridgwaterd, A.V., Grimme, H.P., Soldainif, I., Websterg, A., Baglioni P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines. *Biomass and Bioenergy*, 25(2003) 101 – 111.
- Dobele, G., Urbanovich, I., Volpert, A., Kampars, V., Samulis, E. Fast pyrolysis of Wood for bio-oil. *BioResources*, 2(4) (2007)699-706.
- Fermanelli, C., Galarza, E., Pierella, L., Renzini, M. S., Saux, C., How to Valorize Peanut Shells by a Simple Thermal-Catalytic Method, *Topics in Catalysis* 62 (2019) 918–930.
- Galarza, E. D., Fermanelli, C. S., Pierella, L. B., Saux, C., and Renzini, M. S. Influence of the Sn incorporation method in ZSM-11 zeolites in the distribution of bio-oil products obtained from biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2021) 156, 105116.

- Gallopín, G. *Sostenibilidad y Desarrollo Sostenible: Un enfoque sistémico* (2003)
Descargado https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/5763/1/S033120_es.pdf
- García, J.R., Bertero, M., Falco, M., Sedran, U. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, 503(2015) 1–8.
- Hoang, A. T., Nižetić, S., Ölçer, A. I., and Ong, H. C. Synthesis pathway and combustion mechanism of a sustainable biofuel 2, 5-Dimethylfuran: Progress and prospective. *Fuel*, 286(2021) 119337.
- Insyani, R., Choi, J. W., Yoo, C. J., Suh, D. J., Lee, H., Kim, K., and Ha, J. M. Improved hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates and biomass pyrolysis oil into hydrocarbon fuels using titania-supported nickel phosphide catalysts. *Energy Conversion and Management*, 266 (2022) 115822.
- Jaurena G, Wawrzkiwicz M. *Evaluación de forrajes y alimentos. Guía de procedimientos analíticos* (2013) 1–62.
- Lam, M., Khoo, C., Lee, K. Chapter 19 - Scale-up and commercialization of algal cultivation and biofuels production, Editor(s): Ashok Pandey, Jo-Shu Chang, Carlos Ricardo Soccol, Duu-Jong Lee, Yusuf Chisti, In *Biomass, Biofuels, Biochemicals, Biofuels from Algae* (Second Edition), Elsevier, 2019, Pages 475-506, ISBN 9780444641922.
- Lu, Y., Zheng, Y., He, R., and Zheng, Z. Selective conversion of lignocellulosic biomass and its components into value-added furans over Al-based bimetal: Analytical Py-GC×GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163(2022) 105485.
- Mullen, C. A., and Boateng, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Processing Technology*, 91(11) (2010) 1446-1458.
- Palizdar, A., Sadrameli, S.M., Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil over tailored hierarchical MFI zeolite: Effect of porosity enhancement and porosity-acidity interaction on deoxygenation reactions, *Renewable Energy*, Volume 148, 2020, 674-688, ISSN 0960-1481.
- Pattiya, A. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications. Fast Pyrolysis;* Elsevier Ltd (2018) 3-2.
- Prasertaweeporn, K., Vitidsant, T., and Charusiri, W. Ni-modified dolomite for the catalytic deoxygenation of pyrolyzed softwood and non-wood to produce bio-oil. *Results in Engineering* (2022) 100461.
- Qian, Y., Zhu, L., Wang, Y., and Lu, X. Recent progress in the development of biofuel 2, 5-dimethylfuran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41(2015) 633-646.

- Tahir, M. H., Mubashir, T., Hussain, M. B., Cheng, X., Karim, A., Ali, N and Irfan, R. M. Selective catalytic conversion of tea waste biomass into phenolic-rich bio-oil and subsequent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159(2021) 105315.
- World Commission on Environment and Development (WCED).Our Common Future; Oxford. Oxford University Press, (1987).
- Xiao, T., Liu, X., Xu, G., and Zhang, Y. Phase tuning of ZrO₂ supported cobalt catalysts for hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-dimethylfuran under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 295(2021) 120270.
- Yepez Serna, R., <https://www.uv.mx/personal/ryepez/2012/06/03/fotos-gasificador-2012/ciclo-de-biomasa/>
- Zhu, C., Liu, Q., Li, D., Wang, H., Zhang, C., Cui, C., and Ma, L. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-dimethylfuran over Ni supported on zirconium phosphate catalysts. *ACS omega*, 3(7) (2018) 7407-7417.

10: TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

10.1 INTRODUCCIÓN

De los múltiples contaminantes que pueden encontrarse en los cursos acuosos, los colorantes son de origen antropogénico y su presencia está asociada a los efluentes de las industrias textiles, de papel, cuero, plásticos, entre otras. Este tipo de impurezas reducen la penetración de la luz en los ecosistemas acuáticos y pueden llegar a afectar la calidad del agua de consumo humano (Fradj et al., 2020). Particularmente, el naranja de metilo (ácido 4-((4-Dimetilamino)fenil)azo)benzenosulfónico) es un colorante azoico, empleado en preparaciones farmacéuticas, teñido de telas y plásticos, etc. (Velusamy et al., 2021).

Por sus características ha sido categorizado como un compuesto de toxicidad aguda en la clasificación del GHS (Globally Harmonised System). Los colorantes de tipo azoico tienen una producción mundial aproximada de 70.000 tn/año (Mousavi et al., 2017) y presentan una gran dificultad para su remoción por los métodos convencionales, tales como floculación, sedimentación o adsorción, debido a su compleja estructura y elevada estabilidad (Azam y Hamid, 2006). Además, estos métodos transfieren la presencia de estos contaminantes de una fase a otra, sin eliminar su riesgo potencial, por lo que deben evaluarse otras alternativas más eficientes (Ghoreishian et al., 2014).

Frente a esta situación, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se presentan como alternativas más seguras y eficientes de tratamiento (Maroudas et al., 2021). Dentro de las mismas, la fotocatalisis heterogénea surge como una alternativa promisoría en cuanto a su capacidad de degradar completamente los contaminantes acuosos e incluso llevarlos hasta CO₂, agua y otros compuestos inorgánicos no tóxicos (Mancuso et al., 2020).

Dentro de los potenciales catalizadores para este tipo de reacciones que involucran el empleo de luz los nanocristales de α -Fe₂O₃ presentan la ventaja de poder diseñarse de modo de potenciar su actividad (Vinuesa et al., 2017). Son semiconductores de bajo costo y con un band gap de 2,2 eV, ideales para la eliminación fotocatalítica de contaminantes por su sensibilidad a la luz visible y amigabilidad con el ambiente. Sin embargo, considerando la necesidad de una fácil recuperación de estos materiales del medio de reacción y con el objeto de aumentar su capacidad fotocatalítica, se evaluaron zeolitas ZSM-5 microporosas y jerarquizadas como soportes de dichas nanopartículas de α -Fe₂O₃.

10.2 PREPARACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Las zeolitas ZSM-5 microporosas (Z) fueron sintetizadas por el método hidrotérmico detallado en el Capítulo 4, sección 4.3.2. En el caso de las zeolitas jerarquizadas (ZA), se trabajó con aquellas sintetizadas empleando almidón como plantilla mesoporosa natural e inocua (Capítulo 6, sección 6.2.1).

Para la síntesis de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (NH) se siguió el protocolo de síntesis reportado por Zhao y col. (2013). Dicho procedimiento permite la obtención de dodecaedros truncados de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se trata de una síntesis hidrotermal de un gel con una composición final de 5,2 mM de FeCl_3 , 0,07 M de NaOH y 0,63 M de Ácido Acético. La mezcla se llevó a estufa a 180°C durante 8 horas en una autoclave recubierta con teflón. Las nanopartículas obtenidas se lavaron con agua destilada hasta pH neutro y se separaron por decantación. El precipitado se secó en una estufa a 140°C.

El procedimiento fue muy similar para la síntesis con zeolitas, las cuales fueron agregadas en su forma protónica, al final de la formación del gel, antes de llevar la mezcla a la autoclave. Se buscó una composición 6 % p/p de hierro en el material resultante. Los materiales se denominaron Z-Fe y ZA-Fe.

10.3 SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción consistió en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex, agitado magnéticamente, con una lámpara de mercurio 125 W de alta presión y un aireador. Para este estudio se partió de una solución $8 \cdot 10^{-6}$ M de naranja de metilo (NM). Se consideró como tiempo inicial de reacción al momento en el que se incorporó el catalizador (200 mg), junto con el aireador, la lámpara y 500 μl de H_2O_2 . El volumen de solución empleado fue de 400 ml.

En forma periódica se tomaron muestras de la solución reaccionante las cuales fueron filtradas, para separar el catalizador, y analizadas en un Espectrofotómetro UV-Vis marca Persee T7DS realizando un barrido entre 200 y 600 nm. Además, se realizó un seguimiento de los cambios de pH y temperatura.

10.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 10.1) muestran que la estructura MFI de las zeolitas utilizadas como soporte no sufrió alteraciones luego del tratamiento hidrotérmal para la incorporación del hierro. En Z-Fe se observan incrementos en los ángulos correspondientes a las reflexiones características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que los mismos no son distinguibles en ZA-Fe, lo que sugeriría que las partículas son pequeñas con una alta dispersión en la superficie del soporte.

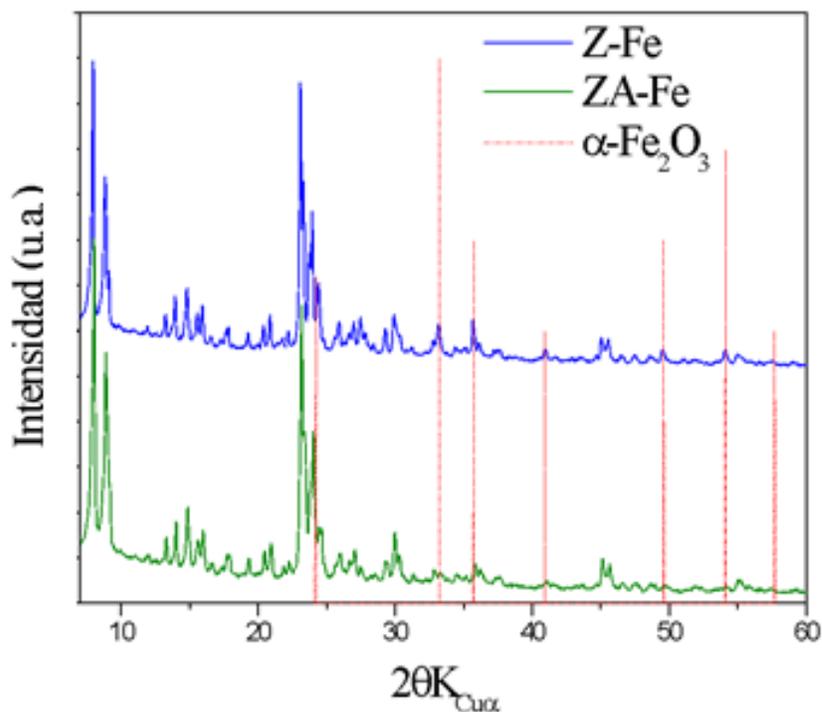


Figura 10.1. Patrones de difracción de los catalizadores evaluados.

Por su parte, los espectros de FTIR presentaron las bandas de absorción características de la estructura MFI sin diferencias apreciables entre los materiales, ya que las bandas de vibración correspondientes a los enlaces Fe-O, observables entre 400 y 700 cm^{-1} (Espinosa et al, 2018), se solapan con las señales propias de la zeolita.

Los espectros de DRS UV-Vis medidos (Figura 10.2), fueron convertidos a la función de Kubelka-Munk con respecto a la longitud de onda. El espectro se dividió en tres secciones que corresponden a tres especies de hierro diferentes (Kumar et al, 2004). Hasta los 280 nm las bandas corresponden a iones de Fe^{3+} aislados. Entre 280 y 450 nm se observan bandas asociadas a

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

pequeñas especies oligonucleares de óxido de hierro $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$, mientras que a longitudes mayores de 450 nm aparecen las bandas características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Pérez-Ramírez et al, 2004). ZA-Fe posee un menor aporte por parte de la fracción correspondiente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que Z-Fe. Esto puede ser explicado en base a las imágenes SEM (Figura 10.3), en donde se pueden distinguir claramente cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre los cristales de Z, no así en ZA, al igual que en los patrones de DRX de ambos materiales.

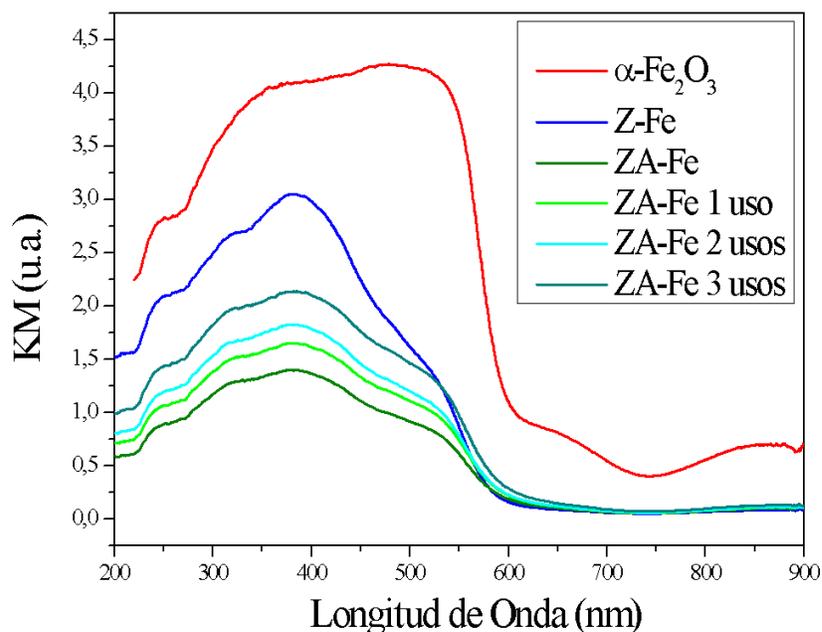


Figura 10.2. Espectros DRS UV-Vis de los catalizadores frescos y después de la reacción.

Las imágenes SEM (Figura 10.3 A-D) confirman la existencia de partículas de un tamaño promedio de $66,25 \pm 8,6$ nm sobre los cristales de Z. El análisis de EDXRF señala la presencia de hierro en esta muestra, por lo que junto con los resultados de DRX concluimos que se trata de nanopartículas de hematita. Por su parte, ZA (Figura 10.3 c) se ve prácticamente inalterada por el tratamiento hidrotérmal en las micrografías. No se observa la aparición de clusters de óxidos o cristales, más allá de los característicos de la estructura MFI. Sin embargo, el análisis de EDXRF indica que dicho material contiene hierro.

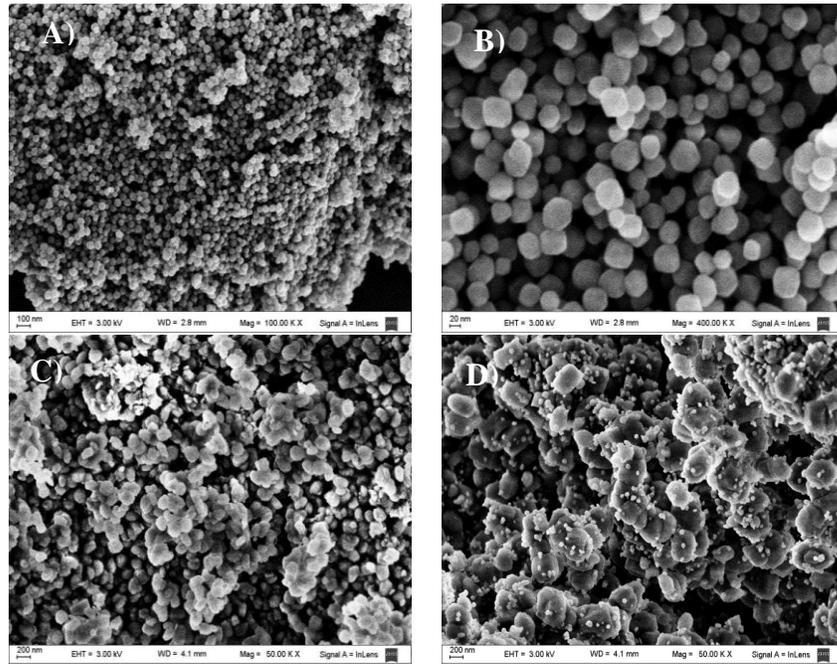
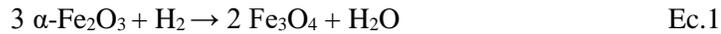
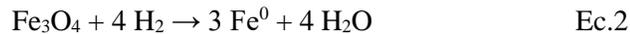


Figura 10.3. Micrografías de barrido electrónico: A) y B) Nanopartículas de α -Fe₂O₃, C) ZA-Fe y D) Z-Fe.

Los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras se presentan en la Figura 10.4. En los mismos se observa también la diferencia entre las especies de hierro incorporadas en Z y ZA. Se analizaron tres muestras, ZA-Fe, Z-Fe y una mezcla mecánica de α -Fe₂O₃ y Z (Z - α -Fe₂O₃). El perfil de Z - α -Fe₂O₃ se empleó como referencia para la interpretación de los de ZA-Fe y Z-Fe. El perfil de la mezcla mecánica muestra dos picos bien diferenciados, por lo tanto asumimos que la reducción se llevó a cabo en dos pasos hasta hierro metálico. El primero corresponde a la reducción de hematita a magnetita:



Mientras que el segundo pico representa la reducción completa a hierro metálico a partir de magnetita:



De acuerdo con estas ecuaciones, el primer pico debería representar el 11% del consumo total de hidrógeno y el segundo el 89% (Lin et al., 2003). Los cálculos de área obtenidos de la integración de la curva de Z - α -Fe₂O₃ arrojan valores de 9% y 91% para los respectivos picos. Los

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

perfiles obtenidos para ZA-Fe y, particularmente, Z-Fe presentan diferencias con respecto a Z- α -Fe₂O₃.

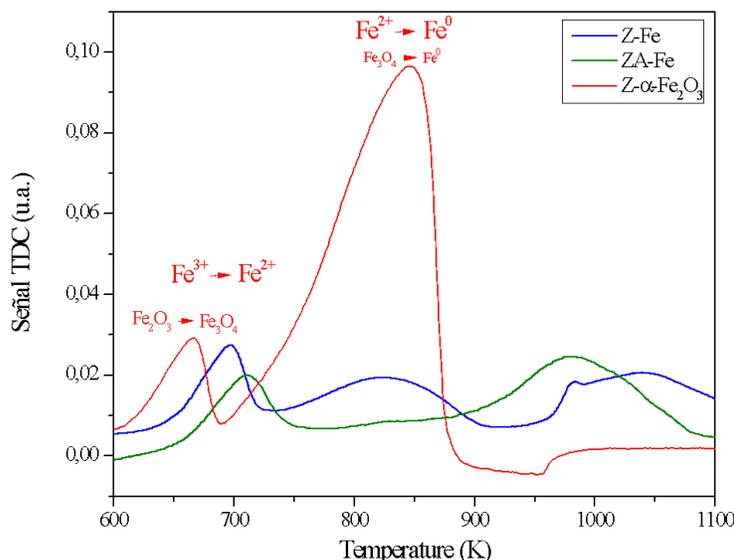


Figura 10.4. Perfiles de reducción a temperatura programada de Z-Fe, ZA-Fe y la mezcla mecánica Z- α -Fe₂O₃.

La asignación específica de cada pico observado en la señal del TCD a una especie de hierro es una tarea compleja, sin embargo, algunas observaciones generales se pueden realizar en base a los gráficos obtenidos. Tanto en ZA-Fe como Z-Fe, las señales de consumo de H₂ se desplazaron a temperaturas mayores. Esto es esperable para un óxido soportado, ya que las interacciones con el soporte dificultan la reducción.

Además, se puede observar que la muestra ZA-Fe es más simple en cuanto a las especies que la componen ya que tiene básicamente sólo dos picos, al igual que Z- α -Fe₂O₃. En cambio el perfil de Z-Fe es más complejo y se puede suponer que es un reflejo de una composición más compleja en cuanto a las especies de hierro incorporadas en el material. Los nuevos picos a alrededor de 980 K podrían asignarse a la reducción de FeO (Messi et al., 2008), un intermediario esperado en la reducción de α -Fe₂O₃. Incluso podría tratarse de iones Fe³⁺ incorporados isomórficamente en la red zeolítica luego del tratamiento hidrotérmal (Bordiga et al., 1996).

La Figura 10.5 muestra los resultados obtenidos del análisis de todas las reacciones realizadas en un lapso de 120 min. En cada caso se registraron los cambios de temperatura y pH sin

intervención, siendo de alrededor de 24 a 31°C y de 5,67 (pH de la solución de NM) a 4,20 respectivamente. Todos los materiales evaluados presentaron actividad frente a la degradación de NM. La prueba de adsorción se llevó a cabo con ZA-Fe y como resultado se observó una disminución en la concentración de la solución de NM del 34%. En el caso de las nanopartículas (NH), se realizaron pruebas con el material seco luego del proceso de síntesis. Las mismas presentaron los resultados menos satisfactorios. Presumiendo que la falta de actividad podría deberse a la aglomeración irreversible de las nanopartículas (Virkytyte et al., 2010). A fin de superar este inconveniente, se repitieron las evaluaciones, pero utilizando una cantidad equivalente del material sin secar. Para ello se incorporaron al sistema de reacción las nanopartículas en suspensión obtenidas luego del lavado post-síntesis. La actividad se incrementó notablemente, por lo que se puede inferir que la aglomeración de las nanopartículas es un factor que limita la actividad de estos materiales.

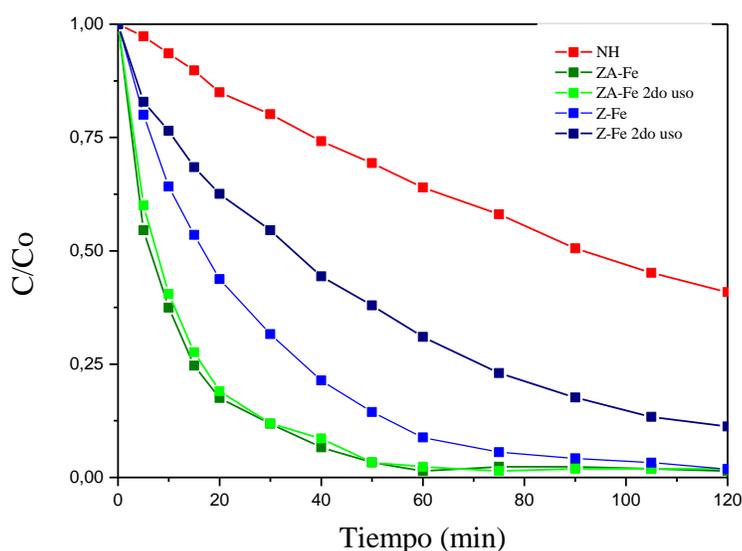


Figura 10.5. Actividad catalítica para la fotodegradación Fenton de NM.

Con el objeto de incrementar la actividad de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (NH) y facilitar su recuperación, se evaluaron los materiales soportados sobre zeolitas ZSM-5 microporosas (Z-Fe) y jerarquizadas (ZA-Fe). Con Z-Fe se obtuvo una completa eliminación de NM al cabo de 120 min de reacción. Sin embargo, al filtrar la mezcla de reacción, la misma presentaba coloración debida a la pérdida de nanopartículas en el medio de reacción. El material recuperado se lavó con agua

ultrapura y se secó en estufa a 120°C durante 48 h. Luego se reutilizó en una segunda reacción, en la cual la velocidad de degradación disminuyó considerablemente como consecuencia del lixiviado de las NH. No obstante, el 90% de decoloración se obtuvo a los 120 min de reacción.

ZA-Fe mostró la mayor actividad frente a la decoloración foto-Fenton del NM. En 60 min la solución fue completamente decolorada. El material fue recuperado y reutilizado al igual que Z-Fe. La actividad disminuyó levemente después de 3 usos (la decoloración completa se alcanzó a los 70 min). Las muestras del catalizador recuperado fueron analizadas por DRS UV-Vis luego de cada uso (Figura 10.2). Como se observa de los espectros, se registró un aumento constante en la absorción, con respecto al original. Sabiendo que los iones Fe^{2+} no son activos en DRS UV-Vis, es posible asignar este aumento en la intensidad a la oxidación de estos cationes durante la reacción y consecuentemente un incremento de las especies de Fe^{3+} (Kumar et al., 2004).

10.5 CONCLUSIONES

Se sintetizaron materiales con hierro en diferentes formas como especie activa en la degradación foto-Fenton de un colorante azoico, naranja de metilo. Por un lado se logró obtener nanopartículas de hematita con una especificidad de forma muy elevada, tanto por la dispersión de tamaño de partícula, como por la morfología de los cristales. Luego se modificó la síntesis hidrotermal de las nanopartículas con la adición de dos matrices zeolíticas con la intención de soportarlas. Todos los materiales dieron resultados prometedores para ser utilizados como catalizadores foto-Fenton en la degradación de contaminantes orgánicos.

Referencias

- Azam, A. and Hamid, A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of CI Acid Orange 7 by UV/H₂O₂ process. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3) (2006) 167-171.
- Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G. and Vlaic, G. Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods. *Journal of Catalysis*, 158(2) (1996) 486-501.
- Espinosa, J.C., Catalá, C., Navalón, S., Ferrer, B., Álvaro, M. and García, H. Iron oxide nanoparticles supported on diamond nanoparticles as efficient and stable catalyst for the visible light assisted Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226 (2018) 242-251.
- Fradj, A., Boubakri, A., Hafiane, A., Hamouda, S. Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration. *Results in Chemistry*, 2 (2020) 100017.
- Ghoreishian, S.M., Badii, K., Norouzi, M., Rashidi, A., Montazer, M., Sadeghi, M., Vafae, M., Decolorization and mineralization of an azo reactive dye using loaded nano-photocatalysts on spacer fabric: Kinetic study and operational factors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 2436–2446.
- Kumar, M.S., Schwidder, M., Grünert, W. and Brückner, A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of catalysis*, 227(2) (2004) 384-397.
- Lin, H.Y., Chen, Y.W. and Li, C., *Thermochimica Acta*, 400(1-2) (2003) 61-67.
- Mancuso, A., Sacco, O., Sannino, D., Pragliola, S., Vaiano, V. Enhanced visible-light-driven photodegradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution using Fe-N co-doped TiO₂. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 8347-8360.
- Maroudas, A., Pandis, P. K., Chatzopoulou, A., Davellas, L., Sourkouni, G., Argirusis, C. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction, *Ultrasonics Sonochemistry*, 71 (2021) 105367.
- Messi, C., Carniti, P. and Gervasini, A., *J Therm Anal Calorim.* 91(1) (2008) 93-100.
- Mousavi, S.M., Mahjoub, A.R., Abazari R. Facile green fabrication of nanostructural Ni-doped ZnO hollow sphere as an advanced photocatalytic material for dye degradation. *J. Mol. Liq.*, 242 (2017) 512-519.

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

- Pérez-Ramírez, J., Kumar, M.S. and Brückner, A. Reduction of N₂O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior. *Journal of Catalysis*, 223(1) (2004) 13-27
- Velusamy, K., Periyasamy, S., Kumar, P., Carolin, F., Jayaraj, T., Gokulakrishnan, M. Keerthana, P. Transformation of aqueous methyl orange to green metabolites using bacterial strains isolated from textile industry effluent. *Environmental Technology & Innovation*, (2021) 102126.
- Vinuesa, Ariel José, Bonetto, Luciana, Renzini, María Soledad, Saux, Clara "Nanopartículas de hematita soportadas como catalizadores de la degradación foto-Fenton de naranja de metilo" XXI Congreso Argentino de Catálisis, X Congreso de Catálisis del Mercosur. Santa Fe, Argentina (2019).
- Virkyte, J., Baruwati, B. and Varma, R.S. Visible light induced photobleaching of methylene blue over melamine-doped TiO₂ nanocatalyst. *Nanoscale*, 2(7) (2010) 1109-1111.
- Zhao, Y., Pan, F., Li, H., Niu, T., Xu, G. and Chen, W. Facile synthesis of uniform α -Fe₂O₃ crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (24) (2013) 7242-7246.

11: CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

11.1. CONCLUSIONES GENERALES

En la presente Tesis, se presentaron los resultados obtenidos de la preparación de zeolitas ZSM-11, ZSM-5, BETA e Y con porosidad secundaria en el rango de los mesoporos conservando las propiedades inherentes a las zeolitas microporosas. Entre las diversas estrategias para la generación de mesoporosidad adicional en las estructuras zeolíticas que se evaluaron se encuentran la síntesis hidrotérmica por la incorporación de diferentes plantillas meso porógenas en el gel de síntesis bajo condiciones básicas; y las modificaciones alcalinas post-síntesis, tales como la desilicación y la mesoestructuración en un sólo paso empleando surfactante o tensioactivo catiónico en una solución alcalina.

La caracterización química, textural y fisicoquímica de los materiales sintetizados y modificados se realizó mediante diversas técnicas como difracción de rayos X (XRD), isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno (BET, BJH, t-plot), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM-TEM), espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP- AES), resonancia Magnética Nuclear en Sólidos (RMN) de Al^{27} por polarización directa con desacople de protones y rotación al ángulo mágico (MAS), análisis termogravimétrico (ATG), entre otras.

En primer lugar se sintetizaron zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 microporosas por el método hidrotérmico, con modificaciones previamente desarrolladas por el grupo de trabajo. En la preparación de ambos materiales, se trabajó en la reducción del tiempo de cristalización de días a horas. En el caso de la matriz ZSM-11 se demostró que la disminución del periodo de cristalización de 14 días (tiempo de síntesis convencional) a 2 días no alteró la formación de la estructura cristalina propia de este tipo de material. A su vez, no se observó diferencia apreciable en cuanto a los parámetros texturales, ya que los valores obtenidos de área superficial por método BET rondaron los $286 \text{ m}^2/\text{g}$ para ambas zeolitas sintetizadas en diferentes periodos de tratamiento hidrotérmico. Por RMN del Al^{27} , se confirmó la incorporación de los átomos de aluminio dentro de la red en ambas matrices. No obstante, en el espectro de la zeolita sintetizada en 2 días se detectó la presencia de otra pequeña señal atribuida a las especies de aluminio fuera del marco de la zeolita.

Por otra parte, para las zeolitas ZSM-5 microporosas se trabajó en la reducción del tiempo de cristalización de 10 días a 6 h. Para ello se realizaron importantes cambios en los parámetros de síntesis, tales como la fuente de silicio, las composiciones molares, la temperatura y el tiempo de agitación del gel de síntesis, con respecto al método convencional. Se demostró que la reducción del tiempo de cristalización de días a horas genera un impacto en la cristalinidad, puesto que la

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

zeolita obtenida después de 6h de síntesis fue la que presentó menor cristalinidad. No obstante, de acuerdo a las evaluaciones de estabilidad térmica realizadas a esta muestra, se demostró que mantiene la estabilidad térmica, propiedad importante de estos materiales porosos para ser empleados como catalizadores en una amplia variedad de reacciones químicas bajo condiciones de temperaturas extremas. A su vez, se corroboró por resonancia magnética nuclear del Al²⁷ la incorporación de los átomos de aluminio dentro la estructura zeolítica sin la aparición de especies de aluminio extra red.

En cuanto a la formación de mesoporosidad adicional en las matrices microporosas para superar las limitaciones difusionales que estos materiales presentan en reacciones que involucran moléculas voluminosas, se trabajó en dos técnicas principales: la síntesis directa por el agregado de plantilla mesoporosa en el gel de síntesis (método *bottom-up*) y los tratamientos alcalinos post-sintéticos (métodos *top-down*).

Por un lado, se sintetizaron zeolitas ZSM-11 y ZSM-5 por el método hidrotermal incorporando bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) como agente director de mesoporos en un medio básico, empleando diferentes tipos de bases (NaOH, KOH, Ca(OH)₂ y Na₂CO₃). En la preparación de la zeolita ZSM-11 meso/microporosa se evaluó la influencia de diferentes variables de síntesis como el tiempo de cristalización, temperatura de tratamiento hidrotermal, contenido de CTAB, tipo y contenido de base empleada sobre la estructura cristalina, morfología y propiedades texturales obteniéndose las condiciones óptimas para la generación de zeolitas jerarquizadas. En este sentido se determinó que 4 días de cristalización es un tiempo adecuado para obtener la estructura cristalina propia de las zeolitas ZSM-11. En cuanto a la temperatura de tratamiento hidrotermal, 140 °C fue el valor óptimo. A su vez, se encontró que 0.76 g de surfactante catiónico (CTAB) fue el mejor contenido para alcanzar la estructura deseada consiguiendo un material con un notable volumen de mesoporos, pero conservando la microporosidad y cristalinidad características de las zeolitas ZSM-11. Además, se confirmó que en ausencia del hidróxido alcalino se obtuvo un material amorfo, por lo que su presencia es fundamental no sólo para ajustar el valor del pH en el gel de síntesis, sino para la formación de la estructura de la zeolita. Por lo tanto, se encontró que para conseguir las mejores características en términos de cristalinidad podrían emplearse hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, ya que los materiales preparados con ambas bases presentaron propiedades morfológicas y texturales muy semejantes. Cabe destacar que la solución alcalina 0.3 M de Ca(OH)₂ no resultó efectiva para esta síntesis, ya que se obtuvo un sólido amorfo. Por último, dado que las zeolitas son conocidas mundialmente como materiales con alta estabilidad térmica, se evaluó esta propiedad en las zeolitas jerarquizadas bajo las óptimas condiciones mediante calcinación a elevada temperatura y se corroboró la gran estabilidad que poseen estos materiales modificados con CTAB.

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

Considerando las condiciones óptimas de contenido de CTAB e hidróxido de sodio determinadas en la síntesis de zeolitas ZSM-11 meso/microporosas, se prepararon zeolitas jerarquizadas con estructura MFI mediante tratamiento hidrotermal. En esta síntesis se estudió el efecto del contenido de agua incorporado en el medio de reacción y el período de cristalización sobre la estructura cristalina, morfología y propiedades texturales de los materiales obtenidos. Se determinó que el contenido de agua es un factor clave para la formación de la estructura zeolítica, puesto que con un elevado volumen de solvente acuoso para un mismo tiempo de tratamiento hidrotermal se obtuvo un material amorfo. A su vez, se evaluó la influencia del tiempo de cristalización a diferentes períodos y se determinó que 4 días es un tiempo adecuado a los fines de obtener la zeolita ZSM-5 jerarquizada con alto nivel de cristalinidad.

Por otra parte, se trabajó en la síntesis de zeolitas jerarquizadas empleando moléculas inocuas, de bajo costo y comúnmente derivadas de la naturaleza como plantillas mesoporosas. Para este estudio se prepararon ZSM-5 jerarquizada por método de calentamiento hidrotermal convencional y radiación por microondas usando carbohidratos naturales, abundantes y económicos como el almidón soluble y la glucosa. Se analizó el efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal, contenido de almidón, tipo de carbohidrato natural empleado y tipo de calentamiento sobre la estructura cristalina y generación de porosidad secundaria en estas matrices. Las zeolitas ZSM-5 jerarquizadas preparadas bajo ambos métodos de calentamiento presentaron elevada cristalinidad en un corto tiempo conservando la microporosidad propia de la estructura y áreas superficiales semejantes o superiores a la de la zeolita ZSM-5 tradicional. En cuanto al empleo de almidón soluble como plantilla mesoporosa, la incorporación del carbohidrato en la mezcla de síntesis tuvo un efecto significativo en la generación de porosidad adicional, encontrando un límite máximo admitido de 6 g para conseguir la formación de la estructura cristalina característica de la ZSM-5. Además, los materiales jerarquizados conservaron la morfología y estabilidad térmica característica de estas zeolitas. A su vez, se comprobó que el empleo de glucosa como plantilla mesoporosa bajo las mismas condiciones de síntesis efectuadas con el almidón, no es factible puesto que se obtuvo un material amorfo. De este modo, se concluyó que el almidón soluble puede ser empleado como bioplantilla mesoporógena y que la radiación por microondas es un método de síntesis rápido, simple y amigable con el medio ambiente para obtener zeolitas ZSM-5 jerarquizadas en tan solo 5 minutos de cristalización.

Con respecto a las modificaciones alcalinas post-síntesis, se focalizó el trabajo en las zeolitas ZSM-11, BETA e Y. Por un lado, se efectuó la desilicación en las zeolitas ZSM-11 usando soluciones alcalinas de distintas bases y sales (NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂CO₃) con una concentración 0.3 M. En este tratamiento alcalino se estudió el efecto del tipo de base en la formación de mesoporosidad en la estructura zeolítica. De acuerdo a los resultados obtenidos, el grado de desilicación de las zeolitas con estructura MEL depende del tipo de base resultando la

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

solución alcalina de KOH la más efectiva, puesto que se consiguió un mayor volumen de mesoporos y área superficial específica BET, en comparación con las otras bases empleadas, manteniendo la cristalinidad y la microporosidad características de las zeolitas ZSM-11.

Por otro lado, se generaron zeolitas ZSM-11, BETA e Y con porosidad secundaria mediante la técnica de mesoestructuración en un solo paso mediante el uso de un tensioactivo o surfactante catiónico como CTAB como plantilla en un medio alcalino con distintas bases (KOH, NaOH y Na₂CO₃). Se llevó a cabo un estudio exhaustivo de cómo afectan el tiempo de tratamiento hidrotermal, la cantidad de CTAB agregada, la concentración molar y el tipo de base en la introducción de mesoporosidad en la matriz ZSM-11, con el fin de encontrar las mejores condiciones en este tipo de tratamiento. Finalmente, aquellas condiciones determinadas como óptimas fueron empleadas en las matrices BETA e Y.

En cuanto al efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal se determinó que 3 h es un tiempo adecuado para obtener zeolitas ZSM-11 formadas por una sola fase cristalina meso/microporosa, es decir, jerarquizadas sin la presencia de fase amorfa adicional. Con respecto al contenido de CTAB, se determinó que 2 g es el contenido que permite alcanzar la estructura cristalina deseada obteniendo un material con un mayor volumen de mesoporos y área superficial, preservando la microporosidad intrínseca de las zeolitas ZSM-11. A su vez, se encontró que la solución 0.3 M de hidróxido de potasio fue la más efectiva en este tratamiento, consiguiéndose zeolitas con alto nivel de cristalinidad y excelentes propiedades texturales manteniendo la morfología propia de las mismas.

En base a las mejores condiciones de proceso como el tiempo de tratamiento hidrotermal, contenido de CTAB, tipo y concentración de base determinadas en la mesoestructuración en un solo paso en la matriz ZSM-11, se prepararon zeolitas BETA e Y meso/microporosas. En el caso de estas matrices, el tratamiento de mesoestructuración bajo esas condiciones no ha sido efectivo en la generación de mesoporosidad. En ambos casos no se evidenció un aumento apreciable en el volumen de mesoporos al comparar la muestra tratada y el material de partida.

Por lo expuesto, el tratamiento de mesoestructuración en un solo paso mediante el uso de CTAB como plantilla mesoporosa en una solución alcalina de KOH fue más exitoso para la zeolita ZSM-11 logrando un material jerarquizando con alta cristalinidad, pureza (no se evidenció la presencia de otras fases en el material), área superficial BET superior a la del material de partida y con las características morfológicas propias de las zeolitas con estructura MEL.

Las zeolitas jerarquizadas preparadas por síntesis directa y tratamientos post síntesis con las mejores condiciones de proceso, fueron modificadas por la incorporación de especies activas como zirconio mediante el método de impregnación húmeda. Dichos materiales fueron exhaustivamente caracterizados por las técnicas antes mencionadas. Posteriormente fueron

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

evaluados como catalizadores heterogéneos en reacciones de valorización de residuos biomásicos y de tratamiento de aguas contaminadas.

En el caso del primer grupo de reacciones se trabajó con la pirólisis catalítica de cáscara de maní para generar productos de valor a partir de este bio-residuo. En todos los casos se obtuvieron tres corrientes de productos (bio-char, bio-oil y gases). Se evaluó el efecto del catalizador en la composición de los líquidos del proceso.

Los materiales jerarquizados, utilizando almidón como agente mesoporógeno, se emplearon como soportes de nanopartículas de hematita en la degradación de naranja de metilo (ácido 4-(((4-dimetilamino) fenil)azo)benzenosulfónico). Este colorante de tipo azoico (el 70% de los colorantes aplicados en la actualidad pertenecen a este grupo) presenta una gran dificultad para su remoción por los métodos convencionales. Por este motivo se evaluó su degradación empleando un sistema fotocatalítico. Los nanocristales de α -Fe₂O₃ son semiconductores de bajo costo y con un band gap de 2.2 eV, ideales para este proceso. Sin embargo, considerando la necesidad de una fácil recuperación de estos materiales del medio de reacción y con el objeto de aumentar su capacidad fotocatalítica, se soportaron sobre zeolitas ZSM-5 jerarquizadas. Estos materiales soportados resultaron altamente efectivos para el proceso estudiado y su potencialidad para otros procesos se vislumbra como alta.

Por todo lo detallado, los objetivos planteados en el plan de trabajo pueden considerarse alcanzados en forma satisfactoria y las proyecciones que a partir de los resultados obtenidos se presentan son sumamente interesantes para el avance de la ciencia de los materiales.

11.2. PROYECCIONES FUTURAS

Entre las posibles ramas que se desprenden de esta investigación se pueden mencionar algunos estudios que podrían llevarse a cabo en futuras investigaciones:

- Estudio de la síntesis hidrotérmica con calentamiento por microondas en zeolitas ZSM-5, ZSM-11 y BETA microporosas y en la jerarquización de estos materiales empleando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y bio-plantillas mesoporógenas como almidón soluble, alginato de sodio, entre otras.
- Estudio de otros cationes metálicos tales como estaño, rutenio, cobre y/o níquel, entre otros, incorporados mediante impregnación húmeda sobre las matrices zeolíticas microporosas ZSM-11 y ZSM-5 y las jerarquizadas mediante síntesis directa y modificaciones alcalinas post-síntesis.

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES FUTURAS

- Sintetizar mediante calentamiento hidrotermal convencional y microondas zeolitas jerarquizadas preparadas por ambas técnicas utilizando heteroátomos metálicos tales como zirconio y/o rutenio.

ANEXOS

A1 Cuantificación de los distintos tipos de sitios ácidos mediante FTIR

A continuación se detalla la determinación del coeficiente de extinción molar de piridina adsorbida sobre catalizadores en sitios de Bronsted y Lewis.

$$\mathbf{IMEC} = \int \boldsymbol{\varepsilon} d\boldsymbol{\sigma} \quad (1)$$

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} \quad (2)$$

Siendo:

ε = Coeficiente de extinción molar (l/mol. Cm)

σ = numero de onda (cm^{-1})

A= absorbanacia, $\log_{10} (I_0/I)$

C = concentración (mol/l)

D = paso o longitud (cm)

Para determinar ε se realizan varias adsorciones de piridina y se mide la Absorbancia.

$$\mathbf{Pendiente (x)} = \frac{\Delta A (X)}{\Delta \text{cantidad piridina}}, \text{ cm}^{-1}/\boldsymbol{\mu}\text{mol} \quad (3)$$

(X) = Sitios de Bronsted (B), sitios de Lewis (L)

$$3.14 \mathbf{R}^2 \left(\frac{\text{pendiente (B)}}{\mathbf{IMEC (B)}} + \frac{\text{pendiente (L)}}{\mathbf{IMEC (L)}} \right) = \mathbf{1} \quad (4)$$

Por cuadrados mínimos llegamos a:

$$\mathbf{IMEB (B)} = \mathbf{1.67 \text{ cm}/\boldsymbol{\mu}\text{mol}} \quad (5)$$

$$\mathbf{IMEC (L)} = \mathbf{2.22 \text{ cm}/\boldsymbol{\mu}\text{mol}} \quad (6)$$

Derivación de la ecuación (4)

ANEXOS

Si integramos la ecuación (2) para las bandas X de la especie Y,

$$A(X) = IMEC(X) \cdot C(Y) \cdot D \quad (7)$$

C(Y) = Concentración de Y en la pastilla (mol/l)

D = espesor de pastilla (cm)

La cantidad de Y por cm² de la pastilla de catalizador (Φ) es

$$\Phi(Y) = C(Y) \cdot D \quad (\text{mmol/cm}^2) \quad (8)$$

Combinando las ecuaciones 7 y 8:

$$\Phi(Y) = \frac{A(X)}{IMEC(X)} \quad (9)$$

Los valores de ϕ de piridina (Py) sobre los sitios Bronsted y sobre los sitios Lewis no se conocen aún, pero su suma es igual a ϕ (piridina)

$$\Phi(PyB) + \Phi(PyL) = \Phi(Py) \quad (10)$$

$$\Phi(Py) = \frac{\text{cantidad Py adsorbida}}{3.14 R^2} \quad (11)$$

Sustituyendo $\Phi(PyB)$ y $\Phi(PyL)$, dadas en la ecuación 9, y $\Phi(Py)$ de la ecuación 11:

$$\frac{A(B)}{IMEC(B)} + \frac{A(L)}{IMEC(L)} = \frac{\text{cantidad Py adsorbida}}{3.14 R^2} \quad (12)$$

Diferenciando la ecuación (12) con respecto a la cantidad de piridina adsorbida y sustituyendo la pendiente de B y L (ecuación 3) obtenemos:

$$3.14 R^2 \left(\frac{\text{pendiente}(B)}{IMEC(B)} + \frac{\text{pendiente}(L)}{IMEC(L)} \right) = 1 \quad (13)$$

ANEXOS

Cálculo de la concentración de piridina (Py):

La cantidad de piridina por gramo de catalizador se obtiene dividiendo Φ por el peso por cm^2 de pastilla. Usando la ecuación 9 y el valor del IMEC (ecuaciones 5 y 6):

$$C (\text{Py sobre B}) = \frac{1.88 A (B)R^2}{W} \quad (14)$$

$$C (\text{Py sobre L}) = \frac{1.42 (L)R^2}{W} \quad (15)$$

C = Concentración (mmol/g cat.)

A (B, L) = Absorbancia Integrada de B o de L (cm^{-1})

R = Radio de la pastilla (cm)

W = Peso de la pastilla (mg)