

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA**



**SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES  
ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE**

**Trabajo Especial de Grado Presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela Por el Br. Pedro José Pérez  
Fernández para optar por el Título de  
LICENCIADO en Química**

**Caracas, Abril de 2009**

**Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: “Síntesis de ZSM-5 mediante cristalización de geles aluminosilicatos en presencia de surfactantes”. Presentado por el Br. Pedro Jose Pérez Fernández certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.**

**Dra. Carmen Milena López  
(Tutora)**

**Dra. Virginia Sazo  
(Tutora)**

**Dra. Maria Josefina Pérez de Scott  
(Jurado)**

**Dra. Caribay Urbina de Navarro  
(Jurado)**



**Dedico esta gran  
meta A Dios, y a  
Mis Padres.**

## AGRADECIMIENTOS.

**Primeramente a Dios, por la constancia dada para lograr este éxito el cual marca el comienzo de mi vida profesional.**

**A mi Mamá, Papá y a mis Hermanos Yoanny e Ingrid por ese apoyo incondicional, por todo el cariño, comprensión, enseñanzas y por siempre querer lo mejor para mi.**

**A mis tutoras a las Profesoras Carmen Milena López y Virginia Sazo por compartir sus conocimientos, guiarme, por tanta paciencia y por ayudarme a cumplir con esta gran meta.**

**Al CDCH de la UCV por el financiamiento a los proyectos 03-7312-2008/1; y complementos de investigación 03.019.2009 y 03.018.2009.**

**Al Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis por la colaboración prestada al realizar los análisis respectivos.**

**Al Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la U.C.V. Y al Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar ambos nodos del Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis.**

**A mis jurados las Profesoras Josefina Pérez de Scott y Caribay Urbina de Navarro, por la dedicación dada y por estar dispuestas a cumplir su labor ejemplar como docentes.**

**A todos mis amigos de estudio durante la carrera: a Kristell, Ibelise, Anyi, Yokoy, Irving, Hector, Yenny, Leandro, Luisa, Jhenny, Maribel, Dayana, Julián, Maria, Kattyan. Con quienes compartí todo lo que significa ser Ucevista...**

**A mis compañeros del Laboratorio de Tamices Moleculares. A: Leonardo, Juan, Jaime, por que cuando necesite de ustedes allí estuvieron.**

**A mis amigos Maryery, Rene y Javier quienes me apoyaron durante mis inicios como estudiante universitario. A todos a quienes por efectos de espacio no los puedo nombrar, a la Sra Karima y familia, por ser tan especial y siempre tener una sabia palabra que decir los quiero mucho. Al Sr José Antonio, Sra Dainibe, Sr Maikel, Sra Susana por tantos ánimos, por confiar en mi gracias por ser un apoyo incondicional.**

**A mis Profesores de la carrera quienes compartieron sus conocimientos, en pro de convertirme en el mejor profesional.**

**A la casa que vence las sombras la Universidad Central De Venezuela, en especial a mi segundo hogar la Facultad De Ciencias, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y persona.**

**A todos Gracias de corazón!**

*Pedro José Pérez Fernández*

## INDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>	
<b>I</b>	<b>Introducción</b>	1
<b>II</b>	<b>Objetivos</b>	3
II.1	Objetivo General	3
II.2	Objetivos Específicos	3
<b>III</b>	<b>Revisión Bibliográfica</b>	4
III.1	Generalidades sobre zeolitas	4
III.2	Estructuras zeolíticas	6
III.2.1	Unidades secundarias de construcción (SBU).	7
III.2.2	Propiedades estructurales	9
III.3	Zeolitas tipo ZSM-5	13
III.4	Aplicación de las zeolitas	14
III.5	Algunos aspectos sobre la síntesis de zeolitas	17
III.6	Antecedentes sobre síntesis de ZSM-5	19
III.7	Aspectos generales sobre materiales mesoporosos	21
III.8	Tamices moleculares tipo MCM-41	22
III.9	Antecedentes sobre síntesis de Al-MCM-41	27
III.10	Zeolitas mesoporosas	30
III.11	Técnicas de caracterización	35
III.11.1	Determinación de área superficial	35
III.11.2	Difracción de rayos X	40
III.11.3	Microscopia electrónica	43
III.11.4	Análisis químico	47
<b>IV</b>	<b>Metodología Experimental</b>	48
IV.1	Los reactivos utilizados en la síntesis de los sólidos feron	48
IV.2	Síntesis de ZSM-5	48
IV.3	Síntesis directa de Al-MCM-41	51

IV.4	Síntesis de la zeolita mesoporosa tipo ZSM-5	52
IV.4.1	Síntesis de la zeolita mesoporosa gel ZSM-5	52
IV.4.2	Síntesis de zeolita mesoporosa gel MCM-41	53
IV.5	Caracterización de los sólidos obtenidos	56
V	<b>Presentación de resultados y discusiones</b>	57
V.1	Técnicas de caracterización	57
V.1.1	Difracción de rayos X: zeolitas ZSM-5 serie A (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)	57
V.1.1.2	Difracción de rayos X: zeolitas ZSM-5 serie B (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel Al-MCM-41)	61
V.1.1.3	Difracción de rayos X: sólidos mesoporosos tipo Al-MCM-41	64
V.1.1.4	Difracción de rayos X: zeolitas mesoporosas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)	69
V.1.1.5	Difracción de rayos X: zeolitas mesoporosas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel MCM-41)	73
V.1.1.6	Difracción de rayos X: zeolitas mesoporosas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel MCM-41 a distintas temperaturas)	78
V.1.2	Determinación de área superficial: zeolitas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)	82
V.1.2.1	Determinación de área superficial: zeolitas ZSM-5 serie B (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41)	85
V.1.2.2	Determinación de área superficial: mesoporosos Al-MCM-41	87
V.1.2.3	Determinación de área superficial: zeolitas mesoporosas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)	92
V.1.2.4	Determinación de área superficial: zeolitas mesoporosas ZSM-5 (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel básico, gel Al-MCM-41)	95
V.1.2.5	Determinación de área superficial: zeolitas mesoporosas ZSM-5	99

(sólidos sintetizados bajo condiciones de gel MCM-41 a distintas temperaturas)

V.1.3	Análisis Químico	106
V.1.4	Microscopia electrónica	108
VI	<b>Conclusiones</b>	111
VII	<b>Recomendaciones</b>	113
VIII	<b>Referencias</b>	114



## INDICE DE FIGURAS

	FIGURA	Pág.
1.	Tetraedro $TO_4$	5
2.	Unidades secundarias de construcción SBU	8
3.	Poliedros presentes en la estructura zeolítica	8
4.	Estructura de una zeolita ZSM-5	14
5.	Esquema de la estructura porosa de zeolitas pentasil	14
6.	Esquema general de síntesis de una zeolita	18
7.	Ilustración de la cristalización de una zeolita	19
8.	Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48, MCM-50	24
9.	Estructura hexagonal de un poro en MCM-41	24
10.	Mecanismo de formación de la estructura MCM-41	26
11.	Posibles rutas de síntesis sistemas micro mesoporosos	31
12.	Tipos de isotermas de adsorción	36
13.	Isoterma de adsorción para algunos sólidos preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22]	39
14.	Isotermas de adsorción tipo IV para muestras preparadas a temperatura ambiente	39
15.	Isotermas de adsorción tipo IV para muestras preparadas por el método hidrotérmico	40
16.	Difractogramas obtenidos por M.M.L, RiBEIRO CARROTT y col [13], para muestras Al-MCM-41 sintetizadas a temperatura ambiente	42
17.	Difractogramas obtenidos por M.M.L, RiBEIRO CARROTT y col [13], para muestras Al-MCM-41 sintetizadas por el método hidrotérmico	42
18.	Difractogramas para algunos sólidos reprotados en la referencia [22] (a) ángulos $2\theta$ menores a $10^\circ$ y (b) ángulos $2\theta$ entre $5$ y $40^\circ$	43

19.	Micrografías de transmisión de los sólidos B y C preparados por MARLY LANSONI GONCALVES y col [22]	46
20.	Micrografías de barrido de los sólidos A y D <sub>3</sub> preparados por. MARLY LANSONI GONCALVES y col [22]	47
21.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos serie A. (A) sólido ZSM-5-(100). Gomasil, (B) sólido ZSM-5-(101). Gomasil envejecido, (C) sólido ZSM-5-(104). TEOS, (D) sólido ZSM-5-(102). Ludox, (E) sólido ZSM-5-(103). Ludox envejecido.	58
22.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos serie B. (A) sólido ZSM-5-(105). Gomasil, (B) sólido ZSM-5-(106). Ludox, (C) sólido ZSM-5-(107). TEOS.	62
23.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos sintetizados tipo Al-MCM-41 a 90 °C, (A) sólido Al-MCM-41-(110). Ludox, (B) sólido Al-MCM-41-(111). TEOS, (C) DRX para el Sólido Al-MCM-41-(113). Gomasil	65
24.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos sintetizados tipo Al-MCM-41 a 150 °C. (A) Sólido Al-MCM-41-(112). TEOS, (B) Sólido Al-MCM-41-(125). TEOS, (C) Sólido Al-MCM-41-(124).TEOS.	66
25.	Geometría para un arreglo de poros hexagonal	68
26.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5, ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM41)-114. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. TEOS	70
27.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5, ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-114. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. TEOS	72
28.	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-	74

	41, ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM41)-120. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. TEOS	
	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Ludox , (B) DRX para el sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-120. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. TEOS	76
29		
	Difractogramas de Rayos X para el sólido combinado (ZSM-5/Al-MCM-41)-123, gel tipo MCM-41, (I) ángulos bajos, (II) ángulos altos	77
30		
	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, a distintas temperaturas ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-116. TEOS. 90 °C 24h, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. TEOS. 150° 24h, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. TEOS. 190° 24h.	79
31		
	Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, a distintas temperaturas ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)—116. TEOS. TEOS 150°C 24 h, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. 90°C 24h, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. TEOS 190°C 24h.	81
32		
	Isotermas de Adsorción de N <sub>2</sub> para los sólidos serie A. (A) ZSM-5-(100), (B) ZSM-5-(101), (C) ZSM-5-(102), (D) ZSM-5-(103), (E) ZSM-5-(104).	83
33		
	Isotermas de Adsorción de N <sub>2</sub> para los sólidos serie B. (A) ZSM-5-(105), (B) ZSM-5-(106), (C) ZSM-5-(107).	86
34		
	Isotermas de Adsorción Desorción de N <sub>2</sub> y distribución porosa para los sólidos Al-MCM-41, 90°C. (A) sólido Al-MCM-41-(110), (B) sólido Al-MCM-41-(111), (C) Al-MCM-41-(113)	88
35		
	Isotermas de Adsorción de Desorción N <sub>2</sub> para los sólidos Al-MCM-41, 150°C. (A) Al-MCM-41-(112), (B) Al-MCM-41-(125), (C) Al-MCM-41-	89
36		

	(124).	
37	Modelaje computacional obtenido por isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Sonwane y col [27]	91
38	Isoterma de Adsorción Desorción de N <sub>2</sub> para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5. (A) (ZSM-5/Al-MCM41)-109, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM41)-114, (C) (ZSM-5/Al-MCM41)-118	93
39	Isoterma de Adsorción Desorción de N <sub>2</sub> para los sólidos combinados, gel tipo Al-MCM-41. (A) (ZSM-5/Al-MCM-41)-117, (B) (ZSM-5/Al-MCM-41)-120, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-119, (D) (ZSM-5/Al-MCM-41)-123.	96
40	Isoterma de Adsorción Desorción de N <sub>2</sub> para los sólidos combinados, gel tipo Al-MCM-41, a distintas temperaturas. (A) (ZSM-5/Al-MCM-41)-116, (B) (ZSM-5/Al-MCM-41)-115, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-122	100
41	DRX obtenidos por HUIYONG y Col [31]	103
42	Micrografía de Transmisión Sólido Al-MCM-41-(112)	108
43	Micrografía de Transmisión Sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119	109

## INDICE DE TABLAS

	TABLA	Pág.
1.	Nomenclatura de algunas zeolitas de cinco miembros	4
2.	Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de poro	9
3.	Diámetro de poro de los sólidos Al-MCM-41 [12]	28
4.	Composición química de los productos y resumen de las condiciones de síntesis utilizadas por M.M.L RIBEIRO CARROTT y col [13]	29
5.	Condiciones de síntesis para la preparación de los sólidos empleados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22].	34
6.	Experiencia de síntesis para las fases puras	54
7.	Experiencia de síntesis de los sistemas combinados	55
8	Cristalinidad para la serie A de muestras	59
9	Distancia interplanar (d) y parámetro de celda ( $a_0$ ) de los sólidos Al-MCM-41 preparados.	69
10	Propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas bajo condiciones de gel ZSM-5	84
11	Propiedades texturales zeolitas serie B (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41)	86
12	Propiedades texturales sólidos mesoporosos tipo Al-MCM-41	90
13	Propiedades texturales zeolitas mesoporosas (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo ZSM-5)	94
14	Propiedades texturales zeolitas mesoporosas (sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41)	97
15	Propiedades texturales zeolitas mesoporosas gel MCM, envejecido	101
16	Resumen de condiciones de síntesis y materiales obtenidos para cada uno de los sólidos sintetizados, fases puras	104
17	Resumen de condiciones de síntesis y materiales obtenidos para cada	105

uno de los sólidos sintetizados, zeolitas mesoporosas

18 Relación Si/Al nominal y experimental

106

## LISTA DE SIMBOLOS

**CTABr:** Bromuro de Cetiltrimetilamonio

**MCM-41:** Mobil Composition of Matter N° 41

**MET:** Microscopia Electrónica de Transmisión

**SBA -15:** Santa Bárbara N° 15.

**MEB:** Microscopia Electrónica de Barrido

**TEOS:** Tetraetilortosilicato

**Ludox:** Solución de sílica coloidal

**DRX:** Difracción de rayos X

## I. INTRODUCCIÓN

Los tamices moleculares micro y mesoporosos son un conjunto de materiales de diversas estructuras, que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial. La mayor ventaja que poseen estos materiales es la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a las que son destinadas, además de poderse obtener en el laboratorio a partir de sus componentes elementales.

Debido a sus propiedades texturales, un determinado grupo de materiales denominado zeolitas, estimuló el interés de los investigadores para obtener en el laboratorio un conjunto de cristales de este tipo. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan el cristal ideal, una estructura con diámetros de poro entre los 3 y 10 Å, debido a esto poseen limitaciones al procesar moléculas voluminosas. Este tipo de materiales poseen propiedades como: Alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, las cuales los hacen interesantes para su uso como catalizadores y adsorbentes.

Desde finales de los años noventa y hasta la actualidad, se está llevando a cabo una labor intensa en el área de los sistemas mesoporosos y se ha adquirido un conocimiento bastante preciso sobre la estructura, los mecanismos de formación, el control de la morfología y las aplicaciones prácticas. Los materiales mesoporosos son de gran interés por sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores, pues una fase metálica puede ser soportada o incorporada a su red. Una de las principales ventajas de los materiales mesoporosos, debido al mayor

tamaño de diámetro de poro en comparación con las zeolitas, es que no se presentan limitaciones para procesar moléculas voluminosas. La principal desventaja que poseen los materiales mesoporosos es la baja estabilidad térmica e hidrotérmica ya que son materiales no cristalinos.

Como consecuencia, recientemente se ha despertado el interés de obtener materiales mesoporosos en los que las paredes de los poros posean carácter zeolítico, combinando en un mismo material las ventajas de las zeolitas y de los materiales mesoporosos: distribución regular de tamaño de poros y un diámetro medio de poro superior al de las zeolitas, con actividad catalítica semejante a estas. De este modo, con el presente trabajo se inició el estudio de la síntesis y caracterización de tamices moleculares combinados, en base a modificaciones de los métodos de síntesis empleados en trabajos previos para la obtención de zeolitas y materiales mesoporosos realizados en el laboratorio de tamices moleculares, de la escuela de química de la UCV.



## II. OBJETIVOS

### II.1. OBJETIVO GENERAL:

Estudiar la síntesis de zeolitas ZSM-5 a partir de geles aluminosilicatos, utilizando el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio como plantilla para la formación de una estructura mesoporosa.

### II.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- ▶ Sintetizar zeolita ZSM-5 a partir de geles aluminosilicatos en medio inorgánico variando algunos parámetros (fuente de silicio y tiempo de envejecimiento), a fin de obtener la estructura microporosa típica de esta zeolita, para un posterior estudio comparativo.
- ▶ Sintetizar el sólido mesoporoso Al-MCM-41, utilizando diferentes condiciones de síntesis (fuente de silicio, tiempo y temperatura), para la obtención de la estructura mesoporosa inicial.
- ▶ Sintetizar zeolita ZSM-5 a partir de geles aluminosilicatos y cationes cetiltrimetilamonio, variando parámetros de síntesis como: fuente de silicio, proceso de envejecimiento del gel, temperatura y tiempo de cristalización, y composición de la mezcla de partida, para la obtención de una zeolita ZSM-5 con estructura mesoporosa.
- ▶ Caracterización de los sólidos obtenidos, por diferentes técnicas, para la determinación de sus propiedades fisicoquímicas

### III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

#### III.1. GENERALIDADES SOBRE ZEOLITAS.

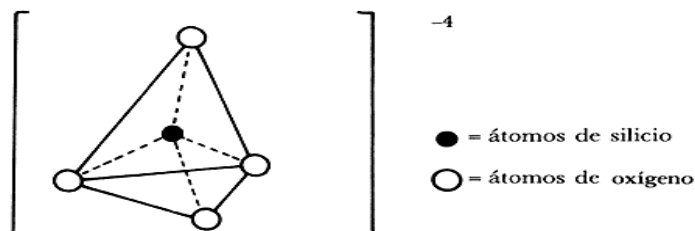
El termino zeolita fue utilizado para designar una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. De esta ultima propiedad se generó el nombre de zeolita el cual deriva de dos palabra griegas, zeo: que ebulle, y lithos: piedra [1].

La nomenclatura que a menudo se utiliza para designar a las zeolitas fue establecida por la comisión IUPAC, nombrándose por un código de tres letras mayúsculas, siendo posteriormente revisadas y adoptadas por la comisión internacional de zeolitas (IZA por sus siglas en ingles). Estos códigos son generalmente derivados de los materiales tipo y no se incluyen números u otros caracteres. La siguiente tabla menciona algunas estructuras y su código para las zeolitas de anillos de cinco miembros

**Tabla 1. Nomenclatura de algunas zeolitas de cinco miembros [2]**

Código	Nombre	Código	Nombre
BIK	Bikitaita	MFS	ZSM-57
MTW	ZSM-12	MAZ	Mazzite
TON	Theta-1	-	ECR-1(a,B9)
MTT	ZSM-23	-	ZSM-48
MOR	Modernita	MFI	ZSM-5
DAC	Dachiardita	MEL	ZSM-11
EPI	Epistilbita	EUO	EU-1
FER	Ferrierita	-	ZEO- $\beta$ (A,B)

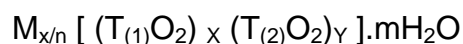
El esqueleto de este material está formado por la combinación tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  esquematizados en la siguiente figura:



**Figura 1. Tetraedro  $\text{TO}_4$**

Esta combinación tetraédrica está constituida por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, en donde no sólo aparecen átomos de silicio, sino también átomos de Aluminio. Tal combinación genera espacios vacíos (canales y cavidades) a los cuales se penetra a través de aberturas o poros que varían dependiendo de la zeolita. Estas aberturas, canales y cavidades son de dimensiones moleculares, ya que sus medidas (3-13 Å) son muy similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Dentro de estos canales y cavidades se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua y otros adsorbatos y sales. La estructura microporosa de las zeolitas hacen que presenten una superficie interna extremadamente grande en relación con su superficie externa, la microporosidad de estos sólidos es abierta permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. La transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que solo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual variará dependiendo del tipo de zeolita. Debido a esta última característica, a las zeolitas también se les consideran tamices moleculares.

La fórmula química de una celda unitaria de una zeolita puede expresarse como:



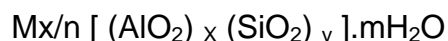
Siendo:

M: catión de valencia n ( $x > 0$ )

T:  $T_{(1)}$ ,  $T_{(2)}$  Elementos del esqueleto cristalino

m: Cantidad de agua.

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros  $AlO_4$  inducen cargas negativas, las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran en el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos, la fórmula química por celda unitaria puede escribirse:



Donde M es un catión de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma  $x + y$  indica el número de tetraedros por celda unitaria.

### III.2 ESTRUCTURAS ZEOLITICAS

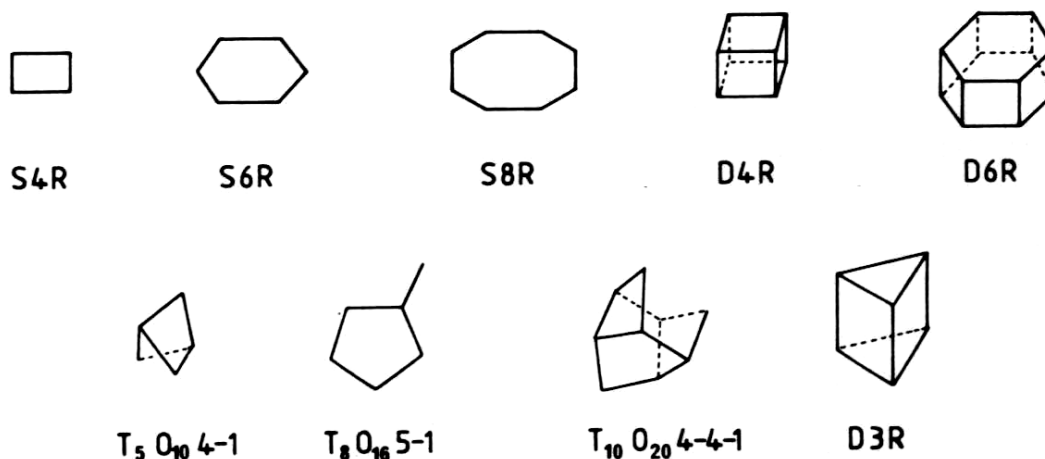
Por lo general, algunos procesos químicos son el producto del efecto de tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las diferentes moléculas de reactivos y productos. Este tamizado molecular depende del tamaño y de la forma de los canales y cavidades de las zeolitas de las dimensiones de las moléculas de reactivos que

acceden hacia estos canales y cavidades, y de las dimensiones de las moléculas de productos que difunden desde los mismos.

La estructura de una zeolita dada define en gran extensión, su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. Por lo que se hace necesario definir las unidades secundarias de construcción.

### **III.2.1 UNIDADES SECUNDARIAS DE CONSTRUCCIÓN (SBU)**

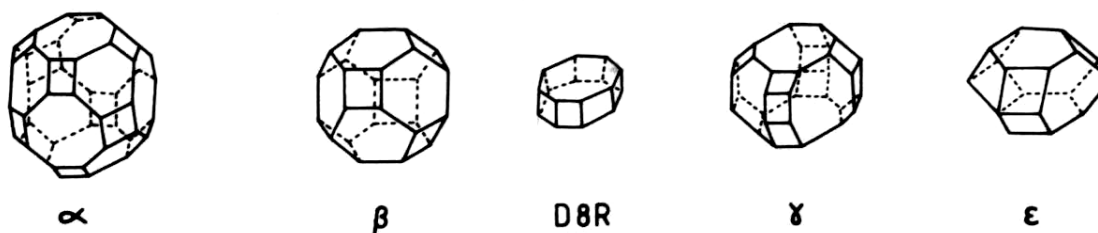
La configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central que generalmente es Al y Si, es denominada “unidad primaria de construcción”. A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Esto hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua sumamente compleja a través de una simple combinación de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4^-$ . La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de la existencia de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción”, SBU originadas por la unión de tetraedros, mostradas en la figura 2.



**Figura 2. Unidades secundarias de construcción (SBU)**

Las unidades básicas  $TO_4$  (siendo T un átomo de Si o Al) se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias (SBU= secondary building unit), compuestas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros. Cada grupo o familia de zeolitas viene caracterizado por una SBU particular. Por ejemplo, se tiene el grupo 5-1 o grupo de la mordenita, a la cual pertenecen, entre otras, la mordenita, la ZSM-5, la ZSM-11 y la ferrierita y el grupo 6 o grupo de la Chabazita que contiene a la ofertita, la heroinita, la chabazita, etc.

En algunos casos, la estructura de una zeolita puede describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran a continuación:



**Figura 3. Poliedros presentes en las estructuras zeolíticas**

A su vez los anillos se unen formando *celdas* o *cajas* que se relacionan entre si a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita. Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto *supercaja* por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas.

### III.2.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Dependiendo del número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se ingresa al espacio intracrystalino, las zeolitas presentaran una clasificación determinada.

**Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro [1].**

Zeolita	Átomos de oxígeno que forman la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	> 14	$9 < \theta$	AIPO-54(VPI-5)
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	ZSM-20,SAPO-5
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	SAPO-34

En el caso de que una zeolita presente 2 o más poros de diferente tamaño, se le clasificará tomando en consideración la abertura con mayor número de átomos de oxígeno. El hecho de que las zeolitas presenten una estructura microporosa con diámetros cercanos al de las moléculas que comúnmente se ven involucradas en los procesos de adsorción y catálisis, les confiere a las zeolitas, una selectividad muy particular, denominada selectividad geométrica o selectividad de forma.

Este tipo de selectividad, posee una dependencia directa con las dimensiones de los poros de las moléculas que van a entrar al espacio intracrystalino, debido a que el diámetro de los poros y canales es de un tamaño cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas, por tanto las zeolitas pueden comportarse como tamices moleculares, ya que en algunos casos impide el acceso y en otros dificulta la difusión dentro del espacio intracrystalino de las moléculas más voluminosas. Este tipo de selectividad que fue estudiada por primera vez en 1960, ha sido hoy día perfectamente puesto en evidencia en las zeolitas tipo ZSM-5, objeto de estudio en este trabajo.

Desde el punto de vista general, la selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas muy voluminosas que no pueden penetrar o difundir a través de los poros presentan una difusividad nula. Se distinguen tres tipos de selectividad geométrica: [1]

#### **A) Selectividad hacia los reactivos**

La selectividad hacia los reactivos, depende de la posibilidad de que ciertas moléculas (reactivos) puedan alcanzar los sitios activos de las zeolitas, esta propiedad es muy utilizada en procesos industriales como el craqueo, por ejemplo la ZSM-5, impregnada con Ni permite eliminar de forma selectiva las parafinas lineales y monorramificadas, las cuales son causantes de los altos puntos de congelación de las fracciones pesadas (fuel y lubricantes)



## **B) Selectividad hacia los productos**

En este caso depende de la dificultad o la posibilidad de que ciertas moléculas de productos puedan difundir hacia el exterior de los poros de la zeolita, por tal motivo esta propiedad conduce a la formación preferencial de moléculas más pequeñas, un ejemplo de esto es la formación casi exclusiva de p-xileno mediante la alquilación de tolueno con metanol o mediante la isomerización de xilenos, en ambos casos se utiliza la zeolita ZSM-5, debido al tamaño de los poros de la misma y al menor diámetro cinético del p-xileno, este difundirá mucho más rápidamente al exterior de la zeolita. Esto hace que el equilibrio existente entre los isómeros se desplace cada vez más hacia la formación del isómero para.

## **C) Selectividad hacia los estados de transición.**

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a los impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos. Con las zeolitas tipo ZSM-5 el espacio disponible cerca de los sitios activos es insuficiente para permitir la formación de estados de transición voluminosos. Como ejemplo se tiene la dismutación de xilenos, una reacción que acompaña a la isomerización, la cual está limitada ya que requiere la formación de estados de transición voluminosos, haciendo a la zeolita ZSM-5 muy selectiva a los productos de isomerización.

La selectividad geométrica de las zeolitas hace que estos sólidos tengan numerosas aplicaciones tanto en procesos de refinación, petroquímica y síntesis orgánica así como en la separación de mezclas complejas de hidrocarburos. Las aplicaciones más importantes se encuentran en el campo de la catálisis; la obtención de un número

importante de zeolitas así como la posibilidad de modificarlas de alguna manera permite desarrollos importantes en su utilización como catalizadores.

Otro tipo de selectividad en las zeolitas es la selectividad de naturaleza energética o electrostática. Su origen se debe a las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracrystalino, tal selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza de distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas, esta selectividad viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (Relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.).

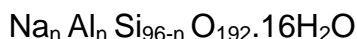
La relación Si/Al juega un papel importante en las propiedades de las zeolitas, las que poseen una baja relación ( $\text{Si/Al} = 1-3$ ), son menos estables a tratamientos ácidos, térmicos o hidrotérmicos, son hidrofílicas y presentan un alto contenido catiónico. Las que poseen una mayor relación ( $\text{Si/Al} > 10$ ) por el contrario son muy estables a los tratamientos antes señalados, son hidrofóbicas y presentan un bajo contenido de cationes. Como es de esperarse estas características serán más evidentes mientras más contenido en silicio posea la zeolita.

Las zeolitas naturales se encuentran en ambientes geológicos variados, en amígdalas o fisuras, en rocas volcánicas, en ambientes hidrotermales y como productos de alteración de aluminosilicatos como feldespatos o más comúnmente de vidrio volcánico silicio. También se encuentran como minerales antígenos en areniscas y otras rocas sedimentarias, presentando un mayor número de manifestaciones en rocas sedimentarias que se localizan en ambientes como lagos salinos, suelos salinos, sedimentos marinos profundos etc. [3]

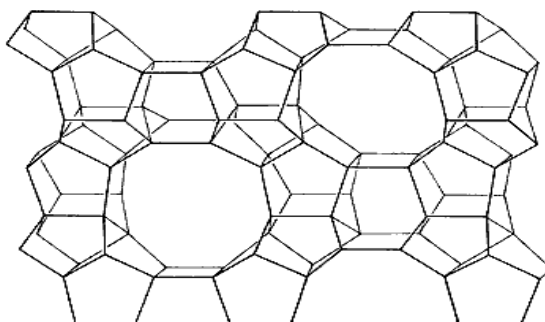
### III.3 ZEOLITA TIPO ZSM-5

El nombre genérico de esta zeolita se debe a los investigadores de la compañía Mobil Oil, quienes patentaron la obtención de este tipo de material con alto contenido de Si, también son conocidas como MFI (codificación que depende el tipo de familia), para este caso la familia pentasil [4]. Debido a que son el material de interés para esta investigación, será descrita a continuación.

Es un tipo de zeolita que presenta múltiples aplicaciones industriales, contiene una alta proporción de anillos de cinco miembros como parte de su estructura, de aquí se deriva el nombre de la familia (pentasil). Se caracteriza por poseer un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito). Esta zeolita pertenece al grupo 5-1, y presenta la siguiente fórmula por celda unitaria:

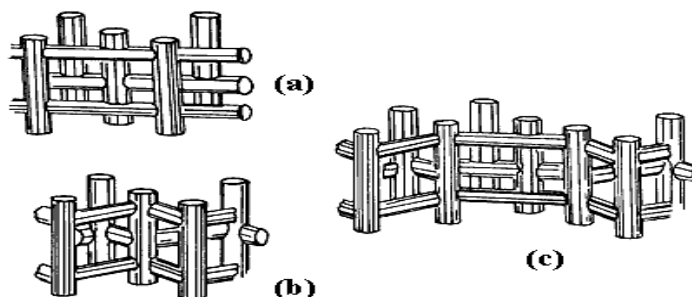


La celda unitaria contiene 96 átomos T, con los siguientes parámetros de celda característicos  $a= 20,10 \text{ \AA}$ ,  $b= 19,90 \text{ \AA}$ ,  $c=13,40 \text{ \AA}$ . Desde el punto de vista estructural la zeolita ZSM-5 es uno de los miembros extremos de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias. La estructura fue elucidada por Kokotalio y col [5], donde la construcción de la mismas se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros, la combinación de estas unidades conduce a cadenas, las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (ZSM-5) (figura 4). La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de la zeolita.



**Figura 4. Estructura de una zeolita ZSM-5**

En el caso de la zeolita ZSM-5, la combinación de las laminas se hace en forma tal que existe una relación de inversión por centro de simetría en todas las láminas vecinas. La estructura resultante es tridimensional, de simetría ortorrómbica. La estructura de la ZSM-5 presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å (figura 5).



**Figura 5. Esquema de la estructura porosa de zeolitas pentasil: (a) ZSM-11; (b) variante intermedia; (c) ZSM-5**

### III.4 APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

La capacidad adsortiva de las zeolitas es utilizada en procesos de purificación o procesos de separación en los que la concentración de los distintos compuestos en la mezcla está en proporciones desiguales. Respecto a la aplicación como adsorbentes,

son numerosos los trabajos en los que se emplean aluminosilicatos como agentes que retienen los iones no deseables en los sistemas de depuración [6]. Hasta ahora se han desarrollado numerosos trabajos sobre distintas arcillas y zeolitas naturales, así como sobre productos sintéticos, analizando la selectividad por distintos iones, metales y moléculas contaminantes.

La utilización de zeolitas como catalizadores se basa en las características de estos materiales:

- a) Actúan como catalizadores selectivos, respecto al tamaño y la forma de reactivos y productos.
- b) Presentan centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis, de interés para reacciones que precisen de catálisis ácida.
- c) Pueden establecer relaciones de intercambio con iones presentes en el medio, lo que les habilita para incorporar a la estructura elementos metálicos capaces de actuar como catalizadores. De este modo generan sistemas multifuncionales por la naturaleza de los centros activos que pueden concurrir sobre una misma estructura.

La adición de componentes metálicos mediante intercambio iónico y su posterior reducción favorece la formación de catalizadores altamente dispersos, puesto que los metales de transición, que quedan retenidos en el interior de las cavidades son difícilmente reducibles y, por lo tanto, estables contra la aglomeración. Se formarán así grupos metálicos constituidos por un número bajo de átomos, asociados a actividades y selectividades semejantes a los conseguidos mediante catálisis homogénea. A continuación se indican algunos de los principales usos (presentes y potenciales) de estos sólidos micro-porosos [7].

*Adsorbentes y tamices moleculares:*

- ▶ agentes desecantes
- ▶ eliminación de gases contaminantes (por ejemplo de la atmósfera y del gas natural)
- ▶ separación de componentes atmosféricos (nitrógeno de oxígeno)
- ▶ separaciones selectivas según tamaño y forma de las moléculas (tamizado molecular).

*Cambiadores iónicos:*

- ▶ purificación de agua y eliminación de dureza
- ▶ separación de iones metálicos (aguas residuales de la industria)
- ▶ separación y almacenamiento de isótopos radioactivos (industria nuclear y centrales eléctricas)
- ▶ cromatografía
- ▶ piscicultura (eliminación de  $\text{NH}_4^+$ ).

*Catalizadores:*

- ▶ cracking de hidrocarburos
- ▶ reformado selectivo de hidrocarburos
- ▶ producción de gasolina sintética (por ejemplo a partir de metanol)

### III.5 ALGUNOS ASPECTOS SOBRE LA SINTESIS DE ZEOLITAS

Antecedentes geológicos, sugieren que las zeolitas naturales se generan a partir de un magma basáltico rico en  $\text{SiO}_2$  cuando disminuye la temperatura. También se forman si este magma se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas [3].

En el laboratorio, la síntesis de zeolitas se realiza mediante cristalización hidrotérmica bajo presión autógena, de geles que contienen los elementos constituyentes del sólido, generalmente con agua como solvente y en un medio alcalino logrado usando hidróxido de sodio. La cristalización se realiza en sistemas cerrados bajo condiciones de temperatura y durante un tiempo determinado que depende de la estructura a obtener. Algunas estructuras requieren del uso de un agente orgánico que funciona como plantilla o molde para la formación de las mismas.

Al mezclar una solución de aluminio con la fuente de silicio, se forma un gel, cuya composición y estructura están controladas por el tamaño y la estructura de las especies constituyentes. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones de silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y por lo tanto a diferencias mayores en las fases zeolíticas producidas. Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva. Se produce entonces la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente

dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas cuantas micras. La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, o sea las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza, y la concentración de los promotores que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio, son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables, así se trate de zeolitas o minerales. En la figura 6 se muestra un esquema general de síntesis de una zeolita sódica, el cual es ilustrado en La figura 7

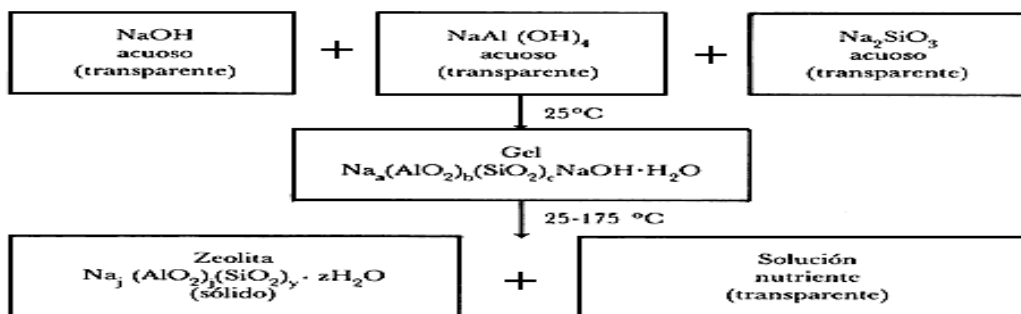
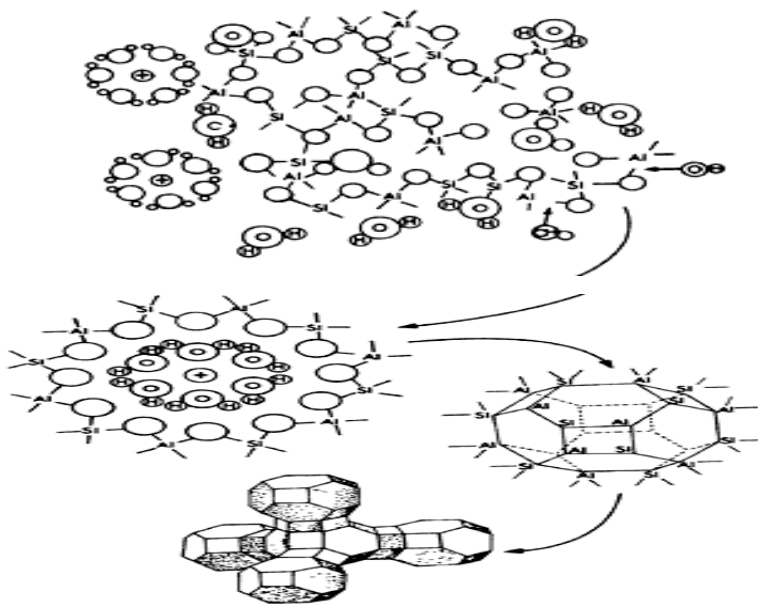


Figura 6. Esquema general de síntesis de una zeolita





**Figura 7. Ilustración de la cristalización de una zeolita.**

La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los productos que no hayan reaccionado, y el exceso de solución alcalina.

### **III.6 ANTECEDENTES SOBRE SINTESIS DE ZSM-5.**

Uno de los objetivos de la presente investigación es sintetizar las zeolitas ZSM-5 sin la utilización de agente orgánico, debido al alto costo que este posee. El agente orgánico más comúnmente utilizado es el Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr). A continuación se resumen algunos aspectos de trabajos anteriores sobre ZSM-5 en medio inorgánico, que sirven de base al presente trabajo.

**Y. CHENG y col [8].** Reportan la síntesis de la zeolita ZSM-5 de tamaño nanométrico, por el método hidrotérmico en ausencia de templantes (agentes) orgánicos. A partir de un gel aluminosilicato envejeciendo la mezcla por 12 h con agitación a temperatura ambiente y luego realizando la cristalización a 180 °C por 24 h, logran obtener una zeolita de 15nm de tamaño de partícula, la composición molar del gel de partida fue:



Los autores reportan la importancia del tiempo de agitación para poder obtener cristales ZSM-5, al igual concluyen que las zeolitas sintetizadas bajo condiciones de envejecimiento presentan cristales más pequeños, comparadas con las sintetizadas sin envejecimiento, resultado que atribuyen al hecho de que el envejecimiento a bajas temperaturas promueve el proceso de nucleación aumentando el numero de núcleos del sistema.

Al igual concluyeron que una relación molar de ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) es la sugerida para obtener ZSM-5 como material puro.

**F.J.MACHADO y col [9].** Reportan la preparación de zeolitas tipo MFI sin agente orgánico, utilizando los siguientes reactivos: Aluminato de sodio, Hidróxido de sodio, solución de sílice coloidal Ludox As40 (40% p de  $\text{SiO}_2$ ), sílice precipitada (99%  $\text{SiO}_2$ ) de Venesil. Estudiaron el efecto de variar parámetros de síntesis como: composición de la mezcla de síntesis, temperatura, tiempo de cristalización y agitación.

Reportaron un limite superior para la relación Si/Al del producto final, ya que un aumento en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del gel, produce como máximo sólidos con relación Si/Al alrededor de 30, exponen que la mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  causa una menor

solubilidad del gel aluminosilicato sometido a cristalización, lo cual según los autores causa un retardo en la cristalización, siendo posible acelerarla aumentando la temperatura o la alcalinidad de la mezcla de síntesis. Por otra parte, la agitación es otro factor que acelera la cristalización.

En general los resultados de síntesis indican que la secuencia de cristalización es la siguiente: Sólido amorfo  $\longrightarrow$  Zeolita pentasil  $\longrightarrow$  Zeolita pentasil +mordenita  $\longrightarrow$  Mordenita. El hecho de que la fase mordenita aparezca al final de la secuencia de cristalización, sugiere que esta zeolita es termodinámicamente más estable que la fase ZSM-5.

### **III.7 ASPECTOS GENERALES SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS**

Un tamiz molecular es un material con propiedades de adsorción selectivas, capaz de separar los componentes de una mezcla en base a la diferencia de tamaño y forma molecular. De acuerdo al tamaño de los poros, los sólidos porosos pueden ser clasificados como microporosos, con diámetro de poro menor que 2 nm, y mesoporosos con diámetro de poro entre 2 y 50 nm.

Existe otra clasificación que depende de la composición química del material poroso entre ellas se encuentran las arcillas en pilares, alúminas anódicas, silicatos, nanotubos de carbón y las zeolitas. La catálisis heterogénea y el proceso de adsorción hacen extenso el uso de tamices moleculares.

Los materiales mesoestructurados o mesoporosos son de gran interés debido a su volúmenes de poro grande y accesibles. En particular los materiales mesoporosos moldeados (o templados) por estructuras poliméricas como agentes directores, tienen un diámetro de poro grande (1-50) nm, paredes de poro gruesa (1-6) nm y áreas superficiales mayores a 800 m<sup>2</sup>/g. Los diámetros de poro grande son útiles para aplicaciones catalíticas en las que las moléculas grandes deben entrar y reaccionar en la superficie interna del poro. Además, cuando más de un tipo de moléculas se adsorben estas son desorbidas diferencialmente, según la fuerza de interacción sustrato superficie del poro.

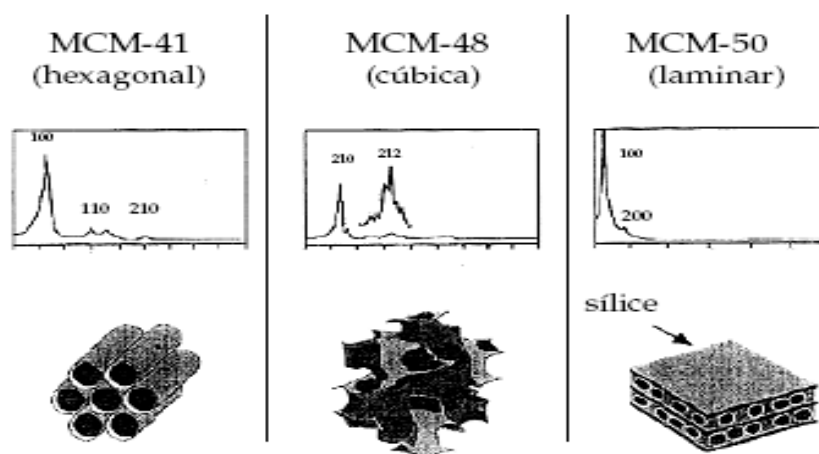
En el caso particular de las mesoestructuras de base silícica, el origen de las propiedades catalíticas proviene de la sustitución parcial de silicio por otros elementos apropiados introducidos en la mezcla de reacción durante el proceso de formación de la mesoestructura o después (impregnación) [10].

Recientemente se han sintetizado materiales porosos (familia MCM) que mantienen una gran regularidad en la forma y disposición de los poros, pero el diámetro de éstos es de varios nanómetros. Otra característica importante de la mayoría de ellos (que los diferencia de las zeolitas microporosas) es que el esqueleto estructural, formado casi exclusivamente por sílice, es amorfo. Sin embargo, en cada uno de estos sólidos, así como en las zeolitas y zeotipos, los poros son del mismo diámetro y están dispuestos de modo regular. Es decir, el sistema de poros mantiene simetría de traslación. En otras palabras, tal sistema de poros constituye una red cristalina, en el sentido matemático del término. De ahí la denominación genérica, y útil, de sólidos porosos periódicos [11].

La investigación sobre sólidos porosos periódicos es muy activa y está dando como resultado la síntesis de nuevos tipos de materiales a ritmo creciente; entre ellos cabe destacar los sólidos mesoporosos híbridos y los polímeros orgánicos. Los primeros incorporan moléculas orgánicas con diversos grupos funcionales (por ejemplo tiol, fenilo, amino, etc.) en el segundo se incorpora a la estructura silicio. Algunos de estos materiales porosos híbridos presentan una gran selectividad para la adsorción de especies moleculares y de iones metálicos, que puede aprovecharse, entre otras posibilidades, para la purificación de aguas residuales.

Hoy en día, los materiales más prometedores en el rango de materiales mesoporosos fueron descubiertos a principios de la década de los 90. La síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos o nanoporosos llamados M41S, por *Mobil Research and Development Corporation*, aumentó las posibilidades de la catálisis heterogénea [6].

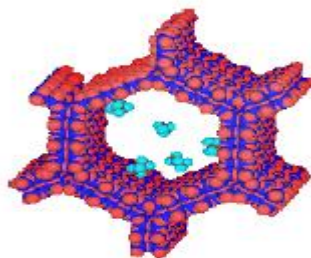
Estos materiales fueron sintetizados empleando agregados moleculares auto-ensamblados o ensamblados supramoleculares como agentes directores de la estructura. Los miembros más destacados de esta familia son: el MCM-41 con una estructura de poros hexagonales y unidimensionales, el MCM-48 con una estructura cúbica y tridimensional y el MCM-50 con una inestable estructura laminar. En la figura 8 se muestra la estructura y el patrón de DRX (difracción de rayos X) típico de estos sólidos.



**Figura 8. Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para: MCM-41, MCM-48 y MCM-50.**

### III.8 TAMICES MOLECULARES TIPO MCM-41

Su nombre proviene de los investigadores de la Mobil Oil Corporation quienes descubrieron las características más notables de este nuevo tipo de sílice y abrieron un campo amplio de investigación, las siglas MCM-41 de debe a la abreviatura de Mobil Composition of Matter N° 41. Estos sólidos mostraron un arreglo ordenado hexagonal de poros unidimensionales con una distribución de tamaño de poros estrecha. (Figura 9).



**Figura 9. Estructura hexagonal de un poro en MCM-41**

Estos materiales presentan una estructura altamente ordenada con un arreglo de poros unidimensionales de forma hexagonal con distribución uniforme, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 1.5 y 10 nm mediante la elección adecuada del surfactante usado como agente orientador, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis. Otras propiedades físicas interesantes de estos materiales mesoporosos son su alta área superficial de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g, con un volumen específico de poro de hasta 1.2 cm<sup>3</sup>/g.

La mezcla de síntesis de estos materiales mesoporosos está compuesta principalmente por fuentes de silicio, fuentes de aluminio en el caso de aluminosilicatos, agua y bases orgánicas del tipo iónica como los surfactantes. Estos son grandes moléculas orgánicas, con una cabeza hidrofílica y una larga cadena hidrofóbica de longitud variable. Los materiales mesoporosos sintetizados con el uso de surfactantes micelares poseen importantes características como: tamaño y forma de poros bien definidos, buen ajuste del tamaño de los poros dentro de los límites establecidos, alta estabilidad térmica e hidrotérmica y un alto grado de ordenamiento de poros. Estas propiedades son el resultado del intercambio existente entre las moléculas de surfactante y especies de silicato en fase acuosa [12].

Se han propuesto varios mecanismos que tratan de explicar la formación de este tipo de estructura hexagonal:

Uno de los mecanismos es el moldeado por cristal líquido, en este mecanismo las moléculas de surfactante forman las micelas, las cuales se arreglan en forma de cilindros, y por aglomeración forman arreglos hexagonales. Las especies aniónicas presentes balancean la superficie hidrofílica de las micelas y quedan encapsuladas, así

los aniones silicatos se moldean alrededor de los arreglos hexagonales para formar la estructura inorgánica.

También se plantea que el silicato induce la formación de cilindros y posteriormente la polimerización de estas especies aniónicas superficiales, esta vía esta apoyada por trabajos de RMN de nitrógeno “insitu” en los cuales antes de añadir el silicato no se observan los arreglos de cristal líquido (arreglo hexagonal). Este mecanismo llamado nucleación cooperativa, plantea una nucleación entre las especies inorgánicas con las moléculas de surfactantes y luego la reunión de las partes en un montaje de arreglos similares a los del mecanismo cristal líquido. En la figura 10 se observan los dos mecanismos antes expuestos

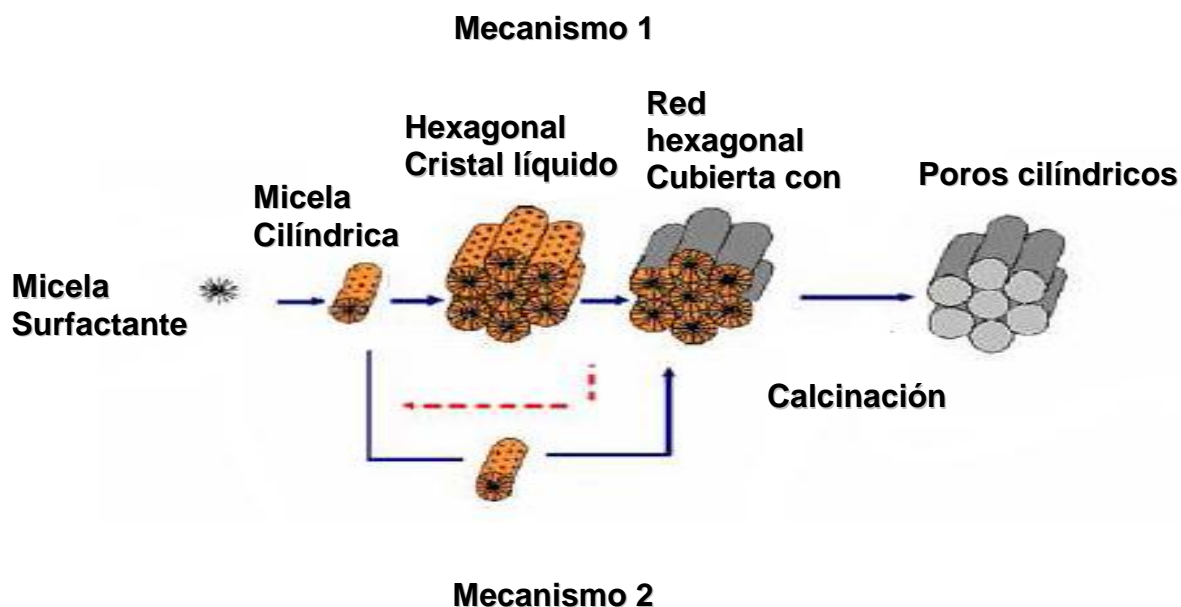


Figura 10. Mecanismos de formación de la estructura MCM-41



Uno de los principales campos considerados para la aplicación de los materiales M41S es el craqueo catalítico de moléculas grandes, como las provenientes del petróleo y gasolinas y en reacciones de oxidación selectivas de parafina, olefinas y alcoholes, tales como algunas realizadas satisfactoriamente usando sólidos MCM-41 con titanio. La mayor desventaja que presentan los materiales mesoporosos para actuar como películas o membranas es que los poros están alineados paralelamente con el sustrato. En las aplicaciones potenciales, como la separación biomolecular de membranas y sensores de moléculas grandes, los poros deberán estar preferiblemente alineados perpendicularmente al sustrato sólido. Una posible solución para este problema es sintetizar un film mesoporoso tridimensional.

Las grandes áreas superficiales de los materiales M41S, hacen a estos materiales muy atractivos como soportes para las fases activas. Las estructuras mesoporosas han sido probadas como soportes para ácidos, bases y metales u óxidos metálicos.

### III.9 ANTECEDENTES SOBRE LA SINTESIS DE Al-MCM-41.

La vía que se ha tomado para la síntesis de estos sólidos no es sencilla, la química de los surfactantes y la interfase orgánica-inorgánica comprometen a una cantidad de variables que pueden ser determinantes para el éxito en la obtención del sólido deseado. A continuación se resumen algunos aspectos de trabajos anteriores sobre síntesis de Al-MCM-41, que sirven de base al presente trabajo.

**E. COSENZA [12]**, Reporta la síntesis de los sólidos mesoporosos del tipo Al-MCM-41, donde una vez mezclados todos los reactivos para la obtención del gel, este se coloca en un reactor por 24 h a 100 °C, realizando ajustes de pH a 10,2 (con ácido

acético) procedimiento que se cumple por cuatro días, el sólido es separado por filtración. Este se calcina primero en una corriente de nitrógeno y luego en una corriente de aire, con la finalidad de eliminar el surfactante que se encuentra ocluido en los poros del sólido. En la tabla 3 se presentan los valores de diámetro de poro para sólidos Al-MCM-41 con distinta relación Silicio Aluminio antes y después de la calcinación.

**Tabla 3. Diámetro de poro de los sólidos Al-MCM-41 [12]**

Sólido	Diámetro
Al-MCM-41 (10) "sin calcinar"	42,60 Å
Al-MCM-41 (10) "calcinado"	42,10 Å
Al-MCM-41 (30) "calcinado con aire"	41,59 Å

Según la autora, los materiales Al-MCM-41 obtenidos, presentan una morfología muy similar a la reportada en la literatura, y no encontraron diferencias aparentes entre las muestras calcinadas y las no calcinadas.

**M.M.L, RIBEIRO CARROTT y Col [13].** Reportan el estudio comparativo de materiales Al-MCM-41 preparados a temperatura ambiente y por el método hidrotérmico, con diferentes fuentes de aluminio para ambos casos. Obteniendo materiales tipo Al-MCM-41 con alto contenido de aluminio, en la Tabla 4 se resumen las condiciones de síntesis.

**Tabla 4. Composición química de los productos y resumen de las condiciones de síntesis, usadas por M.M.L RIBEIRO CARROTT y col [13]**

Muestra	Si /Al (final)	Fuente de aluminio	Fuete de silicio	Otros	Condiciones de síntesis
Al41-P(100)	100,9	Isopropoxido de aluminio	TEOS	C16TMABr, amonio y propanol	Una hora de mezcla a temperatura ambiente
Al41-P(60)	69,2	Isopropoxido de aluminio			
Al41-S(30)	26,8	Sulfato de aluminio	TEOS	C16TMABr y amonio	Una hora de mezcla a temperatura ambiente
Al41-S(15)	12,6	Sulfato de aluminio			
Al41-NaA(30)H1	32,0	Aluminato de sodio	Silica Cab-o-sil y TMA Si	C16TMACI y amonio	24 h a 104 °C, en un autoclave
Al41-NaA(30)H2	23,0	Aluminato de sodio			48 h a 150 °C, en un autoclave

Las muestras designadas como Al41-P(X), fueron preparadas a temperaturas ambiente, donde ( $x=Si/Al$ ), aquí la solución de surfactante fue mezclada con las fuente de aluminio y silicio ya disueltas, destacando que el isopropoxido de aluminio se disolvió en alcohol (propanol). La composición molar del gel fue: 1TEOS:1/xAIP:0,147C16TMABr:3,04NH<sub>3</sub>:160H<sub>2</sub>O:YPrOH, con ( $0,89 \leq Y \leq 5,95$ ) para ( $100 \geq x \geq 15$ ). Las muestras designadas como Al41-S(X), fueron al igual preparadas a temperatura ambiente, solo que en este caso se cambia la fuente de aluminio, se utilizó una solución de sulfato. Las muestras Al41-Na(x)H1 y Al41-Na(x)H2 fueron obtenidas por el método hidrotérmico, para ambas se utilizan dos fuentes de silicio (TMA Si) silicato de tetrametilamonio y sílica (Cab-Osil). Unos de los aspectos importantes de este trabajo y reflejado en la en la tabla 4 es el tiempo de síntesis, para las muestras a temperatura ambiente se requirió una hora de agitación, mientras que para las muestras

obtenidas por el método hidrotérmico el tiempo requerido fue de 24 y 48 horas. Otro punto importante es la temperatura de trabajo debido a que la muestra Al<sub>41</sub>-Na(x)H<sub>2</sub> fue obtenida a 150 °C, lo cual es de interés para nuestro trabajo ya que la síntesis de las zeolitas ZSM-5 se realiza a 190 °C, los autores reportan la obtención de materiales con arreglo hexagonal típico de estructuras MCM-41 para ambos métodos, siendo la estructura mejorada en el método hidrotérmico en comparación con la síntesis a temperatura ambiente.

**C. ORTIZ [14].** Preparó materiales tipo Al-MCM-41 utilizando el templante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) y como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS). El tiempo de síntesis total fue de 48 horas, incluyendo el protocolo de calcinación y la temperatura de síntesis usada fue 90 °C.

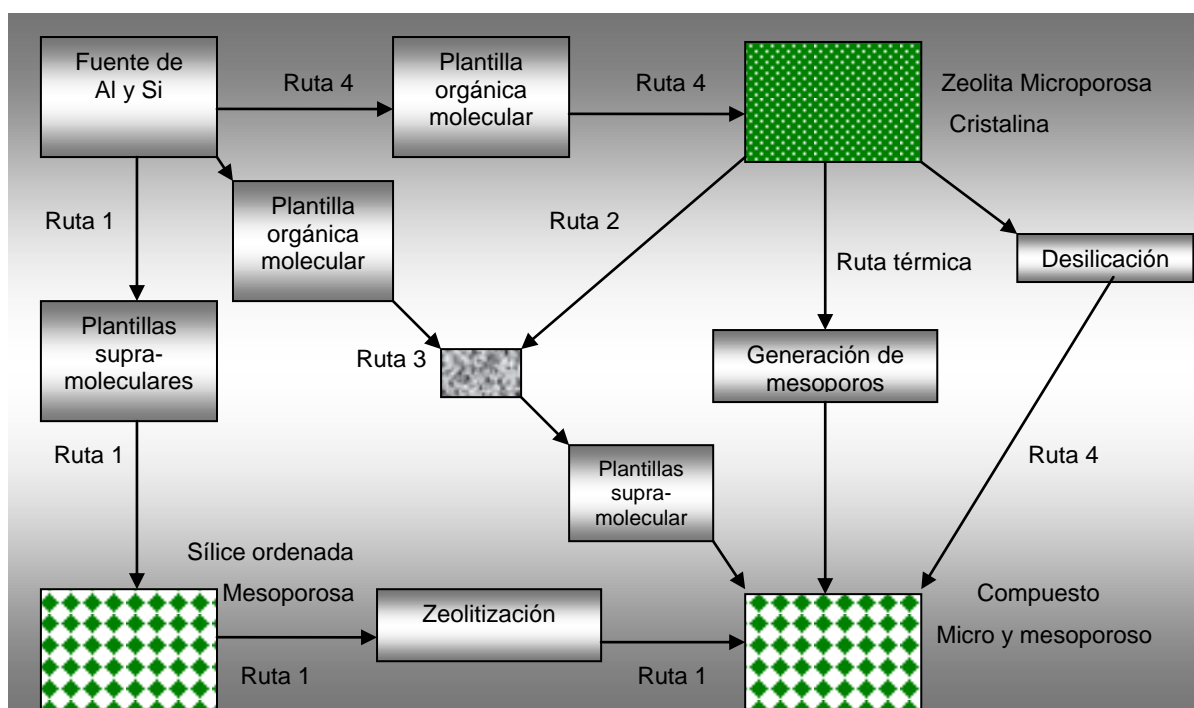
Mediante el procedimiento de síntesis empleado se logra obtener un aluminosilicato con estructura tipo MCM-41, presentando las isothermas de adsorción y morfología hexagonal típica, y logrando incorporar aluminio en la proporción requerida. Este método con algunas modificaciones será utilizado en el presente trabajo.

### III.10 ZEOLITAS MESOPOROSAS

Una amplia variedad de reacciones químicas que son catalizadas por zeolitas y tamices moleculares mesoporosos son de relevancia industrial. A pesar de que existen muchas aplicaciones industriales de las zeolitas, el tamaño de sus canales es máximo de 1 nm, lo cual hace que el transporte de materiales voluminosos sea difícil. Por otra parte, los tamices moleculares mesoporosos, con poros de diámetro mayor, en general tienen menor estabilidad térmica comparada con las zeolitas y no presentan acidez Bronsted fuerte. Basado en estas razones se ha desarrollado un esfuerzo sustancial en la síntesis de materiales que combinen los beneficios de las zeolitas (acidez Bronsted y

mayor estabilidad) con los de los materiales mesoporosos (fácil transporte de grandes moléculas) [15].

Básicamente existen cuatro metodologías para la preparación de materiales compuestos micro/mesoporosos, esquematizadas en la figura 11.



**Figura 11. Posibles rutas de síntesis para sistemas micro mesoporosos**

La ruta uno consiste en preparar tamices moleculares mesoporosos y luego recrystalizar las paredes originalmente amorfas en paredes zeolíticas cristalinas usando los agentes directores de la estructura apropiados. Van Bekkum y colaboradores [16,17] ensayaron una recrystalización parcial de las paredes amorfas de MCM-41 empleando TPAOH como plantilla orgánica típica para síntesis de ZSM-5. En este caso se formaron

partículas cristalinas, sin embargo, la remoción del agente orgánico lleva al colapso de la estructura mesoporosa.

La ruta dos está basada en el uso de nanoclusters proto-zeolíticos como precursores de ensamblaje. Estructuras análogas a MCM-41, SBA-15 o sistemas desordenados con estructura de huecos de gusano, caracterizados por una actividad catalítica mejorada han sido obtenidas basados sobre el uso de zeolitas ZSM-5 y Beta,[18,19]. Tales aluminosilicatos compuestos exhiben alta estabilidad hidrotérmica. Recientemente se ha encontrado una actividad catalítica mejorada de estos materiales en comparación con AlMCM-41 y Al-SBA-15 convencionales para el craqueo catalítico de cumeno [15].

Los mesoporos también pueden ser introducidos en los cristales de las zeolitas por oclusión de partículas de carbón nanométricas (12 o 18 nm) o macromoléculas durante la síntesis seguido por remoción de las partículas mediante calcinación (ruta tres). Estas zeolitas mesoporosas con estructura MFI exhiben actividades catalíticas mejoradas, comparadas con los catalizadores zeolíticos convencionales.

La última aproximación usa un medio básico para extraer silicio de la estructura de la zeolita y crear mesoporos (ruta 4).

**CUNMAN ZHANG y Col [20].** Reportan la obtención de una zeolita mesoporosa. Partiendo de una zeolita comercial con (Si/Al= 50 y 19) la cual fue tratada entre 2 a 10 horas a una temperatura de 950 a 1100 °C. El material obtenido por los autores es una nueva clase de ZSM-5 con dos tipos de poros manteniendo la estructura original de la ZSM-5 precursora pero formándose en la misma matriz algunos mesoporos externos.

Con este experimento demuestran que las propiedades del tamiz molecular resultante con mesoporos y microporos dependen principalmente de la temperatura de tratamiento térmico. Proponen un método para preparar este tipo de materiales con ventajas de bajo costo, fácil control y buena reproducibilidad.

**YI HSIN CHOU y Col [21].** Utilizando plantillas de carbón, crean una serie de catalizadores ZSM-5 mesoporosos mediante síntesis partiendo de un gel con una baja relación TPA/SiO<sub>2</sub> (= 0,0033), utilizaron grafito coloidal y pirogenico (carbón negro) variando el porcentaje en peso de 16,5 y 100%. En la obtención del gel se mezcló una solución de grafito coloidal con la fuente de aluminio y silicio, posteriormente se procedió con la siembra de un silicato coloidal previamente preparado mientras se agitaba por una hora, el gel finalmente fue llevado a un autoclave a 180 °C por 42 horas.

No se observaron mayores diferencias al variar las fuentes de carbón, se reporta que la adición de carbón a la síntesis retarda la velocidad de cristalización y modifica la morfología del cristal. El resultado de la calcinación de los sólidos preparados usando carbón son mesoporos debido a la eliminación de las pequeñas partículas de carbono.

**MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22].** Sintetizan zeolitas mesoporosas tipo ZSM-5, mediante el envejecimiento del gel de síntesis durante 18 – 72 horas a temperaturas entre 30 -90 °C para su posterior cristalización entre 120 y 150 °C, en presencia de cationes cetiltrimetilamonio.

La fuente de aluminio fue mezclada con una solución de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), después de la disolución, fue agregada la fuente de silicio. El gel fue transferido a un autoclave durante el tiempo de envejecimiento estipulado en la tabla 5. Una vez cumplido este tiempo, fue agregado el bromuro de cetiltrimetilamonio

(CTAB) en relación  $\text{SiO}_2/\text{CTABr} = 3,85$ . La composición del gel resultante fue  $1\text{SiO}_2 : x\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,2 \text{TPAOH} : 38 \text{H}_2\text{O}$  (donde  $x$  representa la cantidad de aluminio para mantener la relación Si/Al). Las condiciones de cristalización, temperatura y tiempo también son indicadas en la tabla 5. Al finalizar el periodo de cristalización el sólido es recuperado por filtración, lavado con agua destilada, secado a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas y luego a  $110^\circ\text{C}$  por 24 horas más, y finalmente calcinado en flujo de aire a  $550^\circ\text{C}$  por 10 horas para remover el surfactante y el templante ocluidos. De acuerdo al procedimiento y las condiciones de síntesis, se obtuvieron sólidos con diferentes características desde las fases puras micro y mesoporosa (ZSM-5 y MCM-41), así como los sólidos compuestos con los dos tipos de porosidad. En la tabla 5 se indica la fase obtenida, en cada experiencia la caracterización fue realizada por: Difracción de rayos x, adsorción de nitrógeno, espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y transmisión

**Tabla 5. Condiciones de síntesis para la preparación de los sólidos empleados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22].**

Muestra	Tipo de estructura obtenida	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Envejecimiento		Cristalización	
			Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo (h)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo (h)
A	MCM-41	56	60	24	120	48
B	ZSM-5	56	60	24	150	48
B2	MCM-41	56	30	48	150	72
B3	MCM-41	56	90	18	120	72
C	*ZSM-5 -MCM-41	28	60	24	150	48
D	*ZSM-5 -MCM-41	19	60	24	150	48
D2	*ZSM-5 -MCM-41	19	60	48	150	24
D3	*ZSM-5 -MCM-41	19	60	72	150	24
E	MCM-41	19	60	24	120	48

\*Material combinado micro y mesoporoso



### **III.11 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

#### **III.11.1 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA.**

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo, aunque no es la única. Existen otras técnicas como la porosimetría de mercurio, técnicas calorimétricas, microscopía electrónica, etc..., aunque estas últimas permiten el estudio de la porosidad en un intervalo algo más restringido.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los principales parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros. Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (adsorbente) ( $N_2$ ,  $CO_2$ , hidrocarburos, etc...) a temperatura constante (para  $N_2$  77K, para  $CO_2$  273K, etc...), obteniéndose así la isoterma de adsorción.

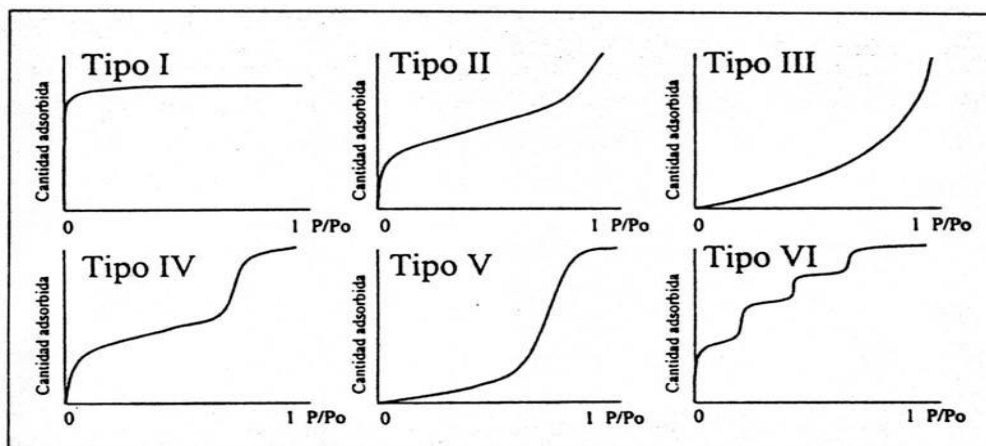
La energía intrínseca de cada sólido, hace que éste tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas. Cuando la energía de atracción supera los 50 Kcal/mol, se habla de adsorción química, cuando por el contrario esa energía es del orden de 10 o menos Kcal/mol, se habla de adsorción física la cual se caracteriza por la reversibilidad del fenómeno adsorción/desorción.

La adsorción se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de gas (adsorbente) generalmente nitrógeno a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado entre en contacto con el sólido y pueda condensar en la superficie de este. La cantidad

adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas para distintas dosificaciones.

La cantidad adsorbida es una función de la presión relativa manteniendo el sólido a temperatura y presión constante, por lo tanto se puede decir que la cantidad adsorbida (moles/g) =  $f(P/P_o)(s,g,t)$ , donde la representación gráfica de esta relación es lo que se conoce como isoterma de adsorción, como una grafica donde se representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa [23].

Existen distintos tipos de isotermas de adsorción que dependen de la textura de cada sólido. En la figura 12, se representan los tipos de isotermas características.



**Figura 12. Tipos de isotermas de adsorción**

La Isotherma tipo I, también conocida como isoterma de Langmuir, se caracteriza por mostrar un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas, es típica en sólidos microporosos, para los cuales el pozo energético se encuentra en su máximo potencial. La extrapolación de la parte plana hasta una presión relativa de cero permite obtener el volumen de microporo del sólido.

Isotherma tipo II: Son características de los sólidos que contienen poros muy grandes (macroporosos), presenta un “plateau” a presiones relativas bajas que corresponde a la saturación de la primera capa de sólido, y el cual permite determinar su área superficial.

Isotherma tipo III: Corresponde a sólidos macroporosos, pues la condensación capilar no ocurre sino a presiones relativas cercanas a 1. Este tipo de isoterma presenta una forma convexa a bajas presiones porque la energía liberada por la interacción de dos moléculas del gas adsorbidas en sitios vecinos, es mayor que la energía liberada por la adsorción de una molécula del gas en un sitio de adsorción aislado en la superficie del sólido. A medida que la presión del gas aumenta, comienza la condensación en multicapas y hace que ocurra la adsorción. Por lo tanto, la isoterma sigue un aumento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad.

Isotherma tipo IV: Su comportamiento es similar a las tipo II con la diferencia que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas, es característica de sólidos mesoporosos, siendo las únicas (excepto para algunos casos) que muestra histéresis durante la desorción.

El término de Histéresis significa que el camino de adsorción y desorción no es el mismo, esto se debe a dos causas. En primer lugar, el fenómeno de la adsorción se rige por la cavidad del poro durante la adsorción en el llenado de capas. La primera capa, luego la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas

dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca o entrada del poro. A menor entrada del poro, mayor es la histéresis, ya que debe romperse el menisco formado cuando condensa el gas en los poros. Cuando ocurre la condensación, el nitrógeno gaseoso pasa a líquido (mojante) y forma un menisco con un ángulo de contacto cercano a cero. Al disminuir la presión durante la desorción, este ángulo de contacto se ve distorsionado hacia valores mayores que cero, y continúa hasta la ruptura del menisco. Entonces, el líquido adsorbido se desorbe completamente.

Isoterma tipo V: Es similar a la isoterma tipo III en el sentido de la forma convexa que toma a bajas presiones. Sin embargo, en este caso la condensación capilar ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que son sólidos mesoporosos con una superficie que podría estar cargada negativamente. En consecuencia, es capaz de repeler las moléculas de nitrógeno que también están cargadas negativamente debido a su momento dipolar. La solución es cambiar el adsorbato por otro, con moléculas más inertes como el argón.

Isoterma tipo VI: También conocida como isoterma “tipo escalonada”. Es muy rara y representa a sólidos no porosos con una superficie bien uniforme. La adsorción en este caso se ve incrementada por la interacción entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente.

En la figura 13, se muestran las isotermas de adsorción de algunos sólidos preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22]. Se obtienen isotermas tipo I para las zeolitas ZSM-5 (sólido B), tipo IV para los sólidos MCM-41 (sólidos A y E), e intermedias para los materiales compuestos donde están presentes micro y mesoporos sólido D.

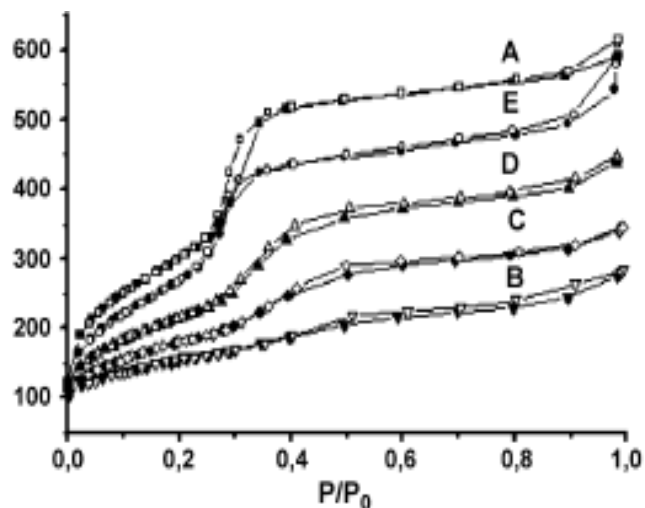


Figura 13. Isoterma de absorción para algunos de los sólidos preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22] .

Las figuras 14 y 15 son ejemplos de la isoterma tipo IV, Este tipo de isoterma son las obtenidas por M.M.L, RIBEIRO CARROTT y Col [13]. Donde se varió tanto la fuente de aluminio como el método de síntesis.

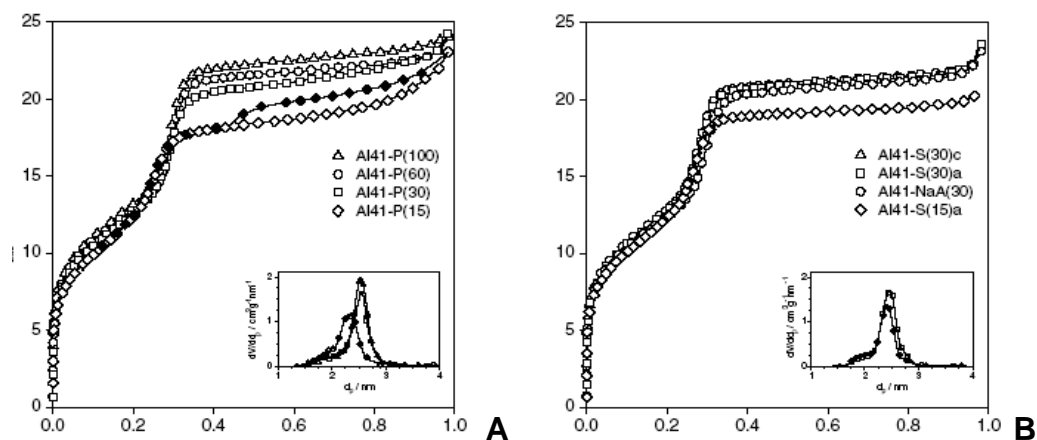
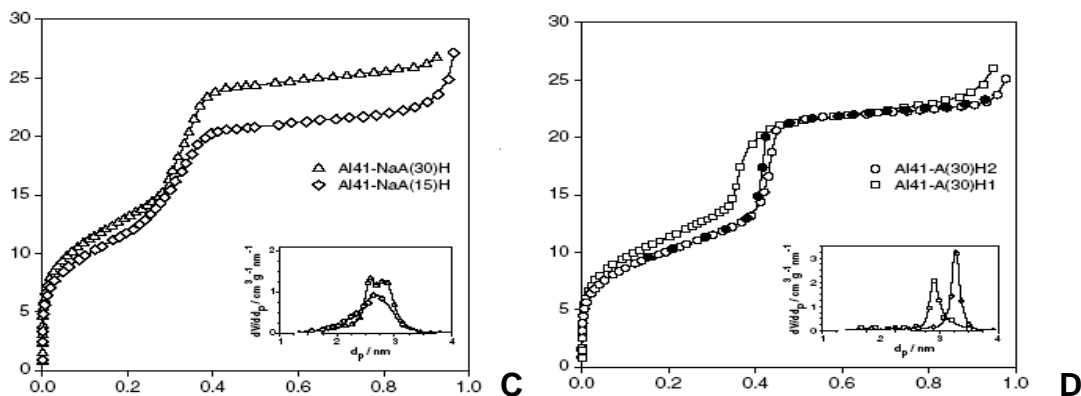


Figura 14. Isoterma de adsorción tipo IV para muestras preparadas a temperatura ambiente [13].



**Figura 15. Isotherma de adsorción tipo IV para muestras preparadas por el método hidrotérmico [13].**

A partir de las isotermas de adsorción se puede obtener mucha información sobre las propiedades texturales de los sólidos. En primer lugar, la forma de las isotermas, tal como fue descrito anteriormente indica el tipo de porosidad del sólido. Además también se obtiene información cuantitativa empleando diferentes modelos y ecuaciones para la determinación del área superficial y la distribución de tamaño de poro y el volumen poroso, como son los modelos: BET, BJH para sólidos mesoporosos, etc. Actualmente existen equipos con software incorporados que permiten obtener los parámetros anteriores.

### III.11.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Es una técnica que se basa netamente en la teoría electromagnética, cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un átomo sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X, estos electrones absorben parte de esta energía emitiéndolo posteriormente como radiación de la misma frecuencia y longitud de onda.

En este proceso se pueden observar interferencias constructivas siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada en la ecuación introducida por W.L.Bragg.

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta$$

$n$  = Número entero.

$\lambda$  = Longitud de onda de la fuente de rayos x

$d$  = Distancia interplanar

$\theta$  = Angulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Esta técnica permite identificar un sólido mediante la comparación de espectros utilizando patrones ya reportados, la información de los patrones de DRX se utiliza para sólidos cristalinos como las zeolitas y para sólidos mesoporosos de arreglo hexagonal como MCM-41 y SBA-15

En el caso de las zeolitas el porcentaje de cristalinidad se determina asumiendo que la intensidad de los picos es proporcional al grado de cristalinidad de la muestra., generalmente se emplea una muestra patrón para el calculo del porcentaje de cristalinidad, se lleva acabo mediante la siguiente ecuación.

$$\%Cristalinidad = \frac{\sum \text{intensidad de los picos de la muestra}}{\sum \text{intensidad de los picos del patron}}$$

En las figuras 16 y 17, se muestran algunos difractogramas típicos de sólidos tipo Al-MCM-41 obtenidos por M.M.L, RIBEIRO CARROTT y Col [13], donde se observa la presencia de picos a ángulos bajos indicando la presencia de una fase hexagonal, los

difractogramas presentan picos bien resueltos, para el método hidrotérmico se observan picos menos anchos, comparados con los obtenidos a temperatura ambiente.

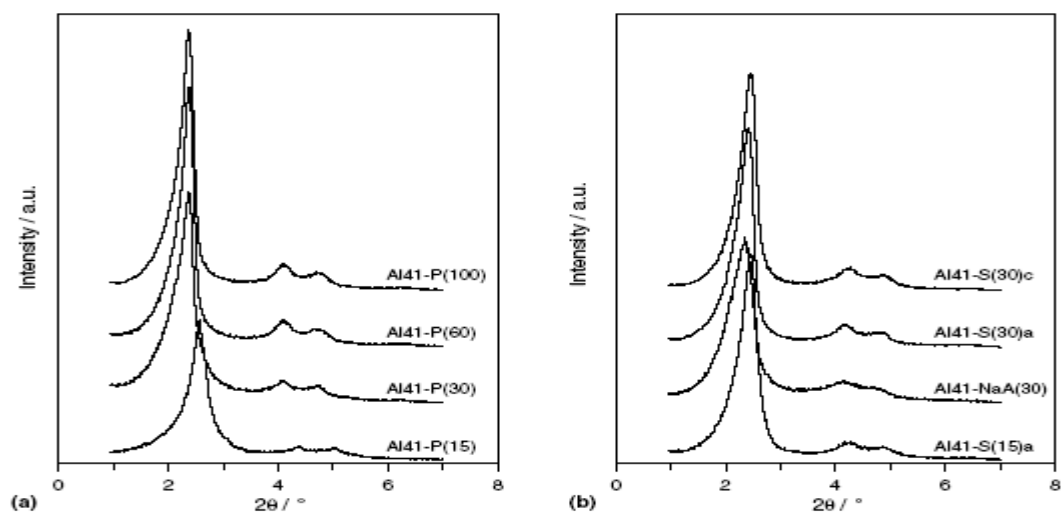


Figura 16. Difractogramas obtenidos por M.M.L, RIBEIRO CARROTT y Col [13], para muestras Al-MCM-41 sintetizadas a temperatura ambiente.

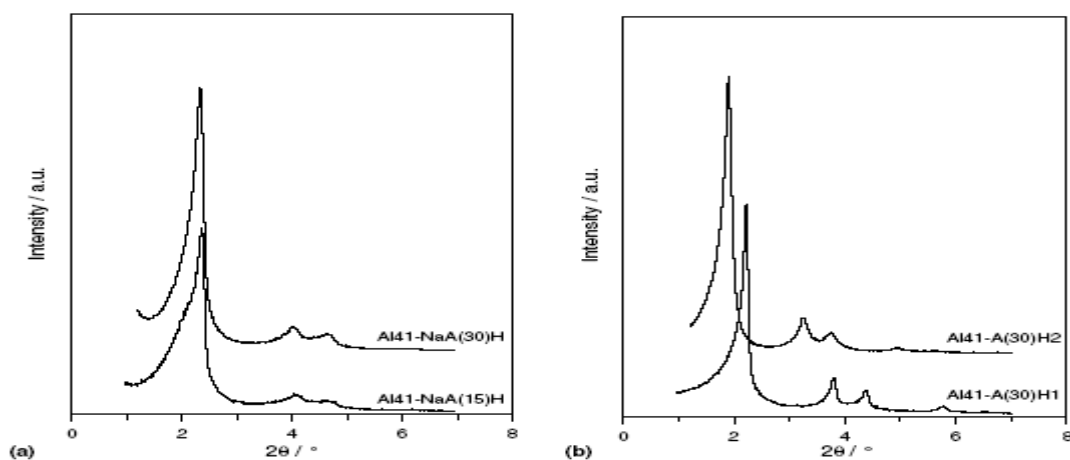
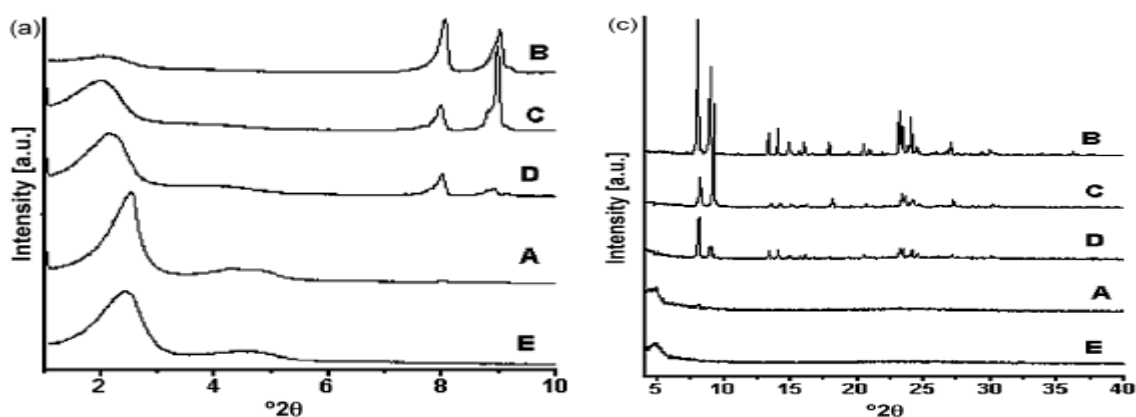


Figura 17 Difractogramas obtenidos por M.M.L, RIBEIRO CARROTT y Col [13], para muestras Al-MCM-41 sintetizadas a por el método hidrotérmico.



En la figura 18 se muestran difractogramas de RX para algunos sólidos preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22]. Para ángulos  $2\theta$  menores de  $10^\circ$  (C,D,A y E), se observó en algunos de los sólidos el patrón característico de los sólidos tipo MCM-41, y para ángulos entre  $10$  y  $40^\circ$  se obtuvo en algunos casos el patrón de DRX típico de la zeolita ZSM-5.



**Figura 18. Difractograma para algunos sólidos reportados en la referencia [22] (a) ángulos  $2\theta$  menores de  $10^\circ$ , (b) ángulos  $2\theta$  entre  $5$  y  $40^\circ$**

### III.11.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

La microscopía electrónica en sus diferentes modos de trabajo, es utilizada para la caracterización de la forma y estructura de sólidos catalíticos. Se basa en la interacción de un haz de electrones con la muestra, pudiendo existir o no la pérdida de energía del haz incidente. Dentro de la microscopía electrónica pueden destacarse dos tipos básicos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) [24].

En la microscopía electrónica de transmisión los electrones que traspasan la muestra son recogidos en la pantalla de observación o en una placa fotográfica, las muestras deben cumplir algunos requisitos antes de ser observadas en un microscopio electrónico de transmisión.

- Estabilidad a la radiación del haz y a las bajas presiones existentes en el microscopio.
- Tener un espesor apropiado (menor de 500 nm), para ser atravesadas por el haz de electrones.
- Poseer suficiente contraste que permita ver detalles.

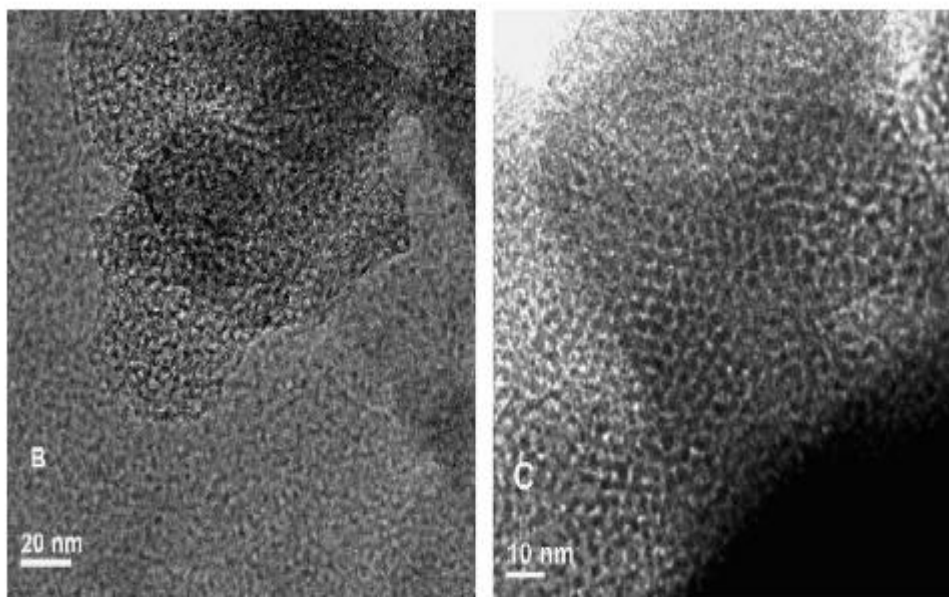
Existen muchas maneras de preparar muestra para su observación por MET, entre las más usadas están:

1. Dispersión por ultrasonido: consiste en dispersar la muestra, que está en forma de polvo en un líquido como agua, etanol, etc., (que no interfiera con la muestra) y se lleva a un equipo de ultrasonido por unos cinco minutos, se deja reposar y se coloca una gota de la suspensión obtenida sobre una rejilla soporte para su observación.
2. Cortes mediante ultramicrotomía: este método se emplea para preparar muestras biológicas y minerales como catalizadores tipo zeolitas y arcillas entre otros. Para preparar muestras por esta técnica, se incluye el sólido en una resina (epon, spurr, etc.) y luego de esperar el tiempo necesario para la polimerización de la resina se realizan los cortes finos (espesores entre 20 a 70 nm) estos cortes se recogen en las rejillas ya mencionadas. Este tipo de preparación es útil para estudios de alta resolución y también cuando se desea que el sólido en estudio no tenga contacto con compuestos oxigenados.

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), posee un sistema de bobinas deflectoras que permite barrer el haz sobre la muestra, a la vez este barrido está sincronizado con el barrido en un Tubo de Rayos Catódicos (TRC), de tal manera que existe una correspondencia uno a uno en el área irradiada en la muestra y la imagen en el tubo de rayos catódicos, la imagen se forma con los electrones secundarios de energía menor a 50 eV que salen de la muestra, los cuales se recogen en un detector tipo centelleo fotomultiplicador y con esta señal se modula la intensidad en el TRC. La intensidad es función de la cantidad de electrones que lleguen al detector. De esta manera se forma la imagen topográfica de la muestra y por lo tanto puede observarse forma y tamaño de la misma.

Para que una muestra pueda ser observada mediante un microscopio electrónico de barrido debe ser estable a la irradiación además de ser conductora. En el caso de las muestras no conductoras como lo son los catalizadores tipo tamices moleculares, se efectúa un recubrimiento con un material conductor el cual debe poseer ciertas características: fácil evaporación, inerte y un tamaño de grano adecuado para no interferir con el análisis.

En la figura 19 se muestran micrografías de los sólidos B y C obtenidos por MET, preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22], donde se observa un arreglo hexagonal de poros para la muestra C, mientras que para la muestra B se observa poros distorsionados. Sin embargo para ambos sólidos se observan diámetros de poro uniforme de alrededor de 2,5 nm.

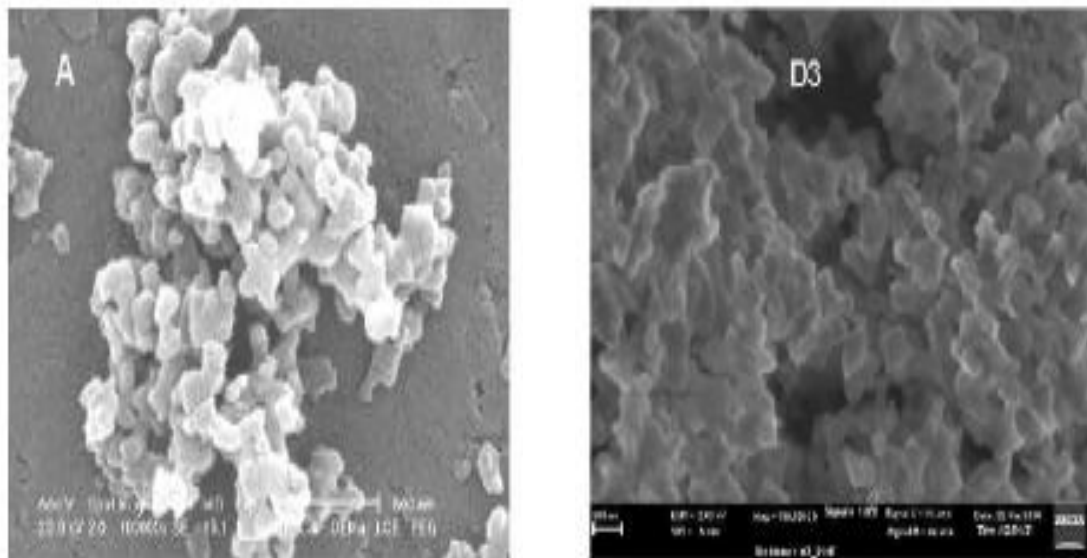


Sólido B

Sólido C

**Figura 19. Micrografías de transmisión de los sólidos B y C preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22].**

En la figura 20 se muestra las micrografías de barrido de las muestras A y D<sub>3</sub>, preparadas por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22], donde se observa la morfología típica del MCM-41, destacando que la morfología de la partícula no fue diferente aun cuando el sólido D<sub>3</sub> posee una cristalinidad relativa tipo ZSM-5 hecho que fue demostrado según el tipo de isoterma de adsorción.

**Sólido A****Sólido D<sub>3</sub>**

**Figura 20** Micrografías de barrido de los sólidos A y D<sub>3</sub> preparados por MARLI LANSONI GONCALVES y Col [22].

#### III.11.4 ANALISIS QUIMICO.

Esta técnica permite determinar el porcentaje de los elementos presentes en un sólido, este análisis de composición química, se puede realizar por distintas técnicas siendo la más común la espectroscopia de absorción atómica, una de las desventajas de esta técnica esta en que la muestra se ha de introducir disuelta en la fuente excitación.

## IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### IV.1. Los reactivos utilizados en la síntesis de los sólidos fueron:

- ▶ Acetato de Amonio ( $C_2H_7NO_2$ ), P.M =77,08 g/mol, 98 % de pureza, de Riedel-de Haën
- ▶ Agua Destilada ( $H_2O$ )
- ▶ Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), de Riedel-de Haën
- ▶ Aluminato de sodio, ( $NaAlO_2$ ) 48,54% p  $Al_2O_3$  y 30,46% p  $Na_2O$
- ▶ Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTABr),  $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ , P.M=364.46 g/mol, de Aldrich
- ▶ Hidróxido de Sódio, NaOH, P.M = 39.99 g/mol, 97 % de pureza, de aldrich
- ▶ Sílice Gomasil 99 % p de  $SiO_2$  de Venesil
- ▶ Solución de sílica coloidal (ludox) 40 % en peso, de Aldrich
- ▶ Tetraetilortosilicato (TEOS), ( $C_8H_{20}O_4Si$ ), d= 0.933; 98% de pureza, de Aldrich

### IV.2. SÍNTESIS DE ZSM-5

La preparación de esta zeolita se realizó siguiendo la metodología propuesta por *F.J.Machado y col [9]*, tomando en consideración la variación de algunos parámetros como el tiempo de envejecimiento y condiciones del gel de síntesis, mediante el procedimiento descrito a continuación:

A partir de las siguientes relaciones molares:  $SiO_2/Al_2O_3 = 75$ ;  $Na_2O/SiO_2 = 0,176$ ;  $H_2O/SiO_2 = 45$ ; y fijando una cantidad de fuente de silicio (TEOS; GOMASIL y LUDOX), se procedió a calcular el resto de los reactivos a utilizar. Como se muestra a continuación.

Se pesaron 11,6 g de sílice Gomasil, la cual está al 99% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Por tanto

$$11,6 \text{ g} * \frac{99 \text{ g SiO}_2}{100 \text{ g}} = 11,484 \text{ g SiO}_2. \text{ Mol SiO}_2 = 11,484 \text{ g SiO}_2 * \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60,09 \text{ g SiO}_2} = 0,19111$$

Mediante la relación  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 75$ , se calcula los moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 75 \rightarrow \text{Mol Al}_2\text{O}_3 = 2,5481 * 10^{-3}, \text{ se calculan entonces los gramos de Al}_2\text{O}_3$$

$2,5481 * 10^{-3} \text{ Mol Al}_2\text{O}_3 * 101,96 \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{Mol}} = 0,2598 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ , El aluminato de sodio utilizado posee 48,54 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cantidad de aluminato de sodio a pesar se calcula a continuación.

$$0,2598 \text{ g Al}_2\text{O}_3 * \frac{100 \text{ Aluminato}}{48,54 \text{ Al}_2\text{O}_3} = 0,5352 \text{ g de aluminato de sodio a pesar.}$$

Se calcula la cantidad de sodio que se agregó con el aluminato.

$$0,5352 \text{ g AlO}_2\text{Na} * \frac{22,9 \text{ g Na}}{81,88 \text{ g AlO}_2\text{Na}} = 0,1469 \text{ g Na} * \frac{1 \text{ Mol Na}}{22,9 \text{ g Na}} = 6,5367 * 10^{-3} \text{ Mol Na}$$

Mediante la relación  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,176$ , se calculan los moles de  $\text{Na}_2\text{O}$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,176 \rightarrow \text{Mol Na}_2\text{O} = 0,0336, \text{ se calculan entonces los moles de Na}_2\text{O}$$

$$0,0336 \text{ Mol Na}_2\text{O} * \frac{61,8 \text{ g Na}_2\text{O}}{\text{Mol Na}_2\text{O}} = 2,0789 \text{ g Na}_2\text{O} * \frac{22,9 \text{ g Na} * 2}{61,8 \text{ g Na}_2\text{O}} = 1,5407 \text{ g Na}$$

$$1,5407 \text{ g Na} * \frac{1 \text{ Mol}}{22,9 \text{ g Na}} = 0,0673 \text{ Mol Na}, \text{ Mol Na} = 0,0673 - 6,5367 * 10^{-3} = 0,0607 \text{ Mol Na Faltante}$$

$$0,0607 \text{ Mol Na} * 22,9 \frac{\text{g Na}}{\text{Mol Na}} = 1,3910 \text{ g Na} * \frac{39,908 \text{ g NaOH}}{22,9 \text{ g Na}} = 2,4241 \text{ g NaOH}$$

$$2,4241 \text{ g NaOH} * \frac{100}{97} = 2,4991 \text{ g NaOH a pesar, La cantidad de agua } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 45 \rightarrow 8,5999 \text{ mol H}_2\text{O}$$

El gel de síntesis se preparó de la siguiente manera: Se disolvió el hidróxido de sodio en agua, posteriormente se agregó la fuente de aluminio para formar así la solución de aluminato de sodio, seguidamente se añadió la fuente de silicio de manera controlada y bajo agitación constante con la finalidad de formar una mezcla homogénea. La mezcla fue dejada una hora en agitación. Posteriormente ésta se introdujo en un reactor Parr, para cumplir el protocolo de cristalización que en todos los casos fue de 24 horas a 190 °C. El sólido así obtenido es separado por centrifugación y lavado con agua destilada hasta que el pH de la agua de lavado fue neutro, finalmente el sólido se secó en una estufa a 100 °C.

Con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo de envejecimiento sobre las distintas fuentes de silicio utilizadas (GOMASIL y LUDOX), se prepararon las distintas mezclas bajo las condiciones antes descritas. Los geles de síntesis fueron dejados en agitación por 24 horas a temperatura ambiente antes de llevarlos a cristalización. Los sólidos fueron recuperados de manera similar a lo antes descrito.

Adicionalmente, se sintetizaron zeolitas con las distintas fuentes de silicio modificando las relaciones molares del gel, donde las relaciones molares utilizadas fueron:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$ ; todo el protocolo de síntesis y obtención de los sólidos es similar a lo anteriormente descrito. En este caso, la composición del gel de síntesis fue similar a la usada para la síntesis del sólido mesoporoso MCM-41, *C. Ortiz [14]*.



### IV.3. SINTESIS DIRECTA DE Al-MCM-41

Para la preparación de Al-MCM-41, se siguió el método empleado por *C. Ortiz* [14]. Tomando en consideración parámetros como la temperatura y tiempo para la formación del sólido, siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

A partir de las siguientes relaciones molares:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$ ;  $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 0,12$  y fijando una cantidad de silicio (TEOS; GOMASIL y LUDOX), se procedió a calcular el resto de los reactivos, según se muestra en la sección anterior.

La preparación del gel de síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: Se disolvió el surfactante Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTABr) en cierta cantidad de agua, seguido se añadió bajo agitación constante una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH). Esta solución se dejó en agitación por dos horas a temperatura ambiente posteriormente se agregó cierto volumen de agua destilada y se dejó en agitación por media hora más, se agregó la fuente de silicio de forma controlada y se agito por una hora más, acto seguido se agregó la fuente de aluminio Aluminato de sodio, ( $\text{NaAlO}_2$ ) en solución acuosa, se ajusta el pH a 11 con una solución de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2M y el gel de síntesis así formado se transfirió a un reactor Parr con la finalidad de cumplir el protocolo de cristalización (12 horas a 363 K ) para todas las fuentes de silicio, y a 423 K por 24 y 48 horas para TEOS únicamente. El sólido así obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado fue neutro. Se seco en la estufa por 24 horas a 343 K, Posteriormente se calcinó en reactor tubular con  $\text{N}_2$  a 1K/min desde 25 hasta 523 K por tres horas y se llevó a la mufla con flujo de aire a 1K/min a 813 K por 8 horas.

#### IV.4. SINTESIS DE LA ZEOLITA MESOPOROSA TIPO ZSM-5

La síntesis de este material se siguió por el método empleado por *Marli Lansoní Gonçalves [22]*, con algunas modificaciones, en cuanto a que no se empleó el agente orgánico TPAOH usado comúnmente para la síntesis de ZSM-5, se realizó la síntesis de estos materiales combinados con la composición de gel de síntesis de la fases puras ZSM-5 y Al-MCM-41 respectivamente.

##### IV.4.1. SINTESIS DE LA ZEOLITA MESOPOROSA GEL ZSM-5

A partir de las siguientes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,176$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$ , y con una cantidad fija de fuente de silicio (TEOS; GOMASIL y LUDOX), se calcula el resto de los reactivos a utilizar, la síntesis se realizó según el siguiente procedimiento: Se disolvió el hidróxido de sodio (NaOH) en 40 mL de agua, se añadió una solución de aluminato de sodio ( $\text{AlO}_2\text{Na}$ ) bajo agitación controlada, posteriormente se añadieron 25 mL de agua, se continuó con la agitación y se adicionó la fuente de silicio, se incorporaron 85 mL de agua dejando en agitación a temperatura ambiente por una hora, por último se agregó el surfactante Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) en forma sólida, se dejó el gel de síntesis así formado en agitación por una hora más a temperatura ambiente.

El sólido así obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado fue neutro. Se secó en la estufa por 24 horas a 343 K, Posteriormente Se calcinó en un reactor tubular con  $\text{N}_2$  a 1K/min desde 298 hasta 523 K por tres horas, y se llevó a la mufla con flujo de aire a 1K/min a 813 K por 8 horas.

#### IV.4.2. SINTESIS DE ZEOLITA MESOPOROSA GEL MCM-41

A partir de las siguientes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$ ;  $\text{CTABr}/\text{SiO}_2 = 0,12$  y con una cantidad fija de fuente de silicio (TEOS; GOMASIL y LUDOX), se calcula el resto de los reactivos a utilizar, la síntesis se realizó según el siguiente procedimiento: Se disolvió el hidróxido de sodio (NaOH) en 20 mL de agua, y aparte se disolvió el Aluminato de sodio ( $\text{AlO}_2\text{Na}$ ) en 5 mL de agua y se agregó a la solución de Hidróxido de forma controlada y bajo agitación, posteriormente se agregó 25 mL de agua se continuo con la agitación agregando luego la fuente de silicio, finalmente se adicionaron 50 mL de agua y se dejó en agitación a temperatura ambiente por una hora, por ultimo se incorporo el surfactante Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) en forma sólida dejando la mezcla en agitación por una hora más.

El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con abundante agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado fue neutro., y fue secado en la estufa por 24 horas a 343 K. Posteriormente Se calcino en reactor tubular con  $\text{N}_2$  a 1K/min desde 298 hasta 523 K por tres horas y se llevó a la mufla con flujo de aire a 1K/min a 813 K por 8 horas.

En las tablas 6 y 7, se listan las experiencias de síntesis realizadas para las fases simples y los sólidos combinados.

Tabla 6. Experiencias de síntesis para las fases puras

Sólido	Composición de la mezcla de síntesis				Cristalización		Envejecimiento	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	CTABr/SiO <sub>2</sub>	Tec °C (*)	Tic (h) (**)	Tee °C (***)	Tie (h) (****)
ZSM-5	70 (Ludox)	46	0.17	--	190	24	25	24
	70 (TEOS)	46	0.17	--	190	24	--	--
	70 (Sílice)	46	0.17	--	190	24	25	24
	70 (Ludox)	132	0.27	--	190	24	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	--	190	24	--	--
	70 (Sílice)	132	0.27	--	190	24	--	--
	70 (Ludox)	132	0.27	0.12	90	12	--	--
Al-MCM-41	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	90	12	--	--
	70 (Sílice)	132	0.27	0.12	90	12	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	150	12	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	150	24	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	150	48	--	--

(\*)Tec = Temperatura de Cristalización

(\*\*)Tic = Tiempo de Cristalización

(\*\*\*)Tee = Temperatura de envejecimiento

(\*\*\*\*)Tie = Tiempo de envejecimiento

Tabla 7. Experiencias de síntesis de los sistemas combinados

Sólido	Composición de la mezcla de síntesis				Cristalización		Envejecimiento	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	CTABr/SiO <sub>2</sub>	Tec °C	Tic (h)	Tee °C	Tie (h)
Mezcla	70 (Ludox)	46	0.17	0.12	190	24	--	--
	70 (TEOS)	46	0.17	0.12	190	24	--	--
	70 (Sílice)	46	0.17	0.12	190	24	--	--
	70 (Ludox)	132	0.27	0.12	190	24	--	--
	70 (Sílice)	132	0.27	0.12	190	24	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	190	24	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	190	48	--	--
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	90	24	25	24
Mezcla	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	150	24	25	24
	70 (TEOS)	132	0.27	0.12	190	24	25	24

(\*)Tec = Temperatura de Cristalización

(\*\*)Tic = Tiempo de Cristalización

(\*\*\*)Tee = Temperatura de envejecimiento

(\*\*\*\*)Tie = Tiempo de envejecimiento

#### IV.5 CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS

Las técnicas mediante las cuales se caracterizaron los sólidos obtenidos fueron las siguientes:

- a) Determinación de área superficial.
- b) Difracción de Rayos X.
- c) Microscopía electrónica de barrido y transmisión.
- d) Análisis químico.

La determinación de área superficial se realizó en un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno, marca Micromeritics tristar 3000, ubicado en el Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la U.C.V. Los sólidos fueron previamente pre-tratados a 250 °C por 12 horas con flujo de nitrógeno con la finalidad de eliminar humedad

Los análisis de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Bruker modelo D-8 ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV.

Las micrografías de barrido y transmisión se elaboraron en un equipo marca JEOL modelo JXA-8900R en el Centro de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la UCV. El análisis químico se llevó acabo en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la UCV.

## V. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSION

### V.1 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### V.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: ZEOLITAS ZSM-5 SERIE A (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)

En la figura 21, se muestran los difractogramas para la primera serie de muestras (A), las cuales fueron sintetizadas siguiendo la metodología propuesta por *F.J.Machado y col [9]*, los sólidos obtenidos bajo estas condiciones de gel son los siguientes:

- ▶ ZSM-5-(100), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil, sin envejecimiento a 190 °C por 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(101), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil, con envejecimiento a 190 °C por 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(102), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Ludox, sin envejecimiento a 190 °C por 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(103), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Ludox, con envejecimiento a 190 °C por 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(104)., Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio TEOS, sin envejecimiento a 190 °C por 24 horas

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

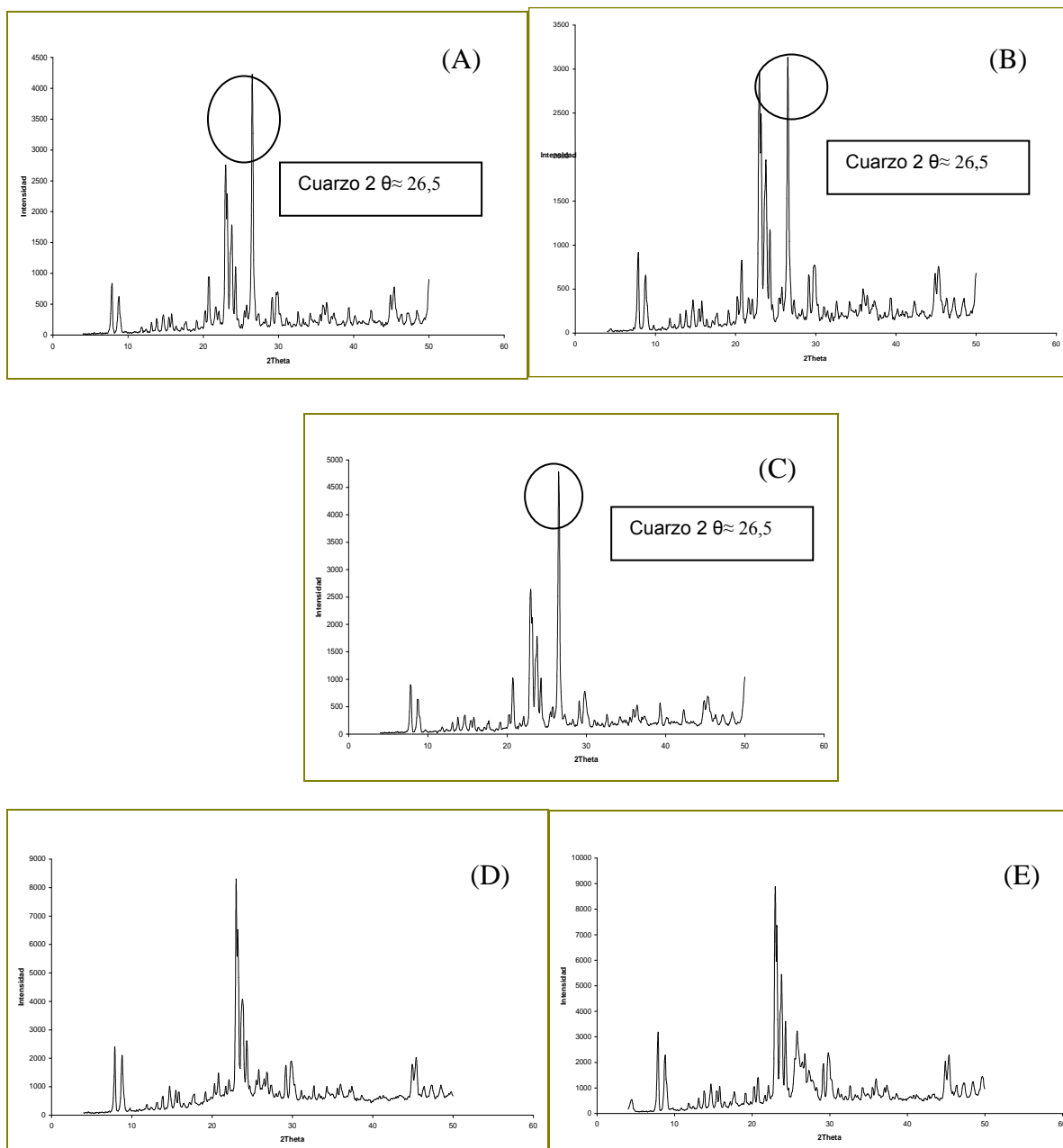


Figura 21. Difractogramas de Rayos X para los sólidos serie A. (A) sólido ZSM-5-(100). Gomasil, (B) sólido ZSM-5-(101). Gomasil envejecido, (C) sólido ZSM-5-(104). TEOS, (D) sólido ZSM-5-(102). Ludox, (E) sólido ZSM-5-(103). Ludox envejecido.



**Tabla 8. Cristalinidad para la serie A de muestras.**

Muestra	% de cristalinidad
ZSM-5-(100)	38
ZSM-5-(101)	40
ZSM-5-(102)	100
ZSM-5-(103)	122
ZSM-5-(104)	37

Los patrones de difracción de los sólidos ZSM-5-(100) a ZSM-5-(104) mostrados en la figura 21, donde se varió la fuente de silicio estudiadas (Gomasil, Ludox y Teos), nos revelan la presencia de picos característicos de la fase pura ZSM-5 los cuales se encuentran a ángulos  $2\theta$  igual a 7,8; 8,8; 23,0; 23,8; 24,3; 44,9; 45,4; los difractogramas para los sólidos ZSM-5-(100); ZSM-5-(101) y ZSM-5-(104) muestran la presencia de dos fases; ZSM-5 y Cuarzo debido a la presencia de un pico de alta intensidad en  $2\theta$  igual a 26,5.

Los resultados reportados en la tabla 8 fueron obtenidos de los DRX mostrados en la figura 21, tomando una de las muestras como sólido patrón la cuál fue [ZSM-5-(102)]; ya que [ZSM-5-(100), ZSM-5-(101) y ZSM-5-(104)] presentan contaminación con la fase Cuarzo, y el difractograma de la muestra ZSM-5-(103) revela un ensanchamiento entre los ángulos  $2\theta$  igual a 25,8 y 29 que es no es típico para los materiales tipo ZSM-5. Por lo que se justifica el valor de cristalinidad superior al cien por ciento para ZSM-5-(103); para los sólidos [ZSM-5-(100), ZSM-5-(101) y ZSM-5-(104)] se puede decir que presentan valores similares en cuanto a la cristalinidad siendo menor en comparación con ZSM-5-(102), hecho que se atribuye a la contaminación con Cuarzo,

de manera similar a lo reportado por *F.J.MACHADO y col [9]* quienes establecen que la presencia de más de una fase origina una disminución en la cristalinidad de zeolita.

Los DRX de los sólidos ZSM-5-(100), ZSM-5-(102) y ZSM-5-(104), donde la variable fue la fuente de silicio, indican que la naturaleza de la fuente de silicio influye en el resultado de la síntesis. La sílice sólida de Gomasil y el TEOS conducen a la formación de cuarzo, mientras que el uso de Ludox lleva a una zeolita ZSM-5 de mayor pureza. Este resultado sugiere una diferente reactividad de fuentes de silicio empleadas.

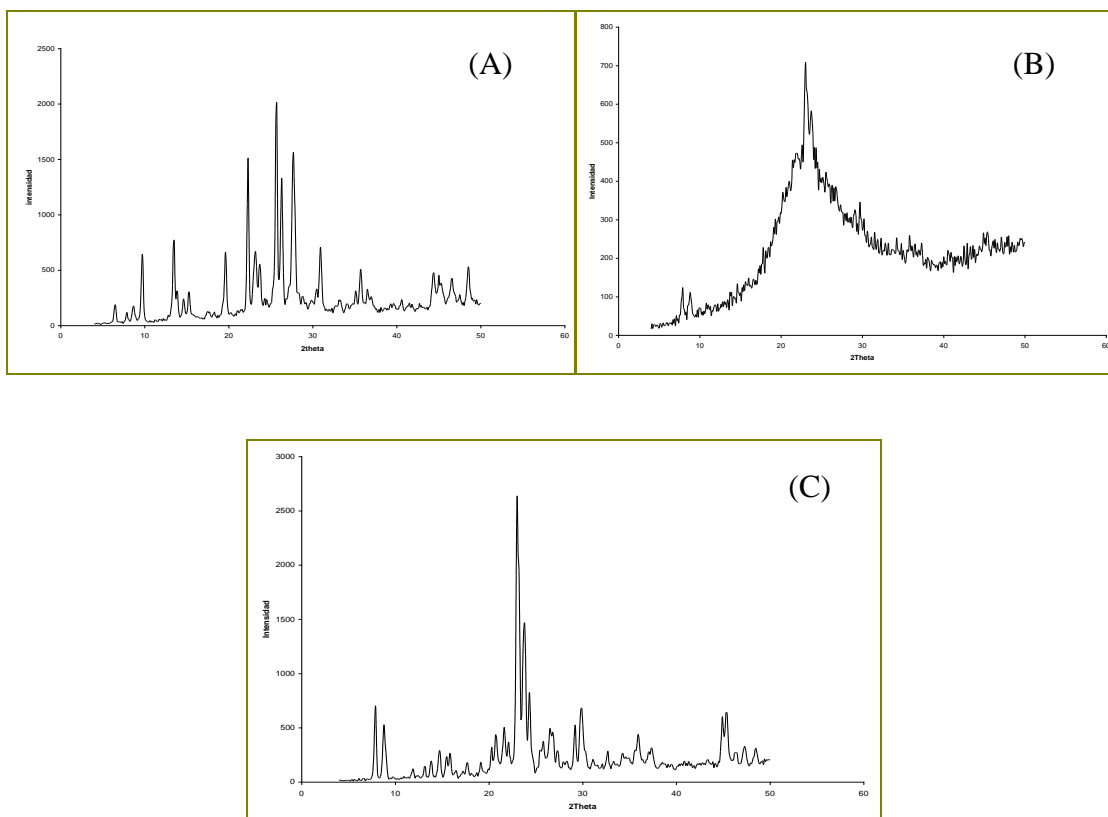
Por otra parte no se observa un efecto importante del periodo de envejecimiento. En el caso de los sólidos obtenidos con Gomasil, la contaminación con cuarzo aparentemente es mayor con el envejecimiento; y para la zeolita obtenida con Ludox hay una contaminación con otra fase indicada por el ensanchamiento entre los picos entre  $25,8$  y  $29^\circ 2\theta$ , y la presencia de un pico de baja intensidad en  $2\theta = 4,5^\circ$ . A  $423\text{ K}$  y  $24\text{ h}$  de cristalización, la mejor fuente de silicio es Ludox y el envejecimiento no resulta favorable.

### V.1.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: ZEOLITAS ZSM-5 SERIE B (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41)

En la figura 22, se muestran los patrones de difracción de rayos X para la segunda serie de muestras (B), las cuales fueron obtenidas siguiendo la metodología propuesta por *F.J.MACHADO y col [9]*. Cambiando las relaciones molares del gel de síntesis. Los sólidos pertenecientes a esta serie son los siguientes:

- ▶ ZSM-5-(105), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(106), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Ludox gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(107), Zeolita ZSM-5, fuente de silicio TEOS gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.

Para estas síntesis, se partió de una composición de gel similar a la usada para los sólidos MCM-41, a fin de observar si es posible la síntesis de ZSM-5. Este gel se caracteriza por una mayor relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$ ; es decir un gel más básico y diluido. En la siguiente figura se resumen los patrones de difracción obtenidos para este conjunto de sólidos sintetizados.



**Figura 22. Difractogramas de Rayos X para los sólidos serie B. (A) sólido ZSM-5-(105). Gomasil, (B) sólido ZSM-5-(106). Ludox, (C) sólido ZSM-5-(107). TEOS.**

En el patrón de difracción de rayos X presentado en la figura 22 correspondiente al sólido ZSM-5-(105) sintetizado con gomasil, se muestran las líneas características de la fase Mordenita. Esto debido a que el gel utilizado es más básico. Hecho que es similar a lo reportado por *Y. CHENG y col [8]*, quienes establecen que existe una relación directa entre la fase a obtener y el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  del gel. La formación de zeolita Mordenita es evidente cuando se aumenta la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  en el gel de

síntesis. En la figura 22 B se muestra un DRX característico de un sólido amorfo con una formación incipiente de la zeolita ZSM-5 (Muestra ZSM-5-(106). Ludox).

En la figura 22 se muestra el difractograma para el sólido ZSM-5-(107), el cual es típico de zeolitas ZSM-5. El mismo no presenta contaminación con ningún otro tipo de fase, la fuente de silicio empleada para la obtención de este sólido fue TEOS, utilizada también por *C. Ortiz [14]* en la obtención de materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41. Además esta zeolita se sintetizó con las concentraciones de gel requeridas para los sólidos mesoporosos MCM-41. Lo cual es importante para este trabajo, ya que comienza a mostrarse evidencia de una fuente de silicio efectiva para la obtención de las respectivas fases puras.

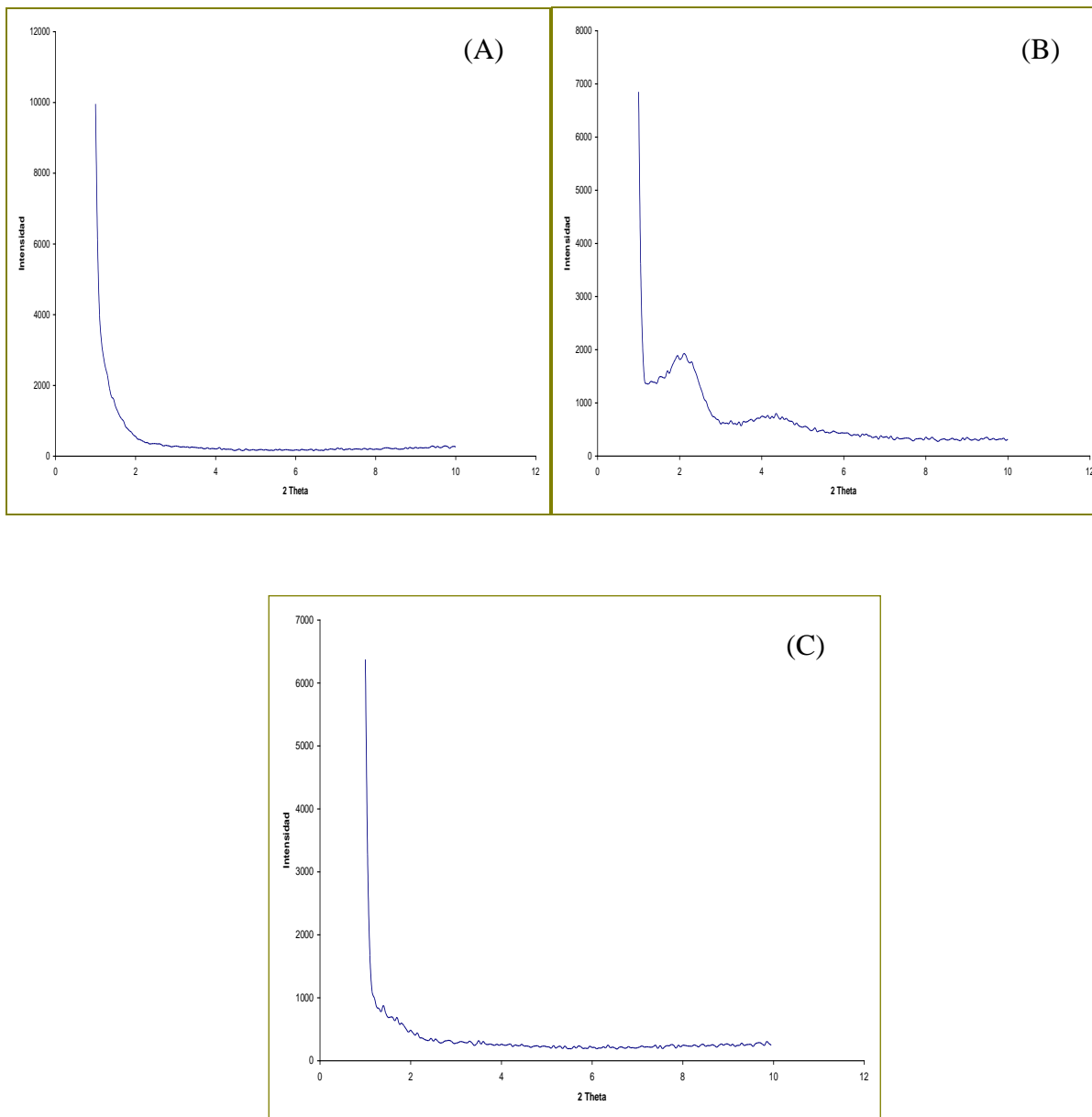
Nuevamente, para esta composición de gel de síntesis se observa un efecto de la fuente de silicio sobre el sólido resultante. En este caso, el TEOS resulta la fuente de silicio más adecuada para la obtención de ZSM-5. Con Gomasil la mezcla de síntesis evoluciona hasta la fase Mordenita, y con el Ludox probablemente se requiera mayor tiempo de cristalización para obtener la fase ZSM-5.

### V.1.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: SÓLIDOS MESOPOROSOS TIPO AI-MCM-41.

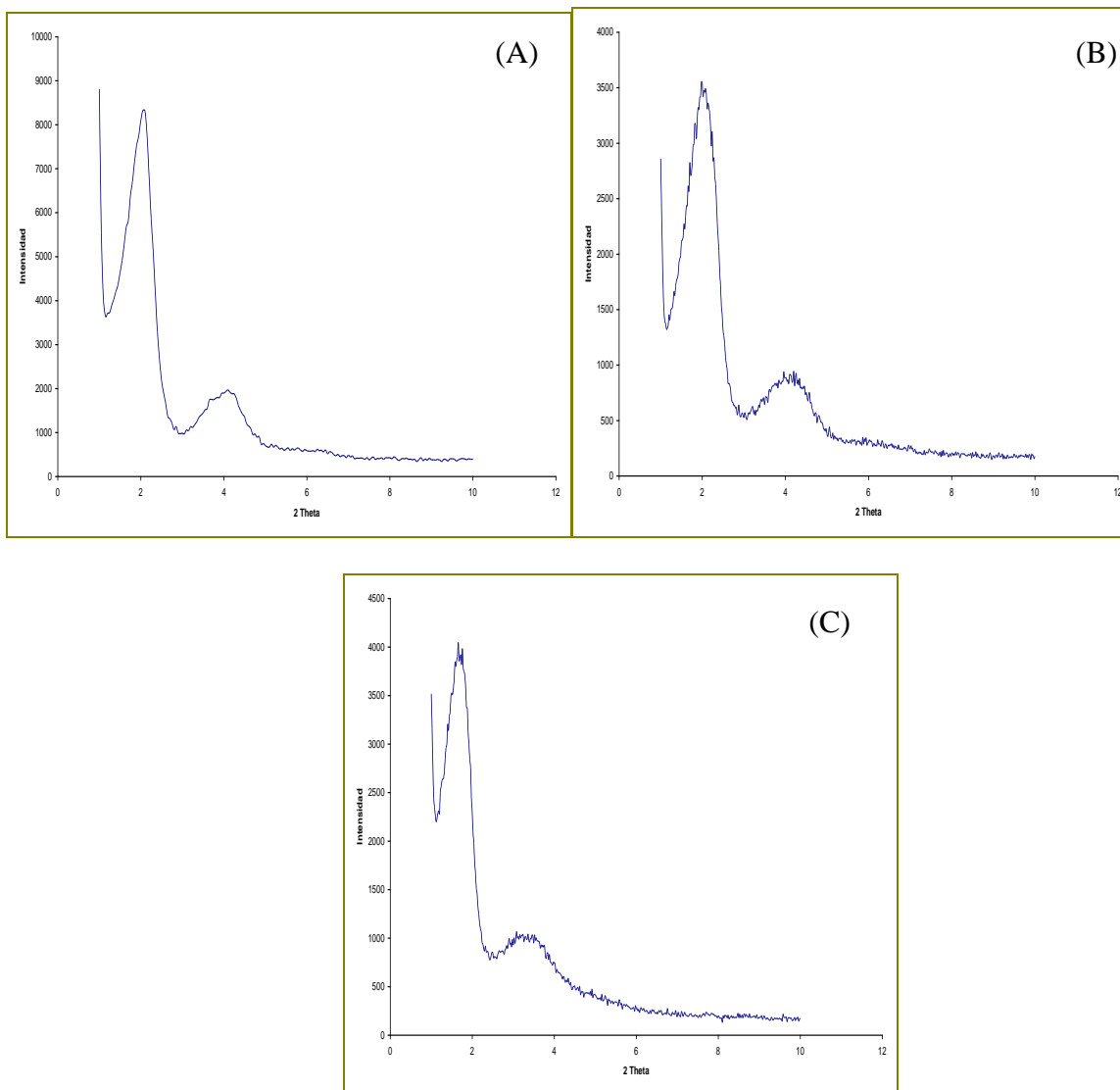
En las siguientes figuras 23 y 24, se muestran los difractogramas para los sólidos AI-MCM-41 obtenidos según la metodología propuesta por *C. Ortiz [14]* corresponde a este grupo los siguientes sólidos sintetizados:

- ▶ AI-MCM-41-(110), fuente de silicio Ludox sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(111), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(113), fuente de silicio Gomasil, sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(112), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(125), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 24 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(124), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 48 horas.

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE



**Figura 23. Difractogramas de Rayos X para los sólidos sintetizados tipo Al-MCM-41 a 90 °C, (A) sólido Al-MCM-41-(110). Ludox, (B) sólido Al-MCM-41-(111). TEOS, (C) DRX para el Sólido Al-MCM-41-(113). Gomasil.**



**Figura 24. Difractogramas de Rayos X para los sólidos sintetizados tipo Al-MCM-41 a 150 °C. (A) Sólido Al-MCM-41-(112). TEOS, (B) Sólido Al-MCM-41-(125). TEOS, (C) Sólido Al-MCM-41-(124).TEOS.**



En la figura 23 se muestra los resultados para los sólidos sintetizados con LUDOX, TEOS y GOMASIL, se muestra evidencia de un ordenamiento hexagonal típico de los materiales tipo MCM-41 para el sólido sintetizado con TEOS (Al-MCM-41-(111)), ya se observan las señales de DRX características ( $2\theta = 1,9$ ;  $2\theta = 4,0$ ;  $2\theta = 4,5$ ) correspondientes a los planos de reflexión (1 0 0; 1 1 0; 2 0 0), hecho que pone en evidencia que las fuentes de silicio LUDOX y GOMASIL no son efectivas en la obtención de materiales MCM-41.

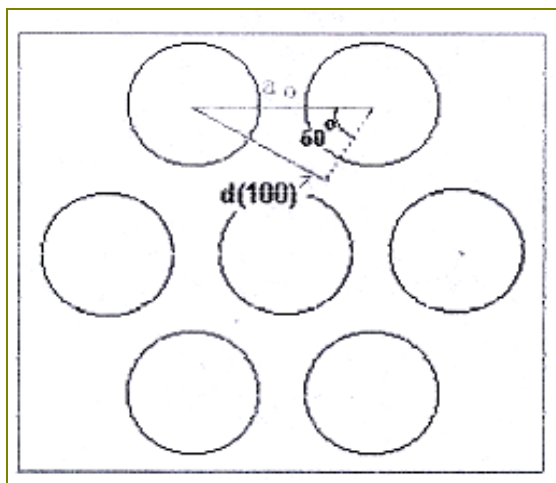
Para los materiales obtenidos a mayor temperatura (figura 24), se puede observar el DRX correspondiente al arreglo hexagonal típico de materiales Al-MCM-41. Comparando entre ellas observamos que con aumento de temperatura se mejora el patrón de difracción de estos materiales, obteniéndose picos principales mejor definidos como consecuencia de la disposición más regular de los poros. Al comparar los sólidos Al-MCM-41-(124) y Al-MCM-41-(125), se observa que un aumento en el tiempo de cristalización mejora el ordenamiento del sólido ya que las reflexiones correspondientes aparecen a ángulos un poco más bajos indicando un espaciado mayor y por ende mayor distancia interplanar. Lo cual puede ser explicado mediante la figura 25, donde se muestra la geometría del arreglo hexagonal. Se puede inferir que al aumentar el parámetro  $a_0$  tiende a aumentar  $d_{(100)}$  obteniéndose entonces poros más separados en el sólido.

En la tabla 9 se muestran los valores de parámetro de celda calculados asumiendo ordenamiento hexagonal de los sólidos, mediante las ecuaciones (1) y (2), y a partir del primer pico de difracción

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Según los resultados mostrados en la tabla 9, podemos refrendar lo discutido en el párrafo anterior ya que si observamos los valores calculados para Al-MCM-41-(124), son superiores el parámetro de celda ( $a_0$ ) y la distancia interplanar ( $d_{(100)}$ ) con respecto a lo reportado por *J.S. Beck y col [25]* ( $a_0$ ) = 4,5 nm y ( $d_{(100)}$ ) = 4 nm. Mientras que los otros sólidos reportados en esta tabla presentan parámetros como ( $a_0$ ) y ( $d_{(100)}$ ) muy similares a lo reportado en la bibliografía. Con lo que podemos decir que el sólido sintetizado a mayor temperatura y tiempo de cristalización pudiera ser más estable a los tratamientos térmicos e hidrotérmicos.



**Figura 25. Geometría para un arreglo de poros hexagonal**

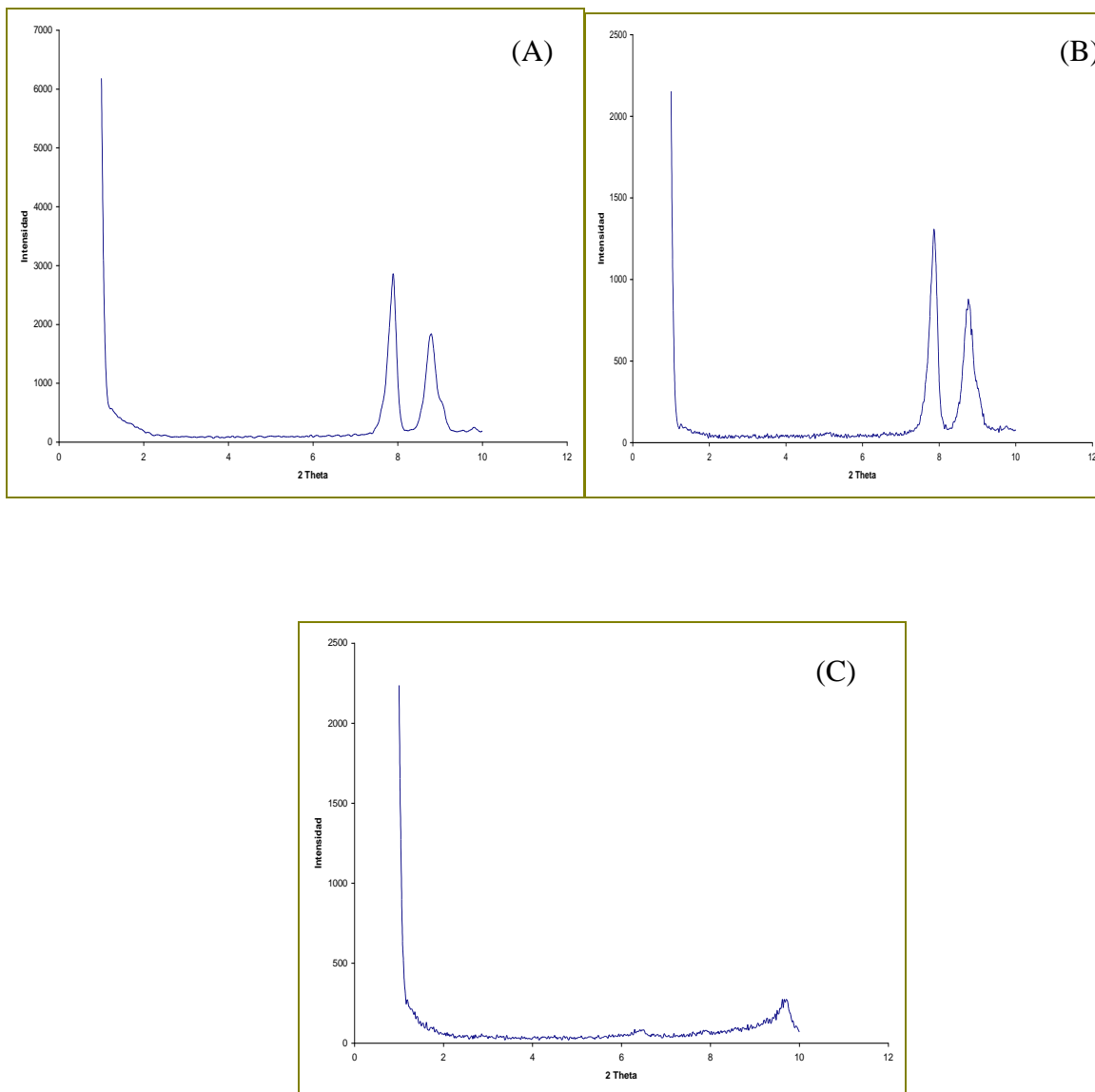
**Tabla 9. Distancia interplanar (d) y parámetro de celda ( $a_0$ ) de los sólidos Al-MCM-41 preparados.**

Sólido	$\theta_{(100)}$	$d_{(100)}$ (nm)	$a_0$ (nm)
Al-MCM-41-(111)	1,05	4,2	4,9
Al-MCM-41-(112)	1,05	4,2	4,9
Al-MCM-41-(125)	1,03	4,3	5,0
Al-MCM-41-(124)	0,83	5,3	6,1

#### V.1.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo ZSM-5).

En la figura 26, se muestran los DRX a ángulos  $^{\circ}2\theta$  entre 2 y 10, para los materiales combinados (micro-mesoporosos) obtenidos siguiendo la metodología propuesta por *Marli Lanson Goncalves* [22], con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura ZSM-5, los sólidos así obtenidos son los siguientes:

- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Mesoporosa ZSM-5, Fuente de silicio Ludox, sintetizado a 190  $^{\circ}$ C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-114. Mesoporosa ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil, sintetizado a 190  $^{\circ}$ C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 190  $^{\circ}$ C durante 24 horas.



**Figura 26** Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5, ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-114. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. TEOS

En la figura 26 se presentan los patrones de DRX a ángulos bajos para los sólidos sintetizados, estos fueron tomados en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones que para la fase pura Al-MCM-41, cabe destacar que no se observan las reflexiones características de materiales ordenados hexagonalmente ( $2\theta = 1,9$ ;  $2\theta = 4,0$ ;  $2\theta = 4,5$ ) como los ya mencionados, los picos que se obtienen en la figuras (A) y (B) representan los dos picos principales de la fase ZSM-5, ángulos ( $2\theta = 7,9$  y  $2\theta = 8,8$ ).

En la figura 27 se muestran los DRX para las mismas muestras anteriores pero esta vez tomados a ángulos entre  $4$  y  $40^\circ 2\theta$

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

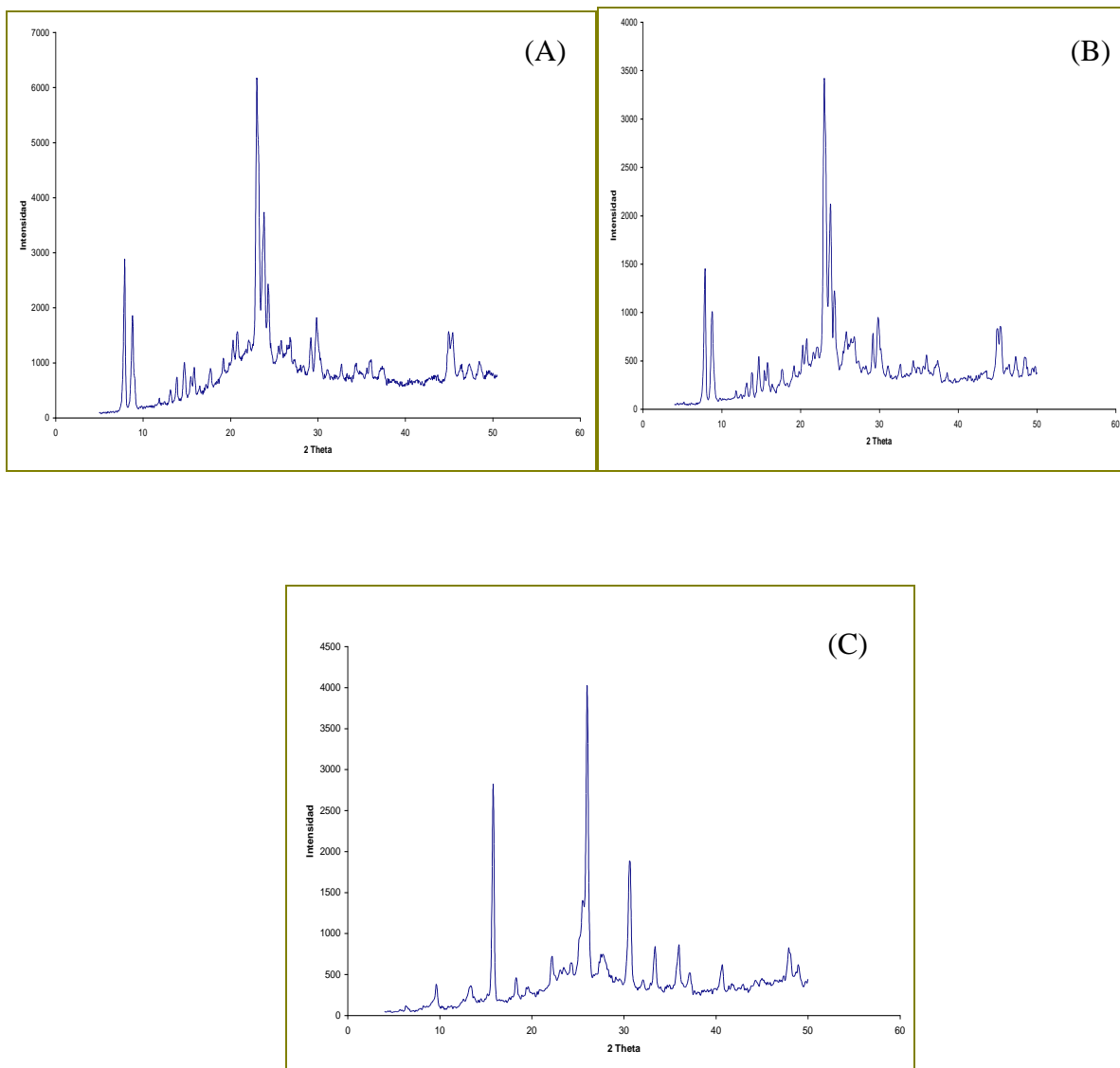


Figura 27 Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5, ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-114. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. TEOS

De la figura anterior se puede decir que las fuentes de silicio Ludox y Gomasil son efectivas en la obtención de la fase ZSM-5 en los materiales combinados, en estas se observa la pérdida de la línea base (levantamiento central) el cual puede deberse a la presencia de una fase no cristalina.

El material sintetizado con TEOS muestra un difractograma de rayos X característico de una fase densa, puede tratarse de la zeolita ANALCIMA, ya que concuerdan algunos picos de la muestra sintetizada con el DRX reportado en la literatura, *R.V. Ballmoos, H.S. Higgins [26]*.

#### **V.1.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS: X ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo MCM-41).**

En la figura 28, se muestran los DRX a ángulos  $^{\circ}2\theta$  entre 2 y 10, para los materiales combinados (micro-mesoporosos) obtenidos siguiendo la metodología propuesta por *Marli Lanson Goncalves [22]*, con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura Al-MCM-41, los sólidos así sintetizados son los siguientes:

- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio Ludox, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-120. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio Gomasil, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio TEOS, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-123. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 190 °C durante 48 horas.

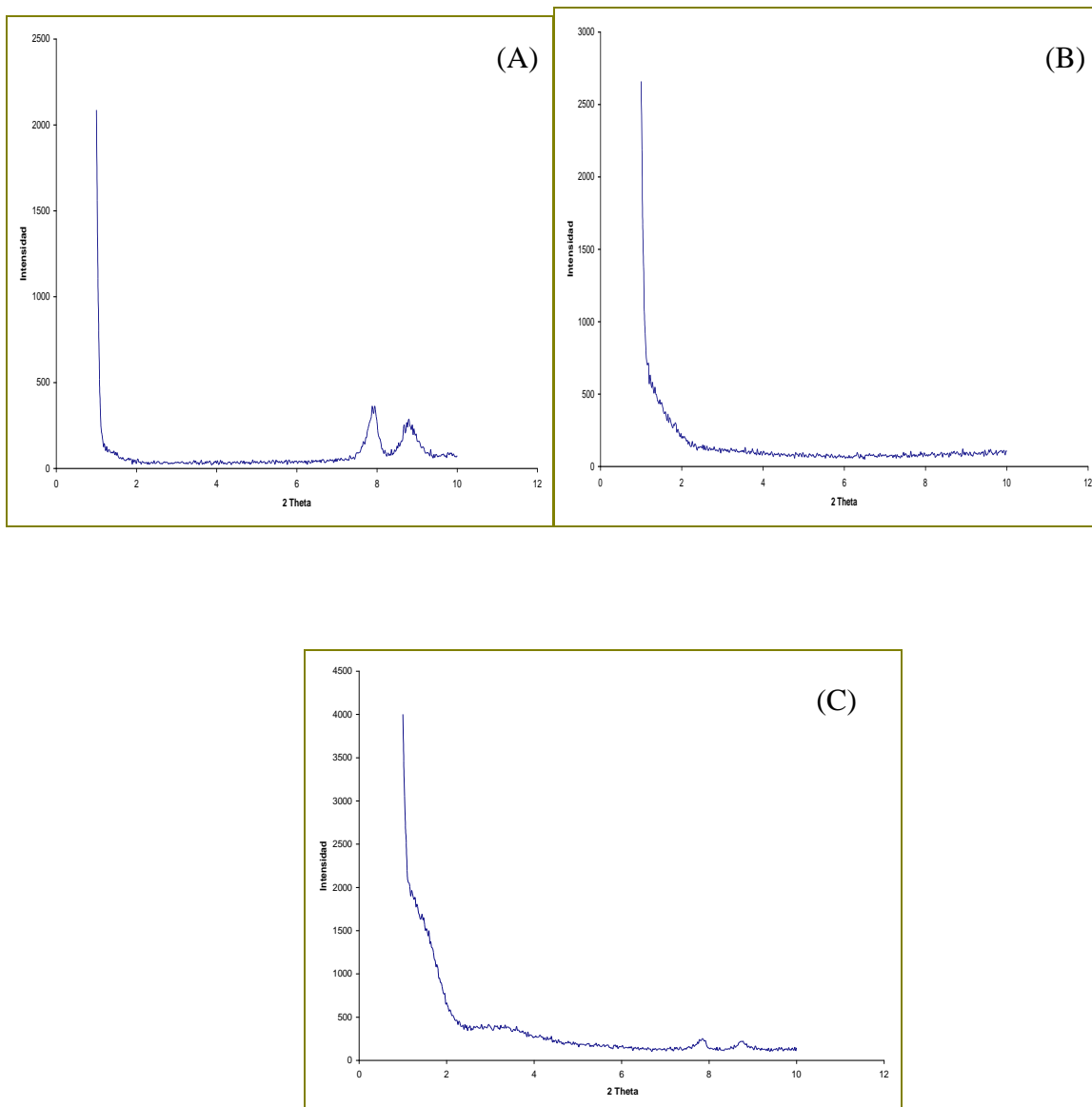


Figura 28 Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Ludox, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-120. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. TEOS



En la figura 28, no se observan los patrones de difracción de rayos X característicos de materiales tipo Al-MCM-41, esto concuerda con los resultados para las fases puras estudiadas con las fuentes de silicio Ludox y Gomasil, lo obtenido para el sólido sintetizado con TEOS no es lo esperado, ya que según lo estudiado anteriormente para la fase pura Al-MCM-41-(125) se obtuvo un sólido con un DRX típico de Al-MCM-41 (figura 24), por tanto la presencia de mesoporos ordenados en la estructura de los materiales combinados no puede ser demostrado mediante la técnica de difracción de rayos X.

En la figura 29 se muestran los DRX para las muestras anteriores tomados a ángulos altos, entre 4 y 40 °2 $\theta$ .

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

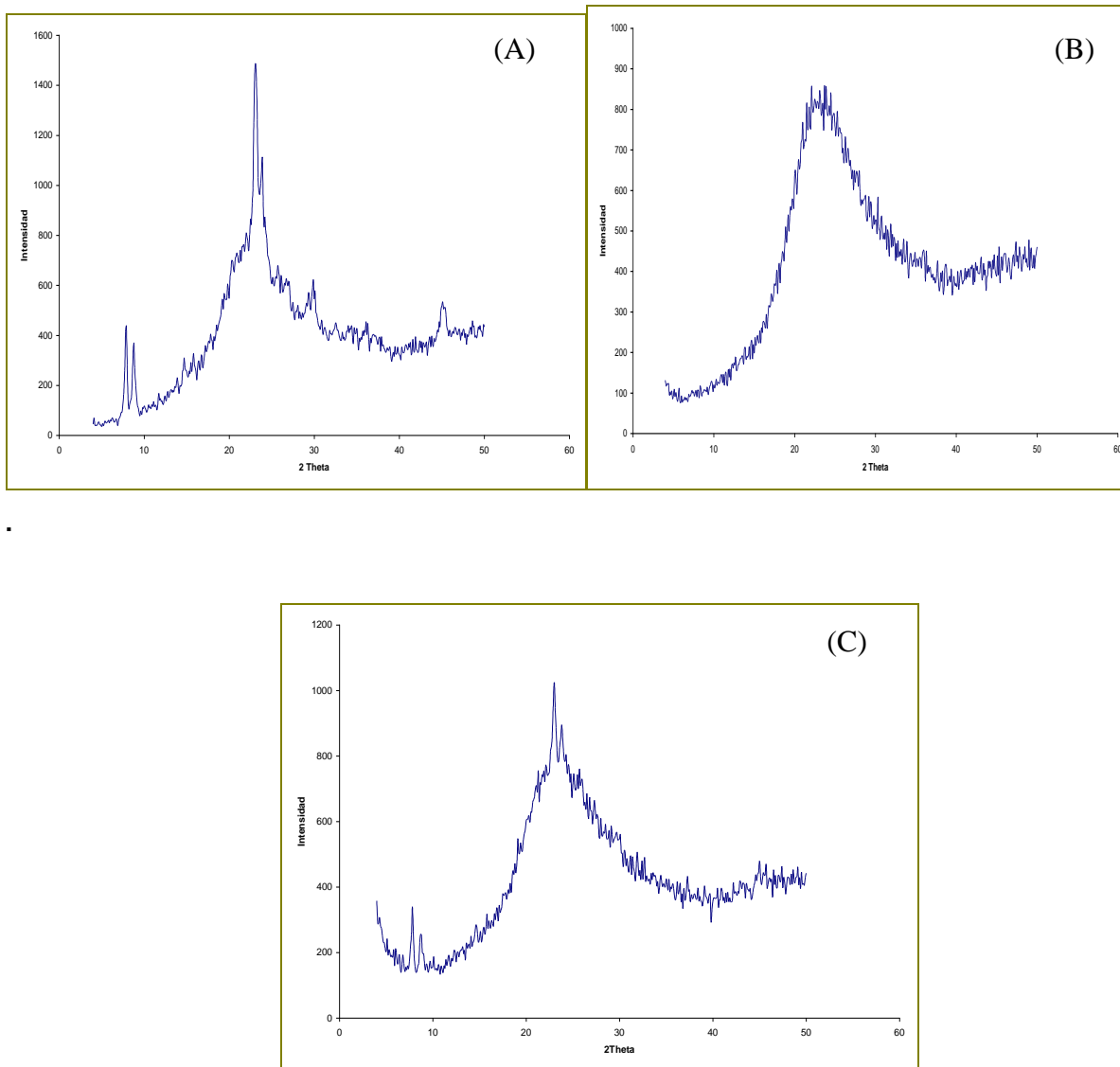
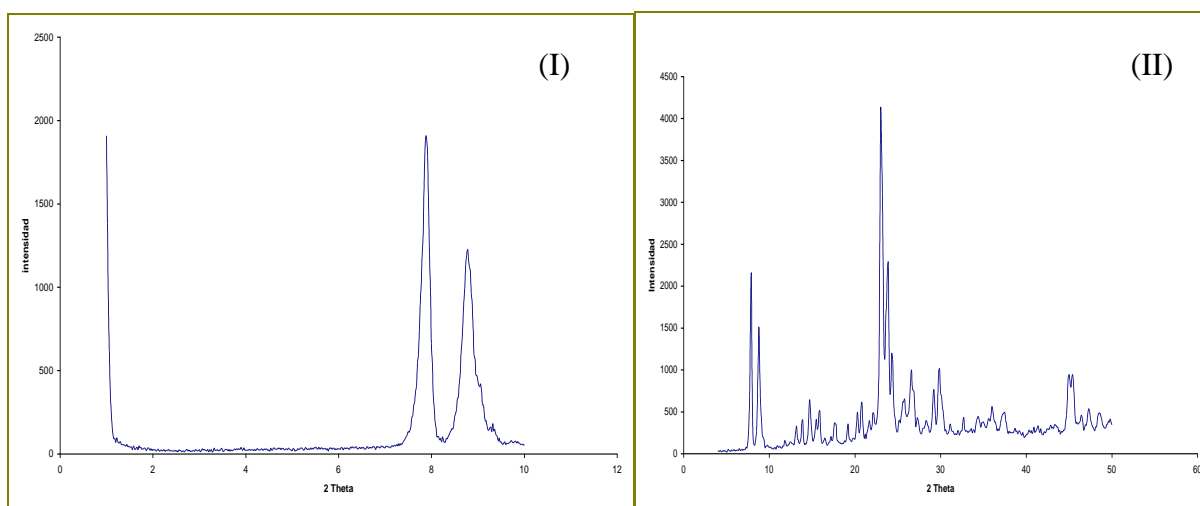


Figura 29 Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Ludox , (B) DRX para el sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-120. Gomasil, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. TEOS

En la Figura 29 se observan las líneas características de zeolitas tipo ZSM-5, pero los DRX implican la presencia de un sólido amorfo (muestras sintetizadas con Ludox y TEOS), para la muestra (ZSM-5/Al-MCM-41)-120 el DRX no muestra evidencia alguna de la fase ZSM-5, sugiere la presencia de un sólido totalmente amorfo, se cree que lo observado para el sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 se pueda atribuir a la falta de tiempo de cristalización para favorecer la formación de la zeolita ZSM-5. Por tal motivo se decidió realizar nuevamente la síntesis del sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 pero con 48 horas de cristalización.



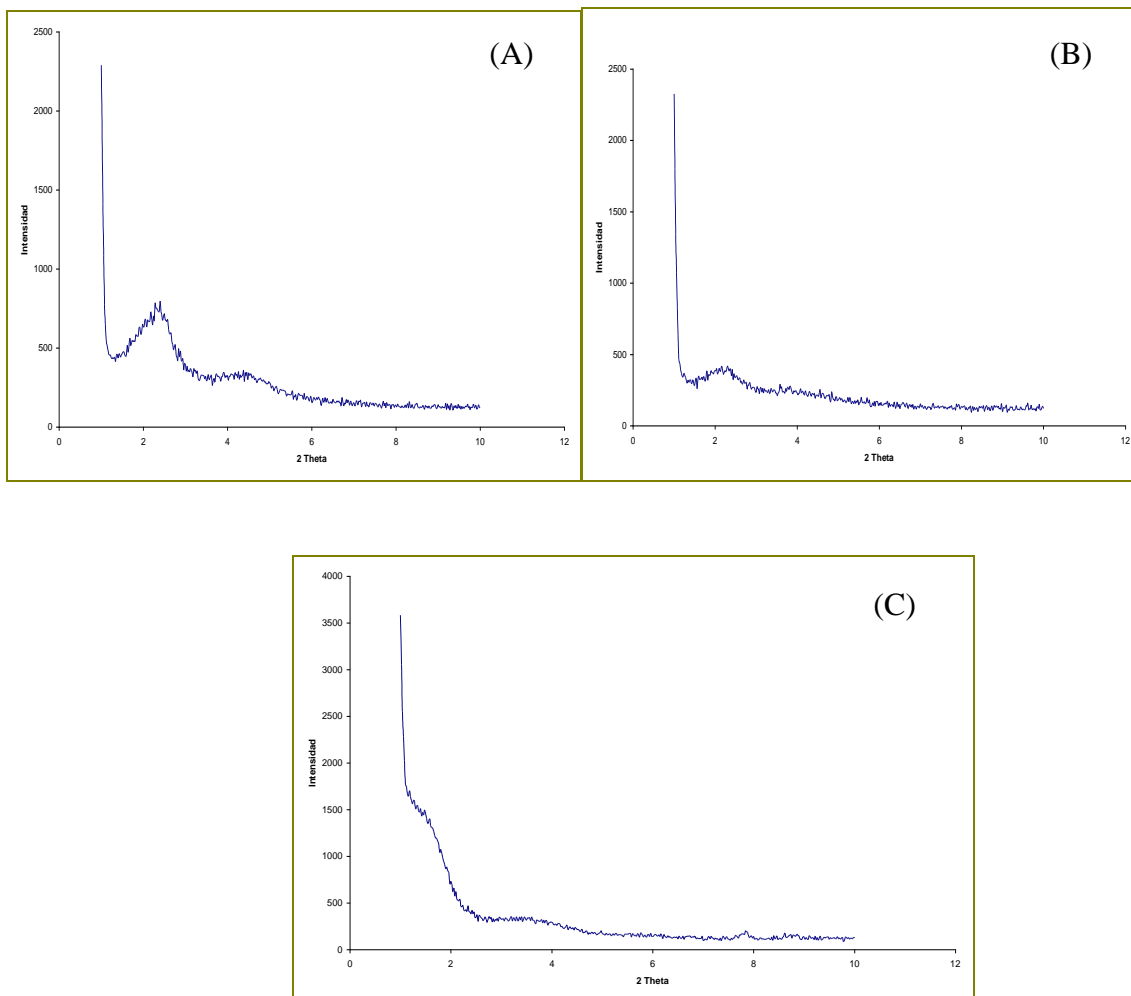
**Figura 30 Difractogramas de Rayos X para el sólido combinado (ZSM-5/Al-MCM-41)-123, gel tipo MCM-41, (I) ángulos bajos, (II) ángulos altos.**

En la figura 30 se muestra el patrón de difracción para el sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-123 (sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 pero con 48 horas de cristalización) a ángulos bajos y ángulos altos respectivamente, en la figura a ángulos bajos no se muestra la presencia de una fase hexagonal, por lo que no se puede decir que un aumento en el tiempo de cristalización ayuda a la formación de mesoporos ordenados, lo contrario es observado a ángulos altos, ya que comparando con la figura 29, se muestra que un aumento en el tiempo de cristalización ayuda a la formación de la fase ZSM-5 en este sólido combinado.

#### **V.1.1.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X: ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo MCM-41 a distintas temperaturas).**

En la figura 31, se muestran los DRX a ángulos  $^{\circ}2\theta$  entre 2 y 10, para los materiales combinados (micro-mesoporosos) obtenidos siguiendo la metodología propuesta por *Marli Lansoní Gonçalves [22]*, con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura Al-MCM-41, con un periodo de envejecimiento a temperatura ambiente por 24 horas, correspondiente a los siguientes sólidos:

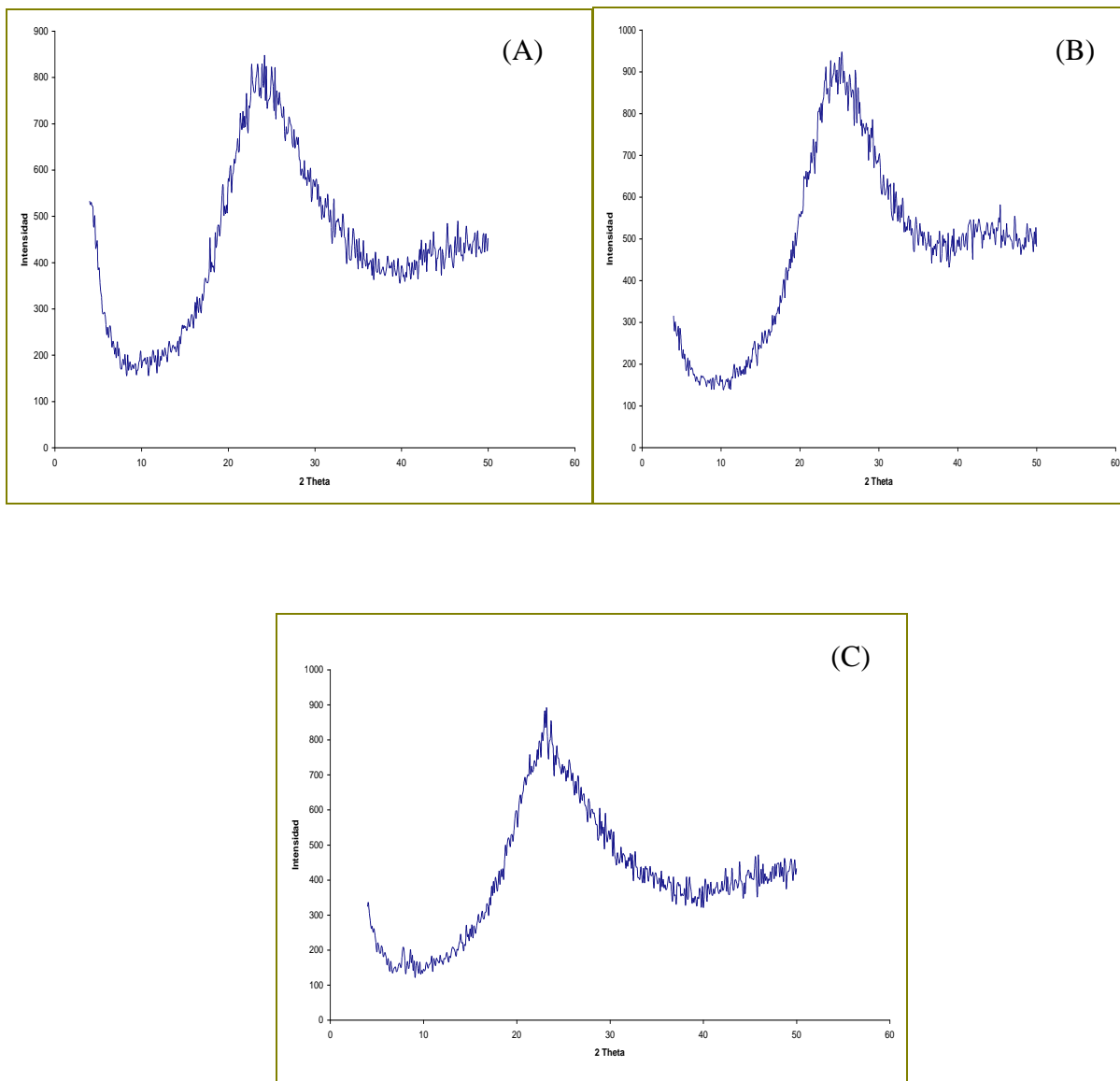
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-116. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Envejecido.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Envejecido.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a  $190^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Envejecido.



**Figura 31** Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, a distintas temperaturas ángulos bajos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-116. TEOS. 90 °C 24h, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. TEOS. 150° 24h, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. TEOS. 190° 24h.

Al observar la figura anterior nos percatamos de que un aumento de la temperatura de síntesis tiende a disminuir el ordenamiento hexagonal de los poros ya que se muestra para el sólido sintetizado a 90°C el pico principal de baja intensidad correspondiente a la fase MCM-41, el cual disminuye en intensidad a 150°C, y se distorsiona completamente a 190°C.

En la figura 32 se muestran los DRX para las muestras anteriores tomados a ángulos altos, entre 4 y 40 °2θ.



**Figura 32** Difractogramas de Rayos X para los sólidos combinados, gel tipo MCM-41, a distintas temperaturas ángulos altos. (A) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)—116. TEOS. TEOS 150°C 24 h, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. 90°C 24h, (C) sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. TEOS 190°C 24h.

En la figura 32 no se observa la presencia de los picos característicos de la fase ZSM-5, se muestran los DRX para sólidos totalmente amorfos. Al comparar las figuras 29 (c) y 32 (c) es notable que el envejecimiento del gel de síntesis no ayuda a la obtención del material cristalino tipo ZSM-5

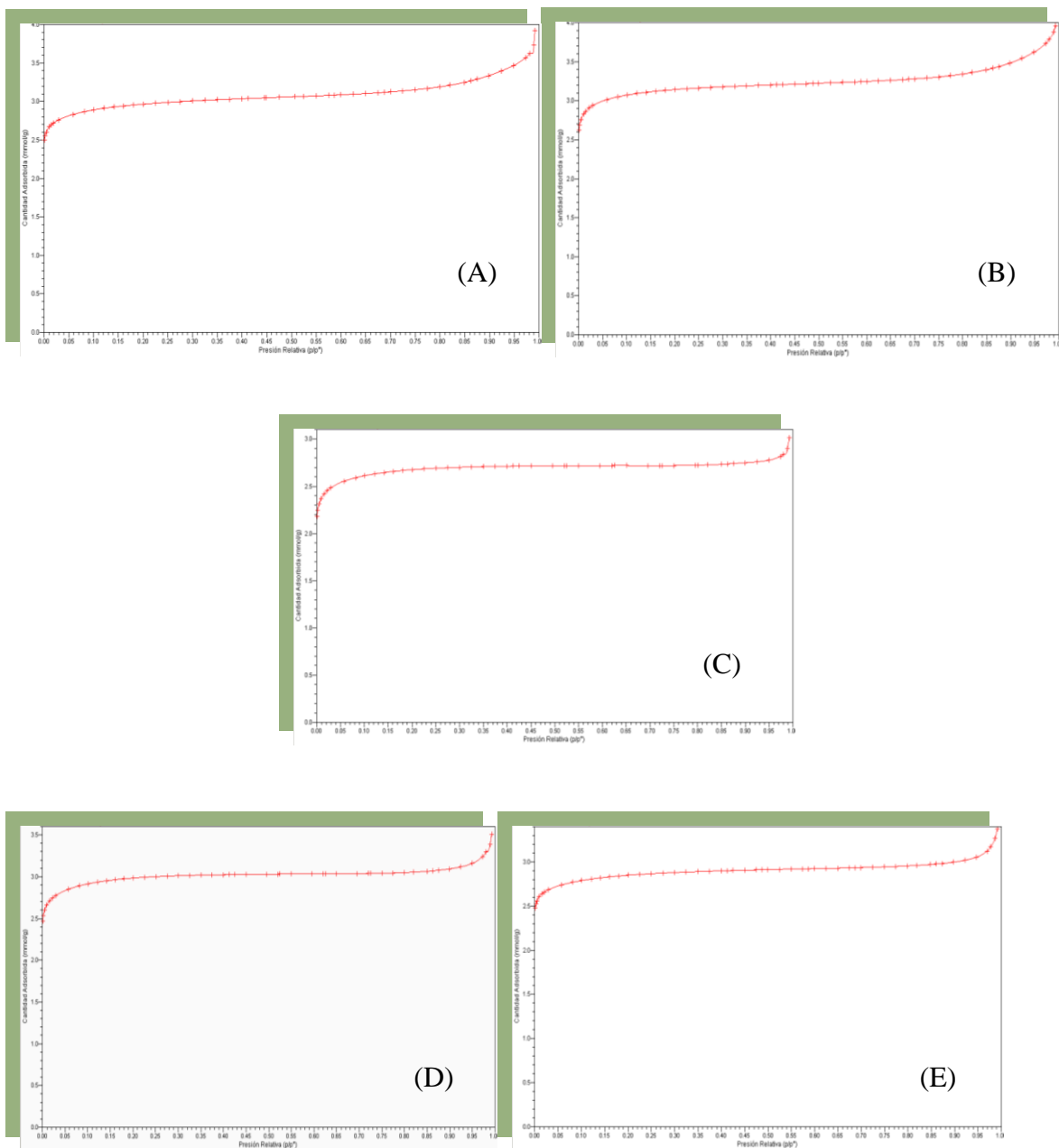
### **V.1.2 DETERMINACION DE ÁREA ESPECÍFICA: ZEOLITAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel ZSM-5)**

En la figura 33 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los sólidos pertenecientes a este grupo los cuales son:

- ▶ ZSM-5-(100), Zeolita ZSM-5 + cuarzo, Fuente de silicio Gomasil, sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(101), Zeolita ZSM-5 + cuarzo, Fuente de silicio Gomasil, con envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(102), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Ludox, sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(103), Zeolita ZSM-5 + otra fase, Fuente de silicio Ludox, con envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(104), Zeolita ZSM-5 + cuarzo, Fuente de silicio Teos, sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.



## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE



**Figura 33** Isothermas de Adsorción de N<sub>2</sub> para los sólidos serie A. (A) ZSM-5-(100), (B) ZSM-5-(101), (C) ZSM-5-(102), (D) ZSM-5-(103), (E) ZSM-5-(104).

**Tabla 10. Propiedades Texturales de las Zeolitas sintetizadas bajo condiciones de gel ZSM-5.**

Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)
ZSM-5-(100)	202
ZSM-5-(101)	213
ZSM-5-(102)	181
ZSM-5-(103)	202
ZSM-5-(104)	193

En la figura 33 se muestran las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> donde se observa un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas, mostrando un aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de las isotermas y posteriormente un alto rango de presiones relativas donde no se produce adsorción características de sistemas tipo I, materiales microporosos según lo establecido por la IUPAC, *S.J. Gregg y col [27]*, al observar los resultados de la tabla 10 nos percatamos que los sólidos sintetizados bajo condiciones de envejecimiento poseen valores de áreas del mismo orden de magnitud a las obtenidas sin envejecimiento, estos resultados son menores a lo esperados para la síntesis de zeolitas ZSM-5 sin agente orgánico según lo reportado por *S.D. Kim y col [28]*, quienes reportan la obtención de estos materiales con áreas de alrededor de los 350 m<sup>2</sup>/g.

Hay que destacar que los resultados de la técnica de adsorción de N<sub>2</sub> indican sólidos totalmente microporosos al igual como lo reportan lo DRX ya estudiados.

### V.1.2.1 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA: ZEOLITAS ZSM-5 SERIE B (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41).

En la figura 34 se muestran las isothermas obtenidas para este grupo de sólidos los cuales son:

- ▶ ZSM-5-(105), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(106), Zeolita ZSM-5, Fuente de silicio Ludox gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.
- ▶ ZSM-5-(107), Zeolita ZSM-5, fuente de silicio TEOS gel MCM sin envejecimiento a 190 °C po 24 horas.

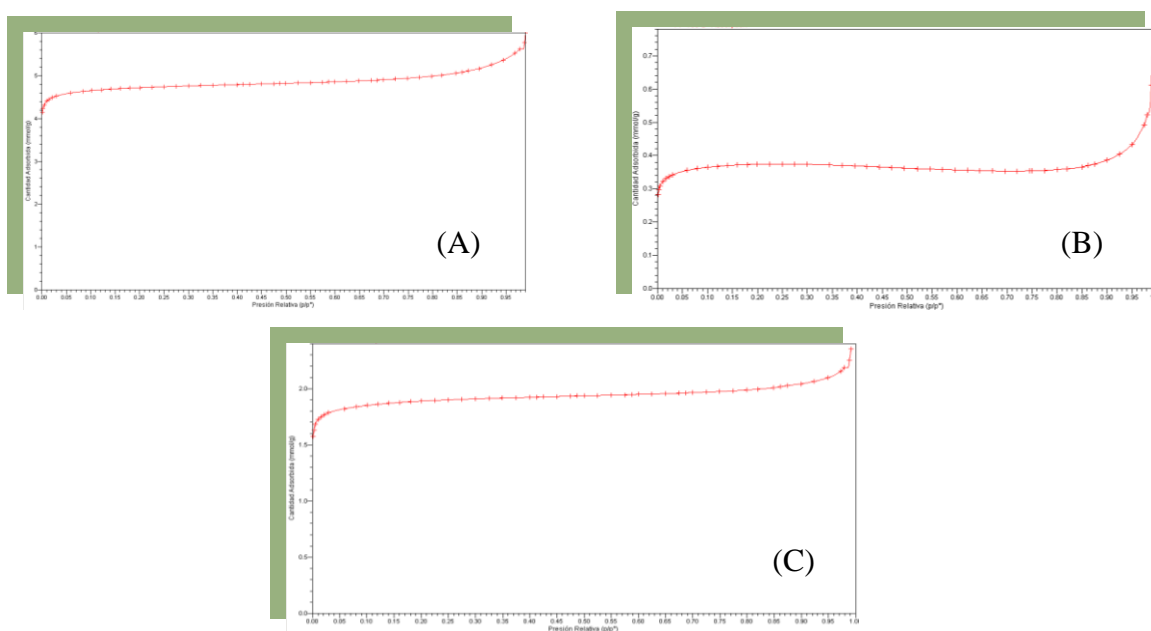


Figura 34 Isothermas de Adsorción de N<sub>2</sub> para los sólidos serie B. (A) ZSM-5-(105), (B) ZSM-5-(106), (C) ZSM-5-(107).

**Tabla 11. Propiedades Texturales Zeolitas serie B (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41).**

Sólido	Fase obtenida según DRX	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)
ZSM-5-(105)	Mordenita	318
ZSM-5-(106)	Formación incipiente ZSM-5	157
ZSM-5-(107)	ZSM-5	128

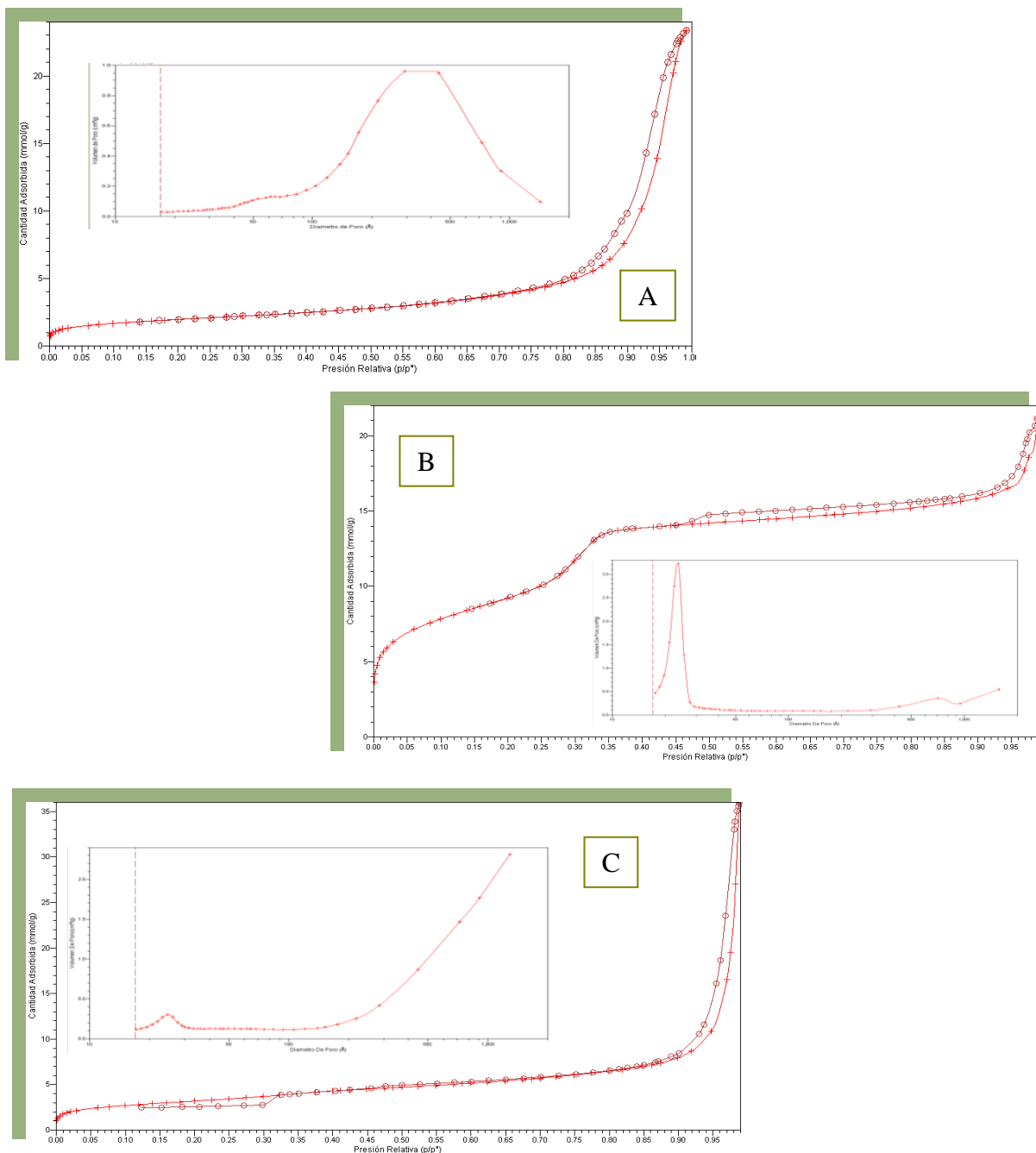
En la figura 34, para los sólidos ZSM-5-(105), ZSM-5-(106) y ZSM-5-(107) observamos la isoterma típica para materiales microporosos, que según la clasificación IUPAC son tipo I *S.J. Gregg y col [27]*, se caracterizan por un alto grado de adsorción a presiones relativas bajas y una región donde no ocurre adsorción, estas isotermas son similares a las obtenidas en la parte anterior, al comparar las dos series donde se varió las relaciones molares entre una y otra, y comprando los resultados reportados en las tablas 10 y 11 observamos que el sólido sintetizado con Gomasil como fuente de silicio bajo condiciones de gel básico supera en valores de área específica al obtenido bajo las condiciones de gel en la serie A, sólido ZSM-5-(100).

### V.1.2.2 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA MESOPOROSOS AI-MCM-41.

En la figura 35 y 36, se muestran las isotermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro obtenidas para el conjunto de sólidos mesoporosos sintetizados, los cuales son:

- ▶ AI-MCM-41-(110), fuente de silicio Ludox sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(111), fuente de silicio TEOS sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(113), fuente de silicio Gomasil, sintetizado a 90 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(112), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 12 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(125), fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 24 horas.
- ▶ AI-MCM-41-(124), fuente de silicio Teos, sintetizado a 150 °C durante 48 horas.

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE



**Figura 35** Isothermas de Adsorción Desorción de N<sub>2</sub> y distribución porosa para los sólidos Al-MCM-41, 90°C. (A) sólido Al-MCM-41-(110), (B) sólido Al-MCM-41-(111), (C) Al-MCM-41-(113)

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

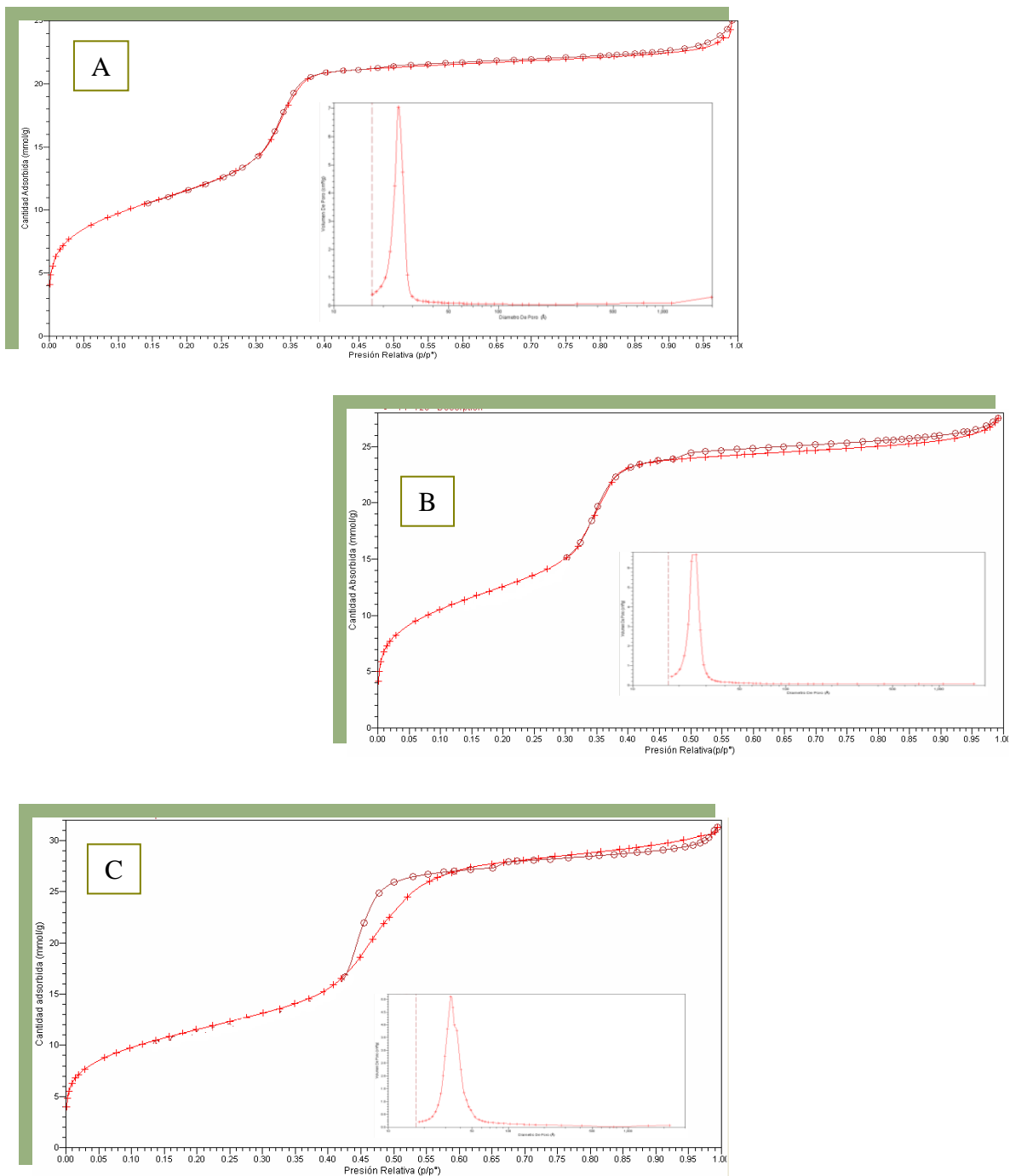


Figura 36 Isothermas de Adsorción de Desorción  $N_2$  para los sólidos Al-MCM-41,  $150^\circ C$ . (A) Al-MCM-41-(112), (B) Al-MCM-41-(125), (C) Al-MCM-41-(124).

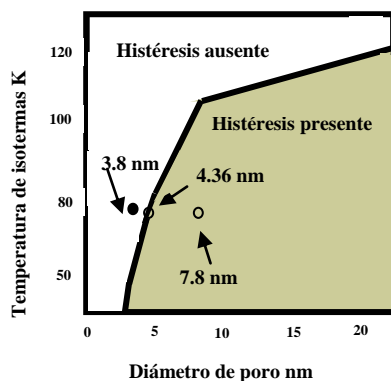
Tabla 12. Propiedades Texturales Sólidos Mesoporos tipo Al-MCM-41

Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Área de Microporo t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Volúmen total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (BJH) (nm)	a <sub>0</sub> (nm)	Espesor de pared E <sub>p</sub> (nm)
(Al-MCM-41)-110	155	12,44	0,810	21		
(Al-MCM-41)-111	812	12,36	0,733	4	4,85	1,05
(Al-MCM-41)-112	999	14,90	0,866	3	4,85	1,97
(Al-MCM-41)-113	258	9,23	1,245	22		
(Al-MCM-41)-124	919	51,03	1,084	4	6,14	2,38
(Al-MCM-41)-125	1059	6,66	0,955	3	4,94	2,07

En las figuras 35 y 36, para los sólidos Al-MCM-41-(111,112,125,124) presentan isotermas de adsorción-desorción típicas de sólidos mesoporosos tipo Al-MCM-41. Estas corresponden al grupo IV de la clasificación según la IUPAC, puede observarse que presentan un aumento nítido hasta presiones relativas cercanas a 0,35 debido a la adsorción en monocapa en el interior de los poros, posteriormente a presiones relativas intermedias se produce un punto de inflexión indicativo del fenómeno de condensación capilar en mesoporos, cuya posición depende de la distribución de tamaños de poro, lo cual puede corroborarse observando la forma de la curva. Una vez concluida la condensación capilar se observa una zona donde no existe adsorción. Además es interesante señalar que para el sólido Al-MCM-41-(124) se muestra una distribución de poros un poco más ancha y la presencia de histéresis tipo E producida por poros tubulares que poseen contracción del tipo botella de tinta, *S.J. Gregg y col [27]*. En los materiales Al-MCM-41-(111), Al-MCM-41-(112) y Al-MCM-41-(125) se observa poca presencia de histéresis o la no existencia de la misma, esto se puede explicar debido a la presencia mayoritaria de poros de tamaño uniforme, y a través de los resultados del trabajo de *Sonwane y colab [28]*, quienes concluyen que existe un diámetro de poro por



debajo del cual a una temperatura dada no hay presencia de histéresis, lo cual puede ser evidenciado en a siguiente figura.



**Figura 37. Modelaje computacional obtenido por isotermas de adsorción de nitrógeno a diferentes temperaturas. Sonwane y colab [27]**

Los sólidos Al-MCM-41-(110) y Al-MCM-41-(113) no muestran el patrón de DRX típico de la estructura MCM-41. Esto explica los valores bajos de áreas y altos valores de diámetro de poros reportados en la tabla 12. Las isotermas de adsorción de  $N_2$  mostradas para estos materiales no pertenecen a la clasificación según la IUPAC, estas se caracterizan por poseer poca adsorción a presiones relativas bajas, y una región a presiones relativas cercanas a uno donde existe un aumento brusco de la cantidad de gas adsorbido. Resultado que coincide según lo obtenido por *A.E. Ahmed, F. Adam [30]*, quienes obtuvieron sílices amorfas con este tipo de isotermas.

En la figura 35 para el sólido Al-MCM-41-(113), el camino de desorción muestra un comportamiento atípico a presiones relativas menores a 0,3, que ocurre cuando existe una caída brusca en el cierre de la desorción, esto explica la presencia de un pico poco definido en la distribución de tamaño de poro de alrededor de 2,5 nm.

### **V.1.2.3 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA: ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo ZSM-5).**

En la figura 38 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro para los materiales (micro-mesoporosos) sintetizados, con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura ZSM-5, los sólidos pertenecientes a este grupo son lo siguientes:

- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-109. Mesoporosa ZSM-5, Fuente de silicio Ludox, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-114. Mesoporosa ZSM-5, Fuente de silicio Gomasil, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-118. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

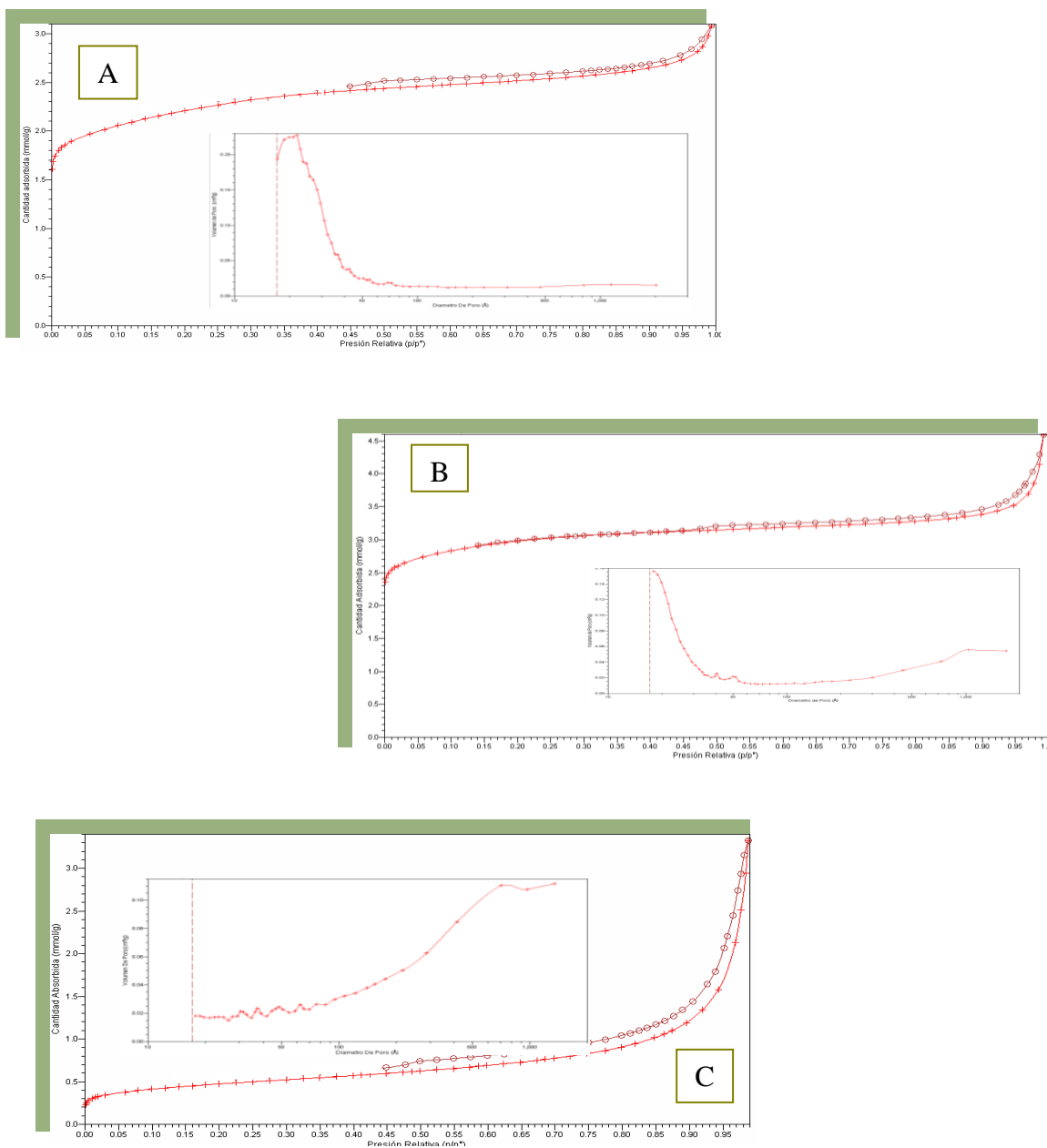


Figura 38 Isotherma de Adsorción Desorción de N<sub>2</sub> para los sólidos combinados, gel tipo ZSM-5. (A) (ZSM-5/Al-MCM41)-109, (B) sólido (ZSM-5/Al-MCM41)-114, (C) (ZSM-5/Al-MCM41)-118

**Tabla 13. Propiedades Texturales Zeolitas Mesoporosas ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo ZSM-5).**

Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	área de Microporo t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Volúmen total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volúmen de Microporo t-plot (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (BJH) (nm)
(ZSM-5/Al-MCM-41)-109	157	85	0,107	0,045	3
(ZSM-5/Al-MCM-41)-114	207	140	0,159	0,074	6
(ZSM-5/Al-MCM-41)-118	36	7	0,115	0,003	17

Al observar la figura 38 para los materiales ZSM-5/Al-MCM41-(109 y 114), observamos la similitud de forma de las isotermas a presiones relativas bajas con las que exhiben los materiales microporosos, a presiones relativas intermedias se observa un cambio de pendiente característico de materiales mesoporosos, es importante señalar que las mismas poseen histéresis, sugiriendo que estas pueden ser clasificadas como isotermas entre tipo I y tipo IV según lo que establece la IUPAC, S.J. Gregg [27], la alta contribución de microporosos reportada en la tabla 13, va de la mano con los DRX obtenidos para estos materiales. Las isotermas muestran mayor adsorción con respecto a las fases ZSM-5, lo cual se debe a que los diámetros de poros son significativamente mayores en los materiales combinados. Esto corresponde a las condiciones de síntesis ya que la zeolita fue sintetizada en un medio netamente inorgánico mientras que en la síntesis del material combinado se utilizó surfactante (CTABr). Se puede decir que para el caso del material combinado el surfactante es el responsable de la obtención de poros de tamaño comparable a la fase mesoporosa pura.

En cambio para el sólido (ZSM-5/Al-MCM41)-118 se tiene una isoterma que no entra en esta clasificación, se puede decir que es una isoterma combinada ya posee una pequeña cantidad de microporos debido a la adsorción a presiones relativas bajas (forma de la curva), además por los valores de área y volumen de microporo reportados en la tabla 12; y una región de mesoporos grandes no uniformes visto en la distribución de tamaño de poro. El DRX de este material corresponde a una fase densa (ANALCIMA).

#### **V.1.2.4 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA: ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel básico, gel Al-MCM-41)**

En la figura 39 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución porosa para los materiales combinados (micro-mesoporosos), con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura Al-MCM-41, correspondiente a los siguientes sólidos:

- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-117. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio Ludox, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-120. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio gomasil, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. Mesoporosa ZSM-5 Fuente de silicio Teos, sintetizado a 190 °C durante 24 horas.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-123. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio Teos, sintetizado a 190 °C durante 48 horas.

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

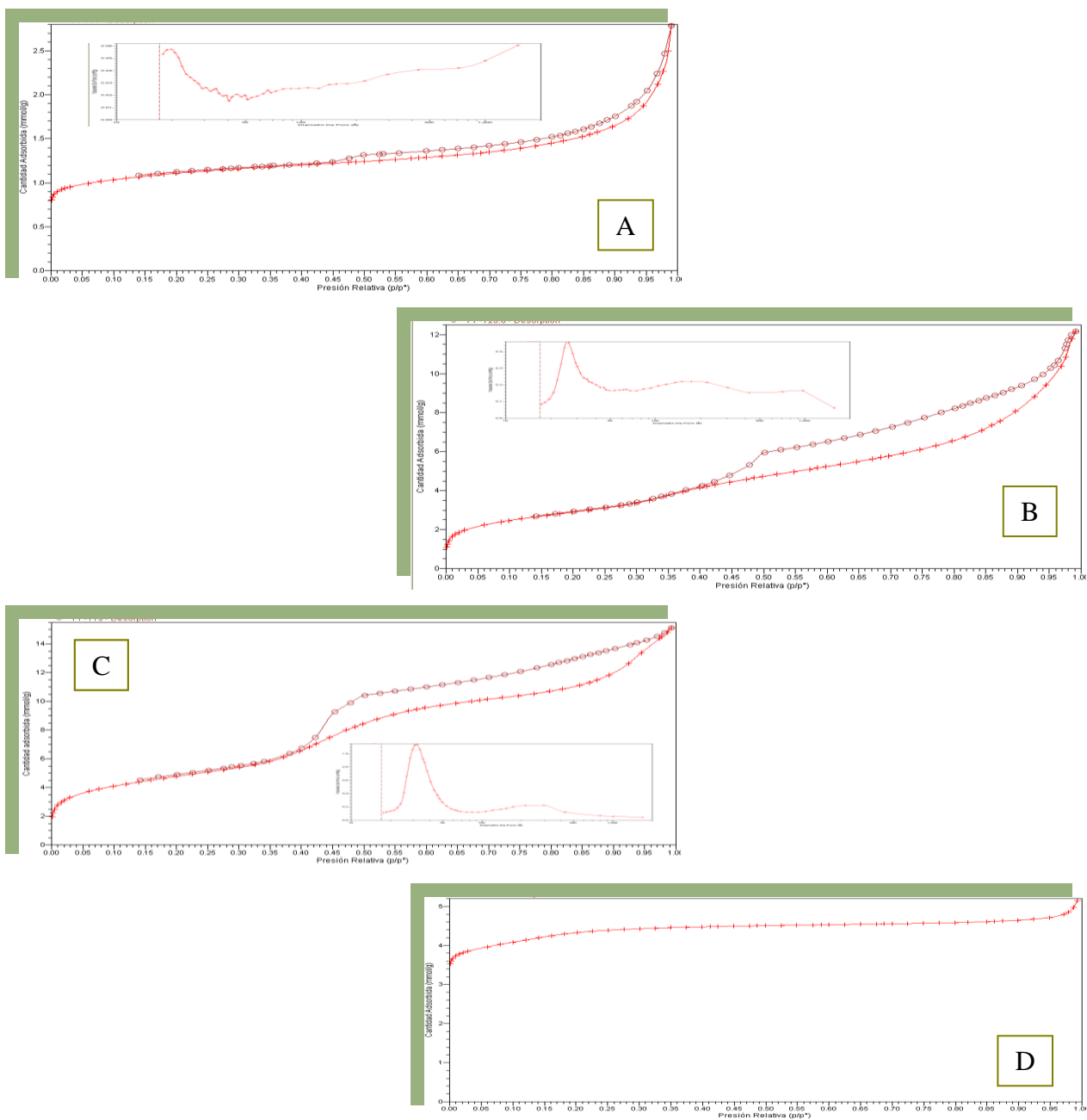


Figura 39. Isotherma de Adsorción Desorción de N<sub>2</sub> para los sólidos combinados, gel tipo Al-MCM-41. (A) (ZSM-5/Al-MCM-41)-117, (B) (ZSM-5/Al-MCM-41)-120, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-119, (D) (ZSM-5/Al-MCM-41)-123.

**Tabla 14. Propiedades Texturales Zeolitas Mesoporosas (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel más básico, gel Al-MCM-41)**

Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Área de Microporo t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Volúmen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volúmen de Microporo t-plot (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (BJH) (nm)
(ZSM-5/Al-MCM-41)-117	78	44	0,096	0,023	9
(ZSM-5/Al-MCM-41)-120	235	8	0,422	0,002	7
(ZSM-5/Al-MCM-41)-119	531	39	0,525	0,018	5
(ZSM-5/Al-MCM-41)-123	299	196	0,179	0,104	---

En la figura 39 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-117, el cual muestra una isoterma que se caracteriza por poseer adsorción a presiones relativas bajas, esto se justifica por los valores de área y volumen de microporo de la tabla 14, a presiones relativas mayores cercanas a uno se observa un aumento brusco en la cantidad de gas adsorbido hecho que se atribuye a la presencia de poros de mayor volumen. Según la tabla 14 este material posee un diámetro de poro mayor que para los otros casos, a esto se le suma el hecho de que la distribución porosa obtenida no es uniforme. Los resultados de adsorción concuerdan con los de DRX, ya que el mismo sugiere que el sólido sintetizado es amorfo.

Los sólidos (ZSM-5/Al-MCM-41)-(120 y 119), muestran isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> las cuales exhiben un comportamiento más parecido a los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, pueden ser clasificadas como una isoterma intermedia entre tipo I y tipo IV, según los resultados de *Marli Lansoni Goncalves [22]*, quien concluye que el aumento en la cantidad de gas adsorbido a presiones relativas bajas es característico de la presencia de una fase cristalina tipo ZSM-5, lo cual se comprueba al observar los

valores de área de microporos reportados en la tabla 14, y la forma de la curva de adsorción a presiones relativas bajas. Se observa un punto de inflexión a presiones cercanas a 0,35 característico de materiales mesoporosos tipo MCM-41, Ambas isotermas muestran una histéresis tipo A características de poros de forma uniforme según *S.J. Gregg [27]*. Estos resultados aunque no concuerdan con los DRX sugieren la presencia de mesoporos no ordenados en la estructura.

En la misma figura observamos la isoterma para el material sintetizado bajo las mismas condiciones de gel que para (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 pero con 24 horas más en el tiempo de cristalización [(ZSM-5/Al-MCM-41)-123]; muestra una isoterma que se puede clasificar como tipo I según la IUPAC, *S.J. Gregg [27]*, la cual es característica de los sólidos microporosos, los valores reportados en la tabla 14 así lo confirman. Este resultado es de esperarse y concuerda con los resultados DRX mostrados en la figura 30 para este material.



#### **V.1.2.5 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA: ZEOLITAS MESOPOROSAS ZSM-5 (Sólidos sintetizados bajo condiciones de gel tipo MCM-41 a distintas temperaturas).**

En la figura 40 se muestran las isotermas de adsorción-desorción para los materiales combinados (micro-mesoporosos) con un gel de síntesis de condiciones similares a la fase pura Al-MCM-41, bajo condiciones de envejecimiento y temperatura, los sólidos: pertenecientes a este grupo son los siguientes:

- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-116. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 90 °C durante 24 horas. Envejecido.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-115. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 150 °C durante 24 horas. Envejecido.
- ▶ (ZSM-5/Al-MCM-41)-122. Mesoporosa ZSM-5 fuente de silicio TEOS, sintetizado a 190 °C durante 24 horas. Envejecido.

## SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

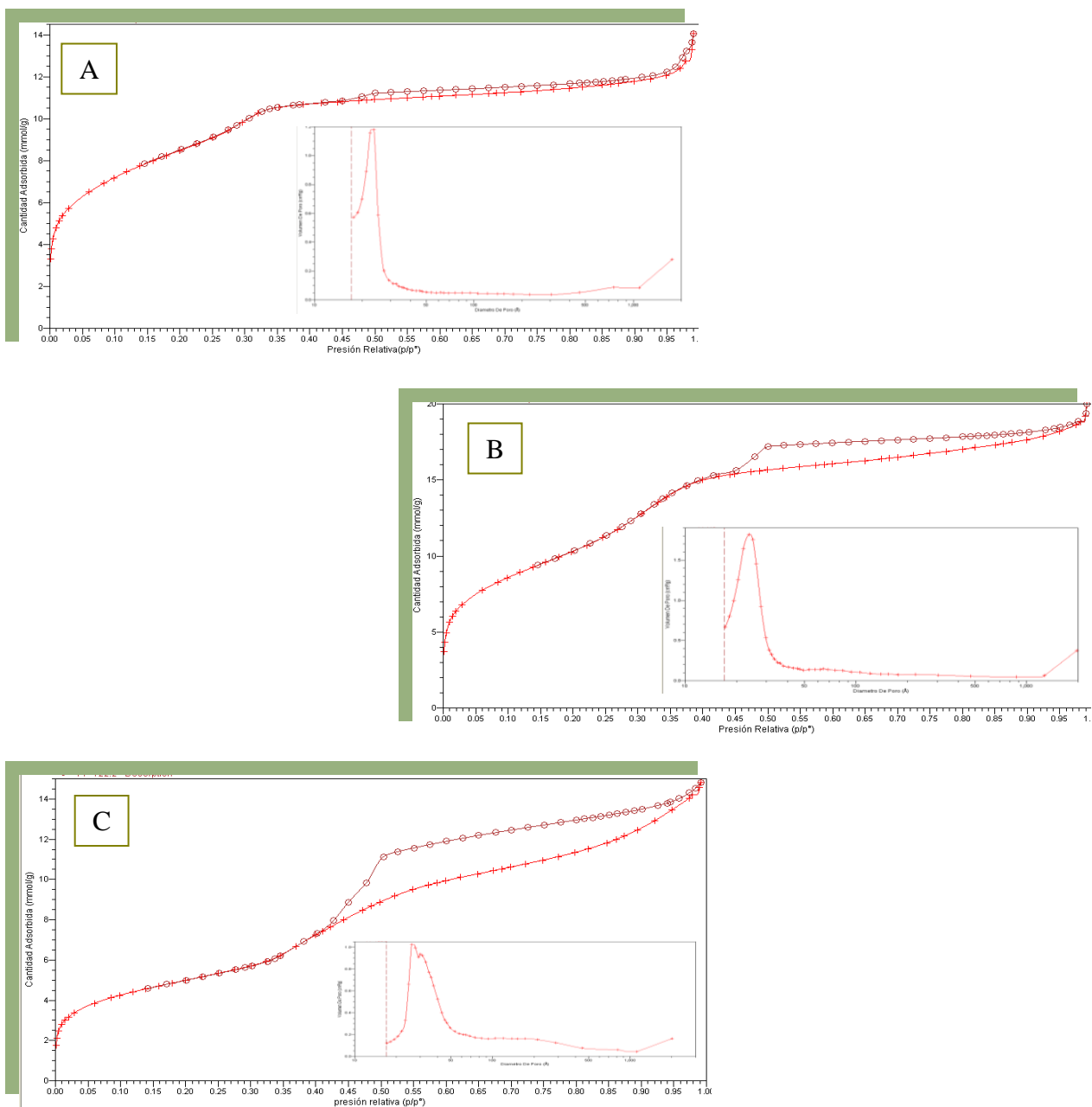


Figura 40. Isotherma de Adsorción Desorción de  $N_2$  para los sólidos combinados, gel tipo Al-MCM-41, a distintas temperaturas. (A) (ZSM-5/Al-MCM-41)-116, (B) (ZSM-5/Al-MCM-41)-115, (C) (ZSM-5/Al-MCM-41)-122

**Tabla 15. Propiedades Texturales Zeolitas Mesoporosas Gel MCM, Envejecido**

Sólido	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporo t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Volúmen total de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volúmen de Microporo t-plot (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (BJH) (nm)
(ZSM-5/Al-MCM-41)-116	692	18,97	0,486	0,002	3,50
(ZSM-5/Al-MCM-41)-115	890	-----	0,693	-----	3,19
(ZSM-5/Al-MCM-41)-122	399	25,33	0,514	0,010	4,52

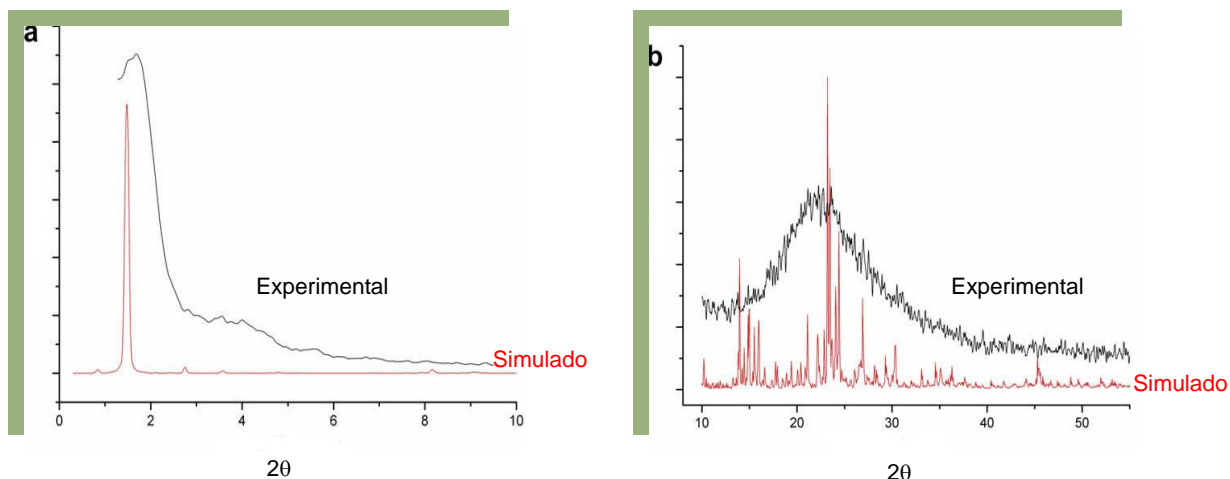
En la figura 40, se muestran las isotermas de adsorción-desorción para los sólidos (ZSM-5/Al-MCM-41)-116, (ZSM-5/Al-MCM-41)-115 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 respectivamente, el material (ZSM-5/Al-MCM-41)-116 exhibe una isoterma tipo IV según la IUPAC *S.J. Gregg [27]*, comparable con la de la fase pura Al-MCM-41, aunque la isoterma muestre un pequeño cambio de pendiente a presiones relativas intermedias este es característico de materiales mesoporosos, además muestra un camino de desorción muy similar al de adsorción debido a la presencia de poros de tamaño uniforme, la distribución de poros es estrecha y alrededor de 2,3 nm. De acuerdo con los datos de la tabla 15, observamos que la contribución de microporos es de aproximadamente 3%, y un área específica que según datos de la tabla 12 es menor a lo esperado para materiales mesoporosos tipo MCM-41 pero mayor a lo reportado en la literatura para zeolitas tipo ZSM-5. Por tanto este sólido posee altas características mesoporosas con una pequeña contribución de microporos.

Según las isotermas de adsorción-desorción de los restantes materiales sintetizados, pueden clasificarse según la IUPAC como isotermas tipo IV, se puede notar a presiones relativas bajas un aumento en la cantidad de gas adsorbido que es característico de un aumento en la cristalinidad de la fase microporosa esto según lo

reportado por *Marli Lansoní Gonçalves [22]*, la contribución microporosa es mayor para el caso del sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 siendo de alrededor del 6% y la distribución de tamaño de poros es ancha. Ambos sólidos presentan ciclo de histéresis característica de poros uniformes *S.J. Gregg [27]*. Al comparar los sólidos (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 nos percatamos de la similitud que existen en las isothermas, exceptuando por la distribución porosa además de los valores reportados en las tablas 14 y 15 sugieren que (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 presenta una mayor área específica, la contribución de microporos es comparable con la del sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 y presenta mayor diámetro de poro, por lo que se puede decir que el envejecimiento tiende a afectar las propiedades texturales ya que la diferencia existente entre estos materiales es el tiempo de envejecimiento del gel de síntesis.

Los valores de la tabla 14 y 15 nos sugieren que los mejores materiales sintetizados que combinan micro y mesoporosidad son (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 debido a las propiedades texturales obtenidas: una mayor área superficial, contribución importante de microporos, como poros de diámetros de alrededor de los 5 nm. Aunque el patrón de DRX a ángulos bajos para estos sólidos no es típico de los materiales mesoporos, y en la zona de microporos a ángulos altos se obtiene una formación naciente de la fase ZSM-5, la adsorción de nitrógeno revela la contribución de dichos microporos y en cuanto a los mesoporos se cree que estos no se encuentran en una disposición ordenada.

Estos resultados concuerdan con el trabajo reportado por *C HUIYONG, Xi HONGXIA [31]*, quienes a través de un estudio de simulación de tamices moleculares ZSM-5-MCM-41 obtuvieron deducciones importantes en cuanto a la estructura de los materiales combinados, a continuación se muestra el DRX simulado y experimental a ángulos bajos y altos obtenido por los autores.



**Figura 41. DRX Obtenidos por C HUIYONG y Col [31]**

Al observar la figura 41 nos percatamos de la similitud que existe entre los DRX obtenidos por los autores y los reportados en este trabajo para los sólidos (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122 figuras 40 y 41. Los DRX a ángulos bajos revelan que los sólidos combinados poseen poca estructura hexagonal ordenada debido a la introducción de unidades  $TO_4$  de la zeolita ZSM-5 en las paredes de los poros del material [31]. A ángulos altos se tiene un DRX que muestra la formación incipiente de ZSM-5, aunque el difractograma no presente todos los picos característicos de esta fase, lo que se puede atribuir a que el tamaño de la pared para el MCM-41 es muy pequeña (alrededor de los 2nm) y dificulta el crecimiento de los cristales ZSM-5.

En las siguientes tablas se resumen las fases obtenidas, para cada uno de los sólidos sintetizados en nuestro trabajo.

**Tabla 16. Resumen de condiciones de síntesis y materiales obtenidos para cada uno de los sólidos sintetizados, fases puras.**

Sólido	Tipo de Gel, Fuente de silicio	Cristalización		Envejecimiento		Fase Obtenida	
		Tec (°C)	Tic (h)	Tee (°C)	Tie (h)	ZSM-5	Al-MCM-41
ZSM-5-(100)	ZSM-5, Gomasil	190	24	--	--	+ Cuarzo	
ZSM-5-(101)	ZSM-5, Gomasil	190	24	25	24	+ Cuarzo	
ZSM-5-(102)	ZSM-5, Ludox	190	24	--	--	✓	
ZSM-5-(103)	ZSM-5, Ludox	190	24	25	24	+ Mordenita	
ZSM-5-(104)	ZSM-5, TEOS	190	24	--	--	+ Cuarzo	
ZSM-5-(105)	Básico, Gomasil	190	24	--	--	Mordenita	
ZSM-5-(106)	Básico, Ludox	190	24	--	--	Amorfo, con líneas de ZSM-5	
ZSM-5-(107)	Básico, TEOS	190	24	--	--	✓	
Al-MCM-41-(110)	Básico, Ludox	90	12	--	--		DRX sin señales, Isoterma de adsorción sólido amorfo
Al-MCM-41-(111)	Básico, TEOS	90	12	--	--		✓
Al-MCM-41-(113)	Básico, Gomasil	90	12	--	--		DRX sin señales, Isoterma de adsorción sólido amorfo
Al-MCM-41-(112)	Básico, TEOS	150	12	--	--		✓
Al-MCM-41-(125)	Básico, TEOS	150	24	--	--		✓
Al-MCM-41-(124)	Básico, TEOS	150	48	--	--		✓

**Tabla 17. Resumen de condiciones de síntesis y materiales obtenidos para cada uno de los sólidos sintetizados, Zeolitas Mesoporosas.**

Sólido	Tipo de Gel, Fuente de silicio	Cristalización		Envejecimiento		Fase Obtenida	
		Tec (°C)	Tic (h)	Tee (°C)	Tie (h)	ZSM-5	Al-MCM-41
(ZSM-5/Al-MCM-41)-109	ZSM-5, Ludox	190	24	--	--	DRX con pérdida de línea base, Isotherma de adsorción no tipo I	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-114	ZSM-5, Gomasil	190	24	--	--	DRX con pérdida de línea base, Isotherma de adsorción no tipo I	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-118	ZSM-5, TEOS	190	24	--	--	Analcima por DRX	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-117	Básico, Ludox	190	24	--	--	DRX, sólido amorfo, con líneas ZSM-5, isoterma de adsorción para sólido amorfo	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-120	Básico, Gomasil	190	24	--	--	DRX, sólido amorfo Isotherma de adsorción tipo IV	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-119	Básico, TEOS	190	24	--	--	DRX, sólido amorfo, con líneas ZSM-5, Isotherma de adsorción tipo IV	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-123	Básico, TEOS	190	48	--	--	✓	
(ZSM-5/Al-MCM-41)-116	Básico, TEOS	90	24	25	24	Sólido amorfo, Isotherma tipo IV	Por DRX
(ZSM-5/Al-MCM-41)-115	Básico, TEOS	150	24	25	24	Sólido amorfo, Isotherma tipo IV	DRX pico principal de menor intensidad
(ZSM-5/Al-MCM-41)-122	Básico, TEOS	190	24	25	24	DRX Sólido amorfo con formación de ZSM-5, Isotherma tipo IV	

### V.1.3. ANÁLISIS QUÍMICO.

En la tabla 18 se resumen los resultados proporcionados por la técnica de ICP, la misma se utiliza con la finalidad de conocer la cantidad de Al incorporado en algunos de los materiales sintetizados.

**Tabla 18. Relación Si/Al nominal y experimental**

Sólido	(Si/Al) <sub>Nom</sub>	(Si/Al) <sub>Exp</sub>
ZSM-5-(103)	36	40
ZSM-5-(107)	27	31
Al-MCM-41-(112)	37	66
(ZSM-5/Al-MCM-41)-119	34	34
(ZSM-5/Al-MCM-41)-122	30	33

Al analizar los resultados de la tabla anterior, observamos que para la mayoría de los casos la relación Silicio-Aluminio nominal y experimental está en el mismo orden de magnitud, lo que nos dice que la incorporación de aluminio en la estructura para los materiales sintetizados fue exitosa. Hay que hacer notar que para el sólido mesoporoso Al-MCM-41-(112) dicha relación es diferente, siendo la experimental mayor a la nominal, esto es evidencia de una menor incorporación del metal en la estructura del material, comparado con los valores reportados en la tabla para los demás materiales sintetizados. Lo anterior se puede atribuir a la temperatura utilizada durante el proceso de síntesis la cual fue de 150 °C, porque la temperatura tiende a favorecer el proceso de condensación de la mesofase, desfavoreciendo la sustitución isomórfica del átomo de



silicio por aluminio, por tanto una parte del aluminio agregado a la síntesis fue desechado en las aguas de lavado.

Según los valores reportados en la tabla anterior es importante recalcar el comportamiento similar en cuanto a la relación Si/Al, para los materiales combinados [(ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122] frente a la fase zeolítica [ZSM-5-(103) y ZSM-5-(108)]. Además el porcentaje de rendimiento de síntesis calculado para cada uno de estos materiales posee valores similares entre si según se indica: 59% para (ZSM-5/Al-MCM-41)-122, 60% para Al-MCM-41-(112), 50% para (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y 51 % para ZSM-5-(108).

#### V.1.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

En las figuras 43 se muestran las micrografías de transmisión para el sólido mesoporoso Al-MCM-41-(112).

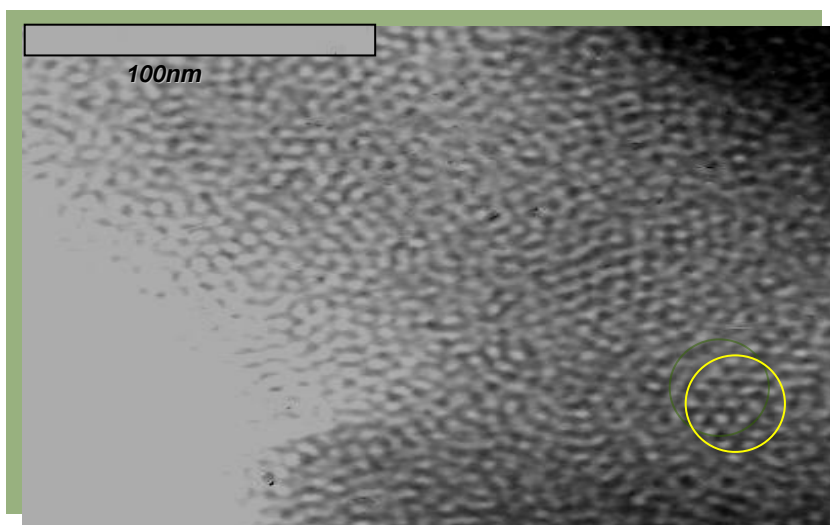
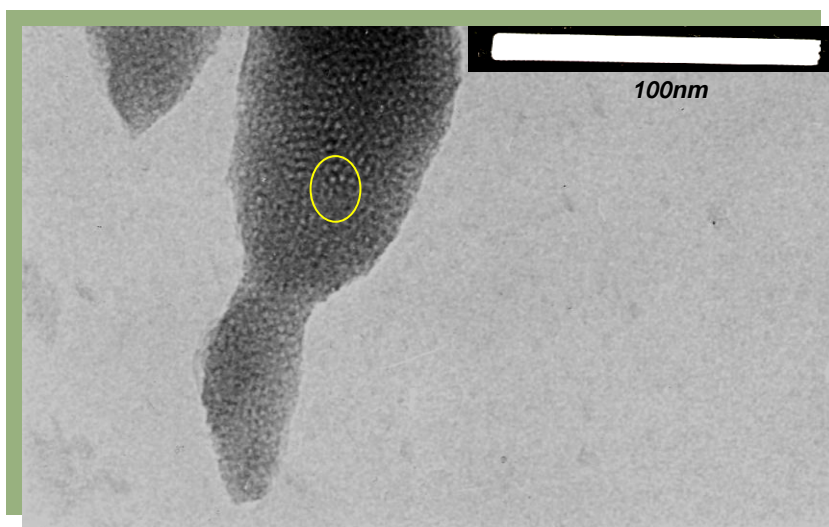
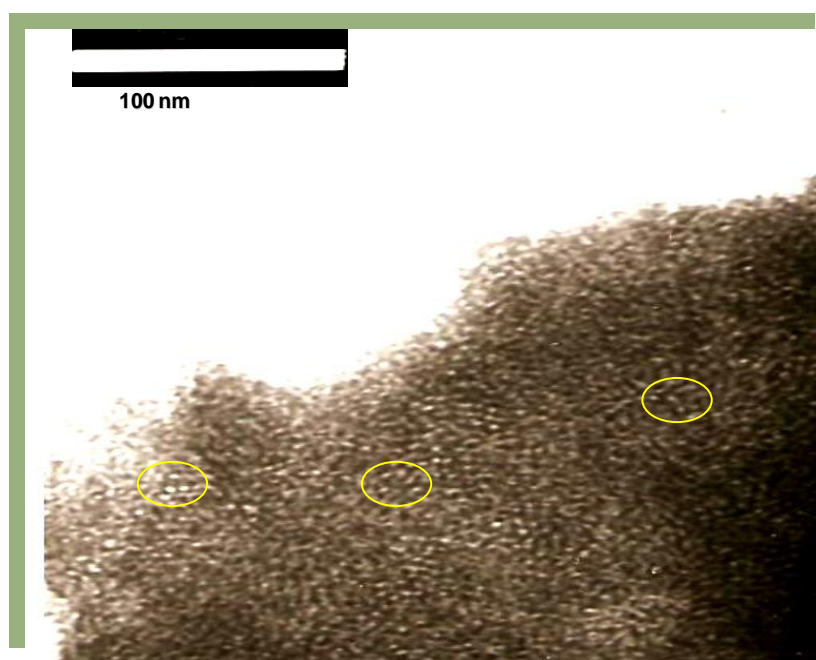


Figura 42. Micrografía de Transmisión Sólido Al-MCM-41-(112)

En las figura 42 se puede observar el ordenamiento típico de materiales MCM-41, las marcas sobre las micrografías revelan el arreglo hexagonal de poros, lo que concuerda con los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X. Además Ambas figuras muestran poros con diámetro uniforme de alrededor de los 2,7 nm. Lo que confirma los resultados conseguidos por la técnica de fisorción de nitrógeno.

El sólido ZSM-5-(108), el cual fue sintetizado con TEOS como fuente de silicio, mostró la morfología típica de materiales ZSM-5 al observarlo mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido. Lo cual apoya tanto los resultados de las técnicas de DRX, como de fisorción de nitrógeno.



**Figura 43. Micrografía de Transmisión Sólido (ZSM-5/Al-MCM-41)-119**

En la figura 43 se muestra la micrografía de transmisión para el material combinado (ZSM-5/Al-MCM-41)-119. Puede observarse una distribución de poros no ordenados del mismo tamaño según las marcas, esto va de la mano con los resultados de DRX y fisisorción de nitrógeno, ya que el patrón de difracción a ángulos bajos no dio señal alguna, y la isoterma es características de materiales mesoporosos, lo que demuestra la presencia de mesoporos no ordenados en la estructura del sólido, resultado que concuerda según lo obtenido por *Marli Lansoní Gonçalves [22]*, quien empleando la Técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión demostró la presencia de mesoporos desordenados en la estructura de los materiales combinados. Este hecho es importante ya que la autora reporta la síntesis de los materiales combinados utilizando una plantilla orgánica directora de la fase ZSM-5, como lo es el Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH), y en este trabajo, tanto la fase pura ZSM-5 como el material combinado se llevaron a cabo sin TPAOH, lo cual representa una ventaja desde el punto de vista económico y contribuye a una menor contaminación de las corrientes acuosas en los procesos de síntesis de catalizadores.

## VI. CONCLUSIONES.

- ▶ Al sintetizar los sólidos ZSM-5 bajo condiciones de gel ZSM-5, obtuvimos que la mejor fuente de silicio es Ludox, ya que Gomasil y TEOS dan por resultado la formación de la zeolita ZSM-5 contaminada con la fase cuarzo. El proceso de envejecimiento no es efectivo, aunque favorece aumento de la cristalinidad de la fase ZSM-5 no disminuye la presencia de cuarzo. Para todos los casos se obtuvieron isothermas de adsorción tipo I según la clasificación IUPAC.
- ▶ La síntesis de las zeolitas ZSM-5 en condiciones de gel MCM-41 sugieren una diferente reactividad en cuanto a la fuente de silicio empleada, ya que Gomasil produce Mordenita, Ludox da por resultado un sólido tipo ZSM-5 de baja cristalinidad y TEOS fue adecuada para dar la fase ZSM-5. Los análisis de fisorción de nitrógeno arrojan isothermas tipo I Según la IUPAC.
- ▶ Al variar las fuentes de silicio durante la obtención de los sólidos Al-MCM-41 se obtuvo que Ludox y Gomasil no fueron efectivas en la obtención de este tipo de materiales, para las síntesis realizadas con TEOS, dieron por resultado que un aumento de la temperatura y el tiempo de síntesis favorecen el arreglo hexagonal de los poros. Se observó un aumento en el área específica de los materiales, y para el sólido sintetizado a mayor tiempo y temperatura se observó un mayor espesor de pared.

- ▶ La mejor fuente de silicio para los materiales combinados es TEOS, además encontramos que un aumento de la temperatura de síntesis favorece la formación de la fase ZSM-5. Las Zeolitas mesoporosas sólidas (ZSM-5/Al-MCM-41)-119 y (ZSM-5/Al-MCM-41)-122, son los mejores materiales que combinan micro y mesoporosidad, aunque no se observó el patrón de DRX del material MCM-41, sí pudo demostrarse la formación incipiente de la fase ZSM-5, los resultados de fisisorción de nitrógeno y las micrografías de transmisión apoyan la presencia de mesoporos no ordenados en la estructura de este tipo de materiales.
- ▶ La incorporación de aluminio en los materiales combinados es similar a la incorporación de aluminio en la fase pura ZSM-5, Podemos concluir que se cumplió con los objetivos planteados para este trabajo, ya que podemos inferir comportamiento catalítico similar para estos sólidos. Sumándole el hecho de que se demostró la presencia de mesoporos en la estructura de las zeolitas mesoporosas.

## VII. RECOMENDACIONES.

- ▶ Realizar los análisis de acidez a los catalizadores que se les realizó análisis químico, a fin de identificar los sitios ácidos Bronsted y Lewis, presente en cada material.
- ▶ Someter los sólidos ya obtenidos a reacciones modelos, comparar los resultados para las fases puras con los materiales combinados, con la finalidad de establecer el comportamiento catalítico de las zeolitas mesoporosas.

## VIII. REFERENCIAS

- [1] G. Giannetto, Zeolitas Características, Propiedades y aplicaciones Industriales. CYTED, (1993) 25-46.
- [2] W.M. Meier, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworths, Segunda Edición, Butterworths London 1987
- [3] A. V. Milovski, O. V. Kónonov. Mineralogía. Editorial Moscú. URSS 1982.
- [4] F. Garrido. Tesis doctoral universidad Complutense de Madrid España. 1992.
- [5] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, M.W. Meier, Properties and Applications of Zeolitas, Soc chem. 133 (1980).
- [6] V. Krstic. Catalizadores de Rh-soportados y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Tesis doctoral, Universidad de Cantabria España. (2002)
- [7] T. C. Otero. An Quim 13 (2000) 96
- [8] Y. Cheng, R. H. Liao, J. S. Lí, X. Y. Sum, L. I. Wang, Journal of Materials Processing Technology 206 (2008) 445-452
- [9] F. J. Machado, C. M. Lopez, M. A. Centeno, C. Urbina, Applied Catalysis A: 181 (1999). 75-85
- [10] V. N. romanikov, A. Y. Derevyankin, V. B. Fenelonov, A. N. Shakov. Chem Commun 2000.
- [11] G.H. Kühn, C.T. Kresge, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology (2000).
- [12] E. Consenza. Síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias UCV 2001.
- [13] M. M. L. Ribeiro. Carrott, F. L. Conceição, J. M. Lopes, P. J. M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramôa Ribeiro, Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 270-285.



- [14] C. Ortiz. Transformación de n-pentano sobre catalizadores bifuncionales en base de Pt, empleando Al-MCM-41 y Al-SBA-15 como soportes, obtenidos por síntesis directa e indirecta. Tesis de Grado, Facultad de Ciencias UCV septiembre del 2007.
- [15] J. I. EJKA, N. Z. Zilková, M. Bejblova, XX Simpósio Ibero-americano de Catálise. 2006.
- [16] K. R. Kloestra, H. V. Bekkum, J. C. Jansen, Chem. Commun (1997) 22-81
- [17] M. J. Verhoef, P. J. Kooyman, J. C. Van der Waal, M. S. Rigutto, J. A. Peters, H. V. Bekkum. Chem. Matter.13 (2001). 683
- [18] J. Agundez, I. Díaz, C. M. Alvarez, J. P. Pariente, E. Sastre. Chem. Común (2003).150
- [19] Y. Liu, W. Sang, T. j. Pinnavaia, J. Am. Chem, Soc. 122 (2000) 87-91.
- [20] C. Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K. Wan, Microporous and Mesoporous Materials 62 (2003).68-79
- [21] Y. H. Chou, C. S. Cundy, A. A. Garforth, V. L. Zholobenko, Microporous and Mesoporous Materials 89 (2006). 78-87
- [22] M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. H. Jordaö, M. Wallau, E. A. Urquieta-González, Catalysis Today 135 (2008).69-79
- [23] J. P. Zag. Isotermas de adsorción, bases mecánico estadísticas. Diciembre 2002.
- [24] C. Urbina. Uso de la microscopía electronica en la caracterización de tamices moleculares. CYTED (1993). 151-160
- [25] J.S. Beck, J.C. Vartulli, W.J. Roth, M. E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schlenker, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, Journal American Chemical Socied. 114 (1992) 80-91
- [26] R.V. Ballmoos, J.B. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Butterworth-Heinemann (1992) 336-337
- [27] S.J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption surface area and porosity. Academic Press, London and New york.(1967) 121-194

- [28] S.D. kim, S.H. Noh, J.W. Park, W.J. Kim. Organic- free synthesis of narrow crystal size distribution using two-step temperature process. *Microporous an Mesoporous materials* 92 (2006) 181-188.
- [29] C. G. Sonwane, P. J. Lodovice. A note on micro-and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. *Catal. A: Chem* 238 (2005) 135-137.
- [30] A.E. Ahmed, F. Adam, *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (2009) 35-43.
- [31] C. Huiyong, X. Hongxia, C. Xianying, Q Yu. Experimental and molecular simulation studies of a ZSM-5-MCM-41 micro-mesoporous molecular sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*. 118 (2009) 396-402









SÍNTESIS DE ZSM-5 MEDIANTE CRISTALIZACIÓN DE GELES ALUMINOSILICATOS EN PRESENCIA DE SURFACTANTE

---