



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Cinética y Catálisis



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“Síntesis y caracterización de materiales micro/mesoporosos
BEA/MCM-41”**

www.bdigital.ula.ve

Autor: Br. Julio C. Colmenares Z.
Tutor: Prof. Pedro J. Rodríguez S.
Co-tutor: Prof. José M. Delgado Q.

Mérida, 2017

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Dedicatoria

www.bdigital.ula.ve

A mis padres, Maura y Julio,
Dios puso en mi vida estas personas maravillosas.
Me ayudan a superarme y a esforzarme cada día más.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Agradecimientos

Al Todopoderoso, por permitirme la vida y llenarme de ánimos para afrontar el día a día. Agradecido con Dios por todas las bendiciones.

A mis padres, por el amor y el apoyo incondicional que siempre me han dado durante toda mi vida. Ellos han sido mi sustento y los grandes portadores de mi educación. Este logro también es de ustedes. Muchas Gracias.

A mis abuelas, Golfinta y Cristina, han sido las instructoras de mi vida espiritual, con lo cual estoy muy agradecido y además, son las personas que promovieron la lectura en mí.

A mis hermanas, Libia y Chain, me han cuidado desde la infancia y me han dado mucho amor que me ha fortalecido como persona.

A mis sobrinos, Miguelangel, Emily, María José y Samantha, me han servido de motivación para luchar por mis sueños.

A mis tíos, tías, primos, primas y demás familiares, gracias por sus oraciones y el apoyo que han influido positivamente en el transitar de mis días.

A mi hermanazo Leonardo, mi hijo Alex y mi hermanita Dianela, más que amigos son considerados como parte de mi familia; también incluyo a More, Dumari y Glendy. Muchas Gracias por todos los momentos que hemos compartido y los ánimos dados cuando las cosas no han estado tan bien.

A mis primas de Mérida, Christie, Chrismar, Angie, Belkis y Lourdes; y especialmente a mi tía Inés; muchas gracias por su “Dios lo lleve con bien”, que sigo escuchando a diario.

A mis Tutores, los Profesores Pedro Rodríguez y Miguel Delgado, por todos los consejos, las palabras de aliento y el tiempo dedicado durante el desarrollo de la investigación.

A mis Jurados, los Profesores Almeida y Bellandi, por las sugerencias realizadas y las inquietudes planteadas que permitieron la corrección de la tesis.

A los Profesores Ortega, Millán, Hernández, Morales, Contreras, Amaro, López, Martínez, Aliendres e incluyendo a mis tutores y jurados, con los cuales tuve la fortuna de presenciar y compartir en sus clases permitiéndome consolidar el amor hacia la Química.

Al Prof. Freddy, el M.Sc. Jines, la M.Sc. Marlín, la Lcda. Génesis y los técnicos de los laboratorios de docencia de la Facultad de Ciencias, especialmente a la Sra. Iris, la Sra. Carolina y el Sr. Pedro, por la colaboración brindada durante el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado y durante la carrera.

Al Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por permitirme desarrollar la parte experimental de la tesis.

Al Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X, Proyecto N° LAB-97000821, de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por su asistencia técnica en el registro de los patrones de difracción de los materiales.

Al Laboratorio de Preparación de Catalizadores del Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP) y a sus integrantes Juan Cortez y el M.Sc. Carlos Valero por su asistencia técnica para el análisis textural.

Resumen

Se sintetizaron tres series de materiales zeolíticos tipo *BEA*, con una relación nominal de Si/Al=25, empleando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) como Agente Director de Estructura (ADE). La primera serie constó sólo de zeolita beta a diferentes tiempos de cristalización (t_c) por síntesis hidrotermal a 142°C. El tiempo óptimo de cristalización fue de 20h. La segunda serie constó de los compuestos micro/mesoporosos *BEA/MCM-41*. Se empleó el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. Inicialmente se prepararon las semillas de la zeolita beta con un $t_c=8$ h; seguidamente se incorporó el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr) a diferentes relaciones molares de CTAMBr/SiO₂ (0,12; 0,185; y 0,25) con posterior tratamiento hidrotermal a 142°C. La coexistencia de las fases micro/meso se encontró con la relación molar de CTAMBr/SiO₂=0,25, aunque en muy baja proporción para la fase mesoporosa. Con las otras relaciones molares sólo se evidenció la fase microporosa (*BEA*). La tercera serie constó de los compuestos micro/mesoporosos *BEA/MCM-41* sintetizados por el método de recristalización de la zeolita *BEA* empleando diferentes concentraciones de NaOH (0,2; 0,6; 1,2 y 1,8 M). El tratamiento de la zeolita beta a 0,6 M produjo la coexistencia de la zeolita beta y una fase mesoporosa. Se determinó que a la concentración 0,2 M de NaOH, la zeolita beta conserva su estructura. A una concentración igual o superior a 1,2 M, la zeolita beta se disuelve casi completamente y la fase que gobierna la estructura final es la mesoporosa. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX) a ángulos bajos y convencionales, espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF), adsorción de N₂ y medidas de la acidez por el método de *Kjeldahl*. Los resultados por DRX a ángulos convencionales sugieren la presencia inequívoca de la zeolita *BEA*. Mediante un exhaustivo análisis cristalográfico computacional se determinó el indexado de una fase de la zeolita *BEA* para una celda tetragonal y otra fase, también de zeolita *BEA*, para una celda monoclinica. Por su parte, los patrones de DRX a ángulos bajos sugieren la presencia de la fase *MCM-41* en parte de los materiales sintetizados por los dos métodos. Sin embargo, las isotermas de adsorción difieren de las tipo IV en la mayoría de los casos. Los espectros IR-TF sugieren la presencia de una estructura zeolítica mediante la asignación de las bandas relacionadas con la tensión asimétrica de los tetraedros internos (1218 cm⁻¹) y deformación (464 y 427 cm⁻¹), de los enlaces T-O-T, así como la vibración de los anillos (568 y 521 cm⁻¹). La diferencia entre los espectros de un material del tipo sílice-alúmina amorfa con aquellos del tipo zeolitas, permiten identificar la presencia de esta última. Los sólidos microporosos presentaron isotermas tipo I con valores promedios de área superficial (A.S.)=500 m²/g; volumen de poro (V_p)=0,33 cm³/g y diámetro de poro (D_p)=2 nm. En el método por recristalización, el material micro/mesoporoso ZM2-06 presentó una isoterma de adsorción de N₂ poco convencional, aunque con cierta similitud a la tipo IV con parámetros texturales: A.S.= 814 m²/g, V_p= 0,957 cm³/g y D_p= 4,6 nm. Los resultados de acidez sugieren que todos los sólidos presentan sitios ácidos y sus valores están cercanos a 1 mmol H⁺/g.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vi
Introducción	1
Capítulo 1. Marco Teórico	2
1.1 Materiales Porosos	2
1.1.1. Materiales microporosos	3
1.1.2. Materiales mesoporosos	3
1.2 Zeolitas	4
1.2.1. Características de las zeolitas	4
1.2.2. Unidades de construcción estructurales de zeolitas	4
1.2.2.1. Unidad de Construcción Primaria (UCP)	4
1.2.2.2. Unidades de Construcción Secundarias (UCSs)	6
1.2.3. Clasificación de las zeolitas	8
1.2.3.1. Contenido de silicio	8
1.2.3.2. Tamaño del poro	8
1.2.4. Síntesis de las Zeolitas	9
1.2.4.1 Síntesis hidrotermal	9
* Fuentes de Si y Al	9
* Relación Si/Al	9
* Agente Director de Estructura (ADE)	10
* Mineralizador	10
* Solvente	10
* Alcalinidad	10
* Temperatura	10
* Tiempo de cristalización	11
* Agitación	11
* Presión	11
1.2.4.2. Mecanismos de formación de las zeolitas	12
* Mecanismo de la transformación en la fase sólida	12
* Mecanismo de transformación mediada por solución	13
1.2.4.3. Otros métodos sintéticos	14
1.2.5. Aplicaciones de las zeolitas	14
1.2.5.1. Principales aplicaciones industriales de las zeolitas	15
* Intercambio iónico	15
* Adsorción	15
* Catalizadores	15
1.2.6. Zeolita beta (BEA)	16
1.3. Materiales mesoporosos	17
1.3.1. Familia M41S	18
1.3.1.1. Material MCM-41	18
1.3.2. Síntesis de mesoporosidad	19

1.4. Materiales micro/mesoporosos	21
1.4.1. Síntesis de los materiales micro/mesoporosos	21
1.4.2. Ventajas de los materiales micro/mesoporosos	24
Capítulo 2. Técnicas de caracterización	25
2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	25
2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF)	27
2.3. Adsorción de nitrógeno	28
2.4. Determinación de la acidez por el método de <i>Kjeldahl</i>	30
Capítulo 3. Descripción del Problema	31
3.1. Planteamiento del Problema	31
3.2. Antecedentes	31
3.3. Hipótesis	32
3.4. Objetivos	32
3.4.1. Objetivo General	32
3.4.2. Objetivos Específicos	32
Capítulo 4. Metodología experimental	33
4.1. Reactivos y Equipos	33
4.2. Síntesis y tratamiento de los materiales	33
4.2.1. Síntesis de la zeolita beta.....	33
4.2.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos.....	34
4.2.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	34
4.2.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita	34
4.2.3. Tratamiento de los materiales sintetizados.....	34
4.3. Técnicas de Caracterización	35
4.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	35
4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (IR-TF)	35
4.3.3. Análisis Textural	35
4.3.4. Determinación de la acidez por el método <i>Kjeldahl</i>	35
Capítulo 5. Análisis y Discusión de Resultados	36
5.1. Síntesis y tratamiento de los materiales	36
5.1.1. Síntesis de la zeolita beta.....	36
5.1.2. Síntesis de los materiales micro/mesoporosos	36
5.1.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	36
5.1.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita beta.....	37
5.2. Difracción de Rayos X (DRX)	38
5.2.1. Síntesis de la zeolita beta.....	38
5.2.1.1. Indexado del patrón de difracción del material ZB-20.....	42
5.2.1.2. Cristalinidad relativa de los materiales ZB en función del tiempo de cristalización.....	46

5.2.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos.....	47
5.2.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	47
5.2.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita en medio básico.....	49
5.3. Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF).....	53
5.3.1. Síntesis de la zeolita beta.....	53
5.3.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos.....	56
5.3.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	56
5.3.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita en medio básico.....	58
5.4. Análisis textural.....	61
5.4.1. Síntesis de la zeolita beta.....	61
5.4.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos.....	64
5.4.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	64
5.4.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita beta en medio básico	66
5.5. Determinación de la acidez por el método <i>Kjeldahl</i>.....	73
5.5.1. Determinación de la acidez de los materiales.....	73
5.5.1.1. Síntesis de la zeolita beta.....	73
5.5.1.2. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita	74
5.5.1.3. Método 2: Recristalización de la zeolita beta.....	76
Capítulo 6. Conclusiones y Recomendaciones	77
6.1. Conclusiones	77
6.2. Recomendaciones.....	78
Glosario	79
Apéndices	81
Apéndice A. Determinación de la cristalinidad relativa	81
Apéndice B. Determinación de la acidez de los materiales por el método de <i>Kjeldahl</i>.....	81
Referencias Bibliográficas	83

Índice de Figuras

Figura 1. Sección transversal esquemática de un sólido poroso. _____	2
Figura 2. Representación esquemática de la clasificación de los poros de acuerdo al tamaño de la abertura. ____	3
Figura 3. Representación de las unidades de construcción primarias. _____	5
Figura 4. Representación estructural de un centro ácido en una zeolita. _____	5
Figura 5. Tamaños de poros de zeolitas ilustrados con modelos de empaque de oxígeno. _____	6
Figura 6. Cajas encontradas frecuentemente en las zeolitas (cancrinita y sodalita). _____	7
Figura 7. Cadenas que se encuentran en estructuras zeolíticas. _____	7
Figura 8. Evolución de tres zeolitas con respecto al tiempo en una mezcla de reacción. _____	11
Figura 9. Mecanismo de transformación en la fase sólida de zeolitas por síntesis hidrotermal. _____	13
Figura 10. Ilustración esquemática del mecanismo de transformación mediada por solución. _____	14
Figura 11. Representación de las estructuras polimórficas de la zeolita beta. _____	16
Figura 12. Estructura de los materiales de la familia <i>M41S</i> _____	18
Figura 13. <i>TEM</i> del material <i>MCM-41</i> y una representación esquemática _____	18
Figura 14. Patrón de difracción de rayos X del <i>MCM-41</i> con los índices de los planos correspondientes. _____	19
Figura 15. Mecanismo de formación del material <i>MCM-41</i> propuesto por Davis. _____	20
Figura 16. Preparación de materiales micro/mesoporosos mediante el uso de precursores zeolíticos. _____	22
Figura 17. Ilustración esquemática de los pasos del mecanismo de recristalización de la mordenita. _____	23
Figura 18. Preparación de materiales micro/mesoporosos por el método de zeolitización de mesoporos. ____	23
Figura 19. Desplazamiento de fase entre dos ondas sinusoidales de igual amplitud. _____	25
Figura 20. Ilustración de la geometría usada para la derivación simplificada de la Ley de Bragg. _____	26
Figura 21. Clasificación por la <i>IUPAC</i> de las isothermas de adsorción. _____	29
Figura 22. Difractograma de materiales sintetizados con tiempos de cristalización de 4 hasta 20 horas. ____	38
Figura 23. Superposición del patrón de difracción del material ZB-20 con <i>PDF</i> 00-056-0467. _____	39
Figura 24. Difractograma de materiales sintetizados con tiempos de cristalización de 20 hasta 96 horas. ____	40
Figura 25. Ampliación del difractograma de materiales con tiempos de cristalización de 20, 28 y 96 horas. __	41
Figura 26. Superposición del patrón de difracción del material ZB-96 con <i>PDF</i> 01-079-1638. _____	42
Figura 27. Superposición del difractograma de ZB-20 con los reportados en el Banco de Datos <i>PDF</i> . _____	43
Figura 28. Picos agudos usados para el indexado del patrón de difracción registrado para ZB-20. _____	44
Figura 29. Picos anchos usados para el indexado del patrón de difracción registrado para ZB-20. _____	45
Figura 30. Gráfico del porcentaje de cristalinidad relativa en función del tiempo de cristalización asociados a los sistemas cristalinos tetragonal y monoclinico. _____	47
Figura 31. Difractograma a ángulos bajos de los materiales obtenidos por la síntesis con el precursor de la zeolita. _____	48
Figura 32. Difractograma en ángulos convencionales de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. _____	49
Figura 33. Patrón de difracción de los materiales obtenidos por recristalización de la zeolita beta. _____	50
Figura 34. Superposición del patrón de difracción de ZM2-06 con <i>PDF</i> 00-049-1712 y <i>PDF</i> 00-056-0467. ____	51
Figura 35. Superposición del difractograma del material ZM2-12 con otras fases zeolíticas minoritarias. ____	52
Figura 36. Espectro IR-TF de materiales obtenidos por variación del tiempo de cristalización. _____	53
Figura 37. Espectro IR-TF de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96. _____	54
Figura 38. Ampliación del Espectro IR-TF de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96. _____	55
Figura 39. Comparación del espectro IR-TF del material ZB-20 antes y después del proceso de calcinación. _56	
Figura 40. Espectro IR-TF de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. _____	57

Figura 41. Espectros IR-TF de los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita en medio básico. _____	59
Figura 42. Ampliación del espectro IR-TF de los materiales obtenidos por el método de recristalización. ____	59
Figura 43. Variación del número de onda (cm^{-1}) de la vibración de la tensión asimétrica del enlace T-O-T para los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	60
Figura 44. Isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de los materiales en forma ácida por variación de los tiempos de cristalización de la zeolita beta. _____	62
Figura 45. Valores de área superficial, área de microporo y volumen de microporo en función del tiempo de cristalización de la zeolita beta. _____	63
Figura 46. Isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los materiales en forma ácida por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. _____	65
Figura 47. Valores de área superficial, área de microporo y volumen de microporo de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. _____	66
Figura 48. Isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para los materiales en forma ácida por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	67
Figura 49. Valores de área superficial y volumen de poro en función de la concentración de NaOH empleada para los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta. _____	69
Figura 50. Valores de área Superficial y volumen de microporo en función de la concentración de NaOH de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	70
Figura 51. Valores del diámetro de poro en función de la concentración de NaOH para los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	70
Figura 52. Isotermas de adsorción de N_2 del material ZM2-06 y de la mezcla mecánica de ZB-20 en forma ácida y de material <i>MCM-41</i> , en iguales proporciones. _____	71
Figura 53. Medidas de acidez en función del tiempo de cristalización de los materiales zeolíticos. _____	74
Figura 54. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. _____	75
Figura 55. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	76

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al contenido de silicio. _____	8
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros. _____	8
Tabla 3. Parámetros de celda de los dos polimorfos de la zeolita beta. _____	17
Tabla 4. Clasificación de la radiación infrarroja. _____	27
Tabla 5. Asignación general de las vibraciones en estructuras zeolíticas. _____	28
Tabla 6. Reactivos empleados en la parte experimental. _____	33
Tabla 7. Equipos empleados en la parte experimental. _____	33
Tabla 8. Asignación de los códigos a los materiales microporosos (<i>BEA</i>) obtenidos por síntesis hidrotermal a diferentes tiempos de cristalización. _____	36
Tabla 9. Asignación de los códigos a los materiales obtenidos por el método del precursor de la zeolita. _____	36
Tabla 10. Asignación de los códigos a los materiales obtenidos por el método de recristalización _____	37
Tabla 11. Resultados tabulados del indexado del sistema tetragonal. _____	44
Tabla 12. Resultados tabulados del indexado del sistema monoclinico. _____	45
Tabla 13. Cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos sintetizados en función del tiempo _____	46
Tabla 14. Cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos sintetizados en función del tiempo _____	46
Tabla 15. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96. _____	53
Tabla 16. Diferencia del número de onda de señales de zeolita beta variando la relación Si/Al. _____	55
Tabla 17. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. _____	57
Tabla 18. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita en medio básico. _____	58
Tabla 19. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isothermas de adsorción de N ₂ de los materiales en forma ácida por variación de los tiempos de cristalización de la zeolita beta. _____	61
Tabla 20. Comparación de valores de área y volumen de poro de materiales obtenidos por la variación del tiempo de cristalización de la zeolita beta y reportados. _____	63
Tabla 21. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isothermas de adsorción de N ₂ de los materiales en forma ácida por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. _____	64
Tabla 22. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isothermas de adsorción de N ₂ de los materiales en forma ácida por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico. _____	68
Tabla 23. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isothermas de adsorción de N ₂ de los materiales ZM2-06 y MM. _____	72
Tabla 24. Valores de acidez de los materiales obtenidos de la cristalización del gel de síntesis de la zeolita beta desde 4 hasta 96 horas. _____	73
Tabla 25. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. _____	75
Tabla 26. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta. _____	76
Tabla 27. Puntos finales hallados para la estandarización de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una solución de biftalato de potasio (KHP) 0,00506 M. _____	82
Tabla 28. Puntos finales hallados para la estandarización de una solución de ácido clorhídrico (HCl) con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,00381 M. _____	82



Introducción

Uno de los campos de mayor actividad en la industria petrolera comprende el tratamiento del petróleo con el objetivo de producir derivados livianos que se puedan comercializar. Dicho tratamiento consiste en fraccionar y transformar químicamente la mezcla de compuestos que conforman al crudo, dando lugar a lo que se conoce como refinado. Dentro de la variedad de procesos encontrados en la refinación se hallan aquellos que emplean catalizadores. Convenientemente, los catalizadores se pueden clasificar como homogéneos y heterogéneos.

Desde un punto de vista práctico, los catalizadores heterogéneos presentan diversas ventajas con respecto a los homogéneos. No son corrosivos, suelen ser amigables con el ambiente, es posible usarlos en forma repetida para un mismo proceso y la separación de los productos resulta más fácil de realizar. Además, pueden diseñarse de forma tal que presenten mayor actividad y selectividad, con una vida de utilidad más prolongada. Por esas razones, la sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos es cada vez mayor a nivel industrial.

Entre los catalizadores heterogéneos más utilizados en la industria petrolera están las zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructuras bien definidas que forman parte de los materiales microporosos. Exhiben diversas características que les proporcionan un abanico de aplicaciones en áreas que abarcan desde la agropecuaria hasta la medicina. Sin embargo, su principal uso reside en las industrias para procesos de adsorción, intercambio iónico y catálisis.

Actualmente, la industria petrolera requiere tratar crudos más pesados. De hecho, este tipo de crudo es el más característico en Venezuela, por lo que el proceso de refinación se hace más complejo. Debido a la restricción del tamaño de poro en las zeolitas, la conversión de moléculas voluminosas no es favorable. Se requiere, entonces, preparar sistemas con mayores tamaños de poro para facilitar los procesos de fraccionamiento y transformación de los hidrocarburos.

Una de las rutas propuestas, para la obtención de materiales con tamaños de poro superior al de las zeolitas, es la preparación de materiales mesoporosos. Desde un punto de vista cristalográfico, los materiales mesoporosos generalmente son amorfos y desordenados a nivel atómico, pero sus canales o poros se ordenan a nivel nanométrico. Por ello, estos materiales tienen características de sólidos con cierto grado de periodicidad. Sin embargo, los materiales mesoporosos tipo sílices no poseen características, como la acidez y estabilidad, necesarias para emplearse como catalizadores.

Siguiendo el progreso natural de investigaciones relacionadas al campo de la Ciencia de Materiales se están preparando nuevos compuestos y modificando algunos conocidos con el objetivo de conseguir más y mejores materiales que satisfagan las demandas de los procesos industriales. De allí la búsqueda de materiales que combinen características como la acidez, estabilidad y cristalinidad con materiales de mayor tamaño en sus poros, dando lugar a los materiales micro/mesoporosos.

En este trabajo se pretende obtener materiales compuestos tipo *BEA/MCM-41* incorporando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr) como “Agente Director de Estructura”. La preparación de estos materiales se lleva a cabo a través de dos métodos sintéticos. En el primero, se evalúa la adición del CTAMBr sobre el gel de síntesis con baja cristalinidad y en el segundo, se usa la zeolita beta previamente preparada en un proceso de recristalización. Los materiales obtenidos se tratan en procesos de calcinación e intercambio iónico para la obtención del material ácido. Los materiales son caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, análisis textural por fisisorción de nitrógeno y la medida de acidez determinada por el método de *Kjeldahl*.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Materiales Porosos

Es bien conocido que las propiedades físicas, como la densidad y la conductividad térmica, dependen de la estructura porosa de un sólido y que el control de la porosidad es de gran importancia desde el punto de vista industrial para el diseño de catalizadores, adsorbentes, membranas y materiales cerámicos. Además, la porosidad es uno de los factores que influyen en la reactividad química de los sólidos y la interacción física de los mismos con gases y líquidos. Según la *IUPAC*, cualquier material que contiene cavidades, canales o intersticios más profundos que anchos puede ser considerado un sólido poroso [1,2].

En la figura 1 se representa esquemáticamente los diversos poros que pueden presentarse en un sólido, de acuerdo a su disponibilidad para un fluido externo. Desde este punto de vista, una primera categoría de poro corresponde a aquellos totalmente aislados de sus vecinos, como en la región “a”, que se describen como poros cerrados. Estos influyen en las propiedades macroscópicas como la densidad aparente, la resistencia mecánica y la conductividad térmica pero son inactivos en los procesos como el recorrido de fluidos y en la adsorción de los gases. Por otro lado, los poros que tienen un canal continuo de comunicación con la superficie externa del cuerpo, como “b”, “c”, “d” y “f”, son descritos como poros abiertos. Algunos sólo están abiertos en un extremo (como “b” y “f”) que se describen como poros ciegos. Otros poros pueden estar abiertos en dos extremos, como “e”. Los poros también pueden ser clasificados de acuerdo a su forma: pueden ser cilíndricos, ya sean abiertos (“c”) o ciegos (“f”), en forma de botella (“b”) o en forma de embudo (“d”).

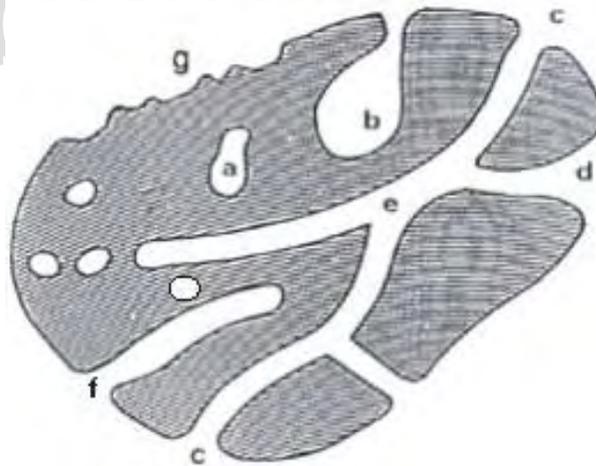


Figura 1. Sección transversal esquemática de un sólido poroso.

De acuerdo a la *IUPAC*, los materiales porosos pueden ser clasificados según el tamaño de la abertura de los poros [3,4]. En la figura 2 se muestra una representación esquemática de dicha clasificación. Los materiales que presentan diámetros de abertura inferiores a 2 nm se consideran microporosos. Entre ellos destacan las zeolitas. Los materiales mesoporosos como el material *MCM-41* [5], *SBA-15* [6] y *MSU* [7] son los que poseen un tamaño de poro comprendido entre 2 a 50 nm. Por otro lado, aquellos materiales que poseen un diámetro de poro mayor de 50 nm se denominan macroporosos. Ejemplo de estos materiales son el silicio macroporoso [8] y el carbón vítreo macroporoso [9].

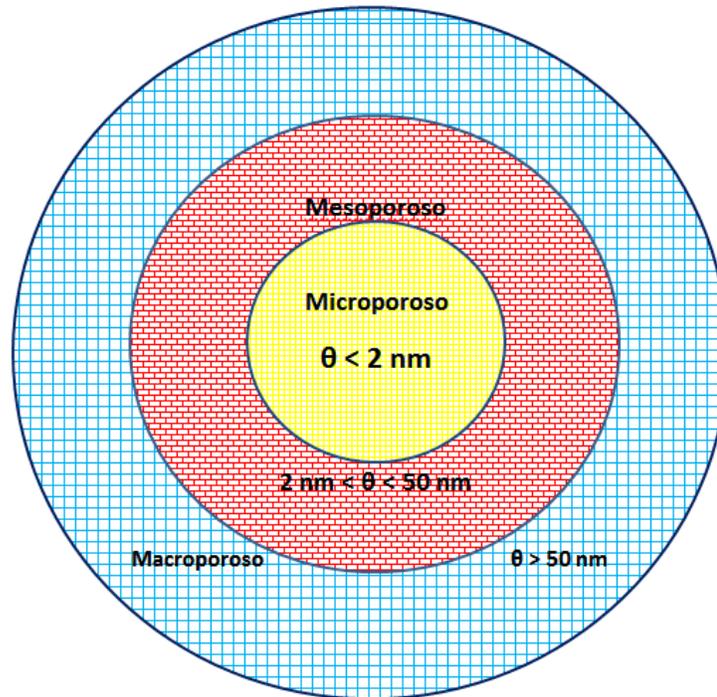


Figura 2. Representación esquemática de la clasificación de los poros de acuerdo al tamaño de la abertura.

Una importante fracción de materiales porosos comparte la característica común de presentar una estructura regular y uniforme. Para describir una estructura porosa, se pueden utilizar varios parámetros entre los cuales se incluyen el tamaño y la forma del poro (siendo los más importantes), la dimensionalidad y la dirección de los canales, así como también la composición y las paredes del canal.

1.1.1. Materiales microporosos

Las zeolitas como materiales microporosos forman parte de uno de los grupos más importantes de materiales inorgánicos cristalinos que se emplean en procesos industriales. Las zeolitas presentan tamaños de poro uniformes que van desde 0,2 nm (Zeolita *LTA*) hasta 1,2 nm (Zeolita *UTD-1*). Como las zeolitas pueden absorber moléculas cuyo tamaño está en el rango antes señalado y no incluyen moléculas que son de mayor tamaño, pueden actuar como tamices a escala molecular. Esto fundamenta su uso en la purificación de gases industriales. Particularmente, las zeolitas son reconocidas como catalizadores en la refinación del petróleo y la petroquímica [10,11].

1.1.2. Materiales mesoporosos

Desde los últimos años del siglo XX hasta la actualidad se ha hecho evidente un período en el cual, numerosos investigadores se han abocado al estudio de materiales mesoporosos luego de su descubrimiento. Uno de los motivos principales subyace en el tamaño de la abertura de los poros de dichos materiales, el cual está comprendido entre 2 y 50 nm. Aunado a ello, el orden, la uniformidad y la disposición de los poros hace que éstos también sean conocidos como tamices moleculares mesoporosos ordenados [12]. A pesar de que el campo de aplicación no es tan amplio al compararse con las zeolitas, estos materiales han generado mucho interés. En catálisis se usan materiales mesoporosos como soportes y precursores en reacciones de epoxidación, hidrogenación y polimerización [13].



1.2 Zeolitas

La historia de las zeolitas comenzó en 1756 cuando el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronsted descubrió a la estilbita, la primera zeolita natural. Él reconoció a las zeolitas como una nueva clase de materiales que consistían de aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos. Debido a que este mineral exhibía liberación de vapor de agua al calentarse, Cronsted lo llamó “zeolita”, término derivado de dos palabras griegas, “*zeo*” y “*lithos*” que significan “*hervir*” y “*pedra*”, respectivamente [14].

Las zeolitas son aluminosilicatos con estructuras cristalinas bien definidas que pueden describirse en base a tetraedros TO_4 (T=Si, Al) unidos por un átomo de oxígeno ubicado en los vértices de dichos tetraedros. La conexión de los tetraedros forma una estructura tridimensional con una geometría particular que está conformada por canales y cavidades. Las zeolitas pueden ser incoloras o blancas, con densidad de 2,0 a 2,3 g/cm³, aunque algunas tienen mayor densidad debido a la presencia de otros elementos químicos. Su dureza oscila entre 3,5 y 5,5, de acuerdo a la escala de Mohs [4,10-15].

1.2.1. Características de las zeolitas

Las características más importantes de las zeolitas se resumen a continuación [10,16]:

- Un volumen de vacío interior que proporciona una alta área superficial de hasta 600 m²/g o incluso mayor (en zeolitas desaluminadas puede ser superior a 700 m²/g).
- Un diámetro de poro comprendido entre 0,2 y 1,2 nm, mientras que el diámetro de las cavidades se encuentra en el intervalo de 0,6 y 1,2 nm.
- Una capacidad de adsorción igual o inferior a 0,35 cm³/g.
- La capacidad de intercambio catiónico es de hasta 650 meq/g de zeolita.
- La capacidad de absorber y transformar moléculas en el volumen interior de la zeolita.
- Una alta estabilidad térmica que va desde 200 hasta más de 1000°C.
- Las zeolitas son amigables con el medio ambiente en procesos industriales, en concordancia con principios de la Química Verde.

1.2.2. Unidades de construcción estructurales de zeolitas

1.2.2.1. Unidad de Construcción Primaria (UCP)

Como se mencionó anteriormente, la estructura de las zeolitas está conformada por tetraedros TO_4 que comparten átomos de oxígeno ubicados en los vértices dando lugar a una estructura tetra-conectada tridimensionalmente. Comúnmente, los átomos T se refieren a átomos de silicio (Si) y aluminio (Al). En algunos casos, otros átomos tales como P, B, Fe, Ga, In, Be, Ge, entre otros, pueden estar involucrados, denominándose en estos casos materiales zeotipos. Como se muestra en la figura 3, los tetraedros TO_4 son, entonces, las Unidades de Construcción Primarias (UCPs) del entramado estructural de la zeolita [4].

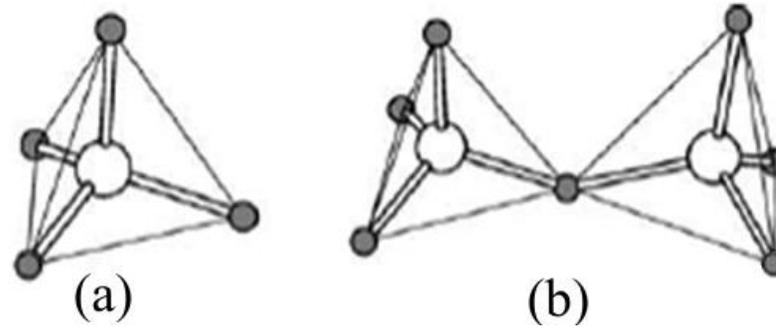


Figura 3. Representación de las unidades de construcción primarias (a) Tetraedro TO_4
(b) Tetraedro TO_4 compartiendo un vértice común de oxígeno.

En zeolitas, la presencia de tetraedros AlO_4 , que poseen una estructura aniónica, requieren cationes para compensar la carga negativa generada por dichos tetraedros. Por ello, la fórmula empírica de una zeolita puede ser expresada como:



Donde A es un catión metálico de valencia n . Los cationes y las moléculas de agua suelen estar localizados en los canales o las cajas.

En la figura 4 se muestra un centro tipo Brønsted de un sólido zeolítico. El resultado de la valencia inferior del átomo de aluminio en comparación con el átomo de silicio genera una carga negativa que al ser compensada por protones forma un sólido ácido.

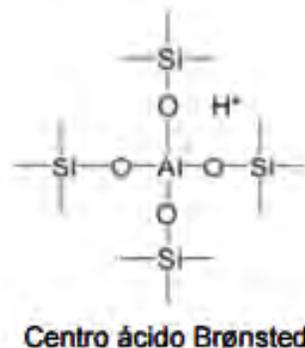


Figura 4. Representación estructural de un centro ácido en una zeolita.

El número relativo de tetraedros AlO_4 controla la carga negativa en el entramado de la zeolita y de cierta forma su acidez. La concentración de protones y sus ubicaciones en la zeolita controlan la actividad en las reacciones catalizadas por medio ácido [10].

1.2.2.2. Unidades de Construcción Secundarias (UCSs)

Las Unidades de Construcción Secundarias (UCSs) se forman al juntar grupos de UCPs. El ejemplo más simple de las UCSs son los anillos. Todas las estructuras zeolíticas pueden ser vistas como si estuvieran formadas por anillos de tetraedros de diferentes tamaños (figura 5). En general, un anillo que contiene n -tetraedros es llamado n -anillo. Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8, 10 o 12 tetraedros. También se han preparado materiales con anillos formados de 14 [17,18], 18 [19] y 20 [20] tetraedros. Por otro lado, materiales con 3 [21] o 9 [22,23] anillos son raros.

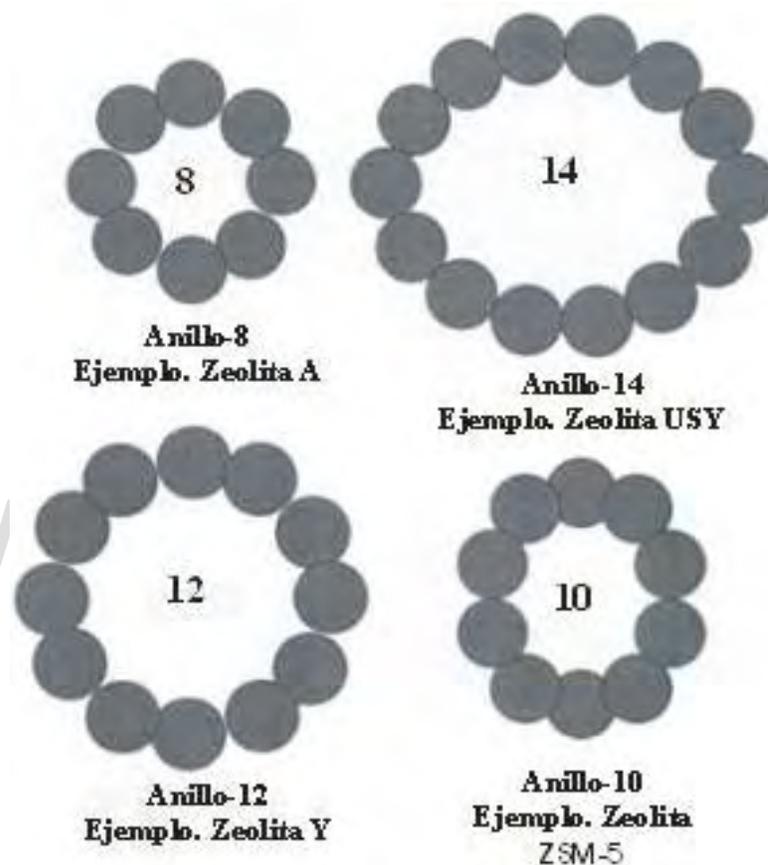


Figura 5. Tamaños de poros de zeolitas ilustrados con modelos de empaque de oxígeno.

El siguiente nivel de complejidad se obtiene en la construcción de unidades más grandes que las UCSs a partir de los n -anillos dando lugar a un conjunto diverso e interesante de estructuras. Por ejemplo, las cajas son poliedros de diferentes formas y geometrías que se construyen por la conexión de anillos de diferentes tamaños. Tanto en minerales zeolíticos como en zeolitas sintéticas, las cajas pueden contener cationes, moléculas de agua, moléculas de compuestos orgánicos pequeñas, entre otros. En la Figura 6 se observa que la caja de la cancrinita (o caja ϵ) y la caja de la sodalita (o caja β) se forman por la conexión de 4 y 6 anillos en diferentes arreglos [15].

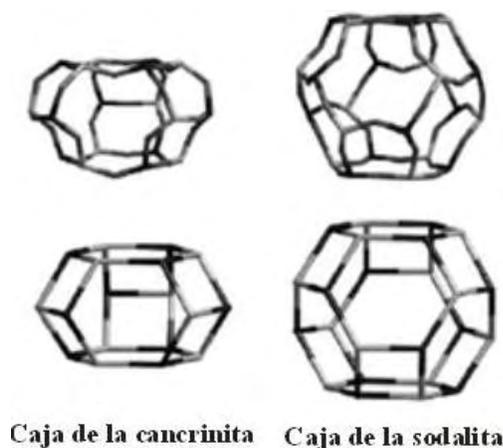


Figura 6. Cajas encontradas frecuentemente en las zeolitas (cancrinita y sodalita).

Las cadenas son UCSs poliédricas unidimensionales que se encuentran con frecuencia en las estructuras de las zeolitas. La figura 7 muestra cinco tipos de unidades de cadena que son la cadena de *doble zig-zag*, la cadena de *diente de sierra doble*, la cadena *doble cigüeñal*, la cadena de *narsarsukita* y la cadena *pentasil*, respectivamente. Las tres cadenas dobles están compuestas de bordes compartiendo 4 anillos pero con diferentes orientaciones (arriba o abajo) de la cuarta conexión de un tetraedro. La cadena pentasil es característica de la familia de zeolitas de alto contenido de silicio como *MFI* y *MEL* [4]. Se debe mencionar que la cadena narsarsukita se encuentra frecuentemente en estructuras de la familia $AlPO_4$.

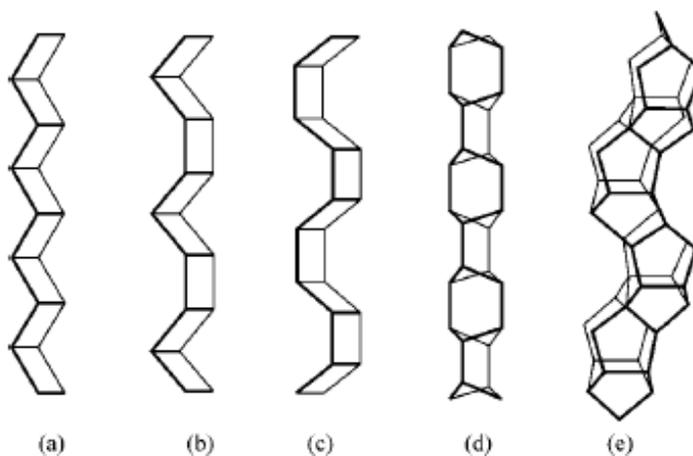


Figura 7. Cadenas que se encuentran en estructuras zeolíticas. (a) cadena *doble zig-zag*, (b) cadena de *diente de sierra doble*, (c) cadena de *doble-cigüeñal*, (d) cadena *narsarsukita*, (e) cadena *pentasil*.

Las cavidades son unidades poliédricas que difieren de las cajas por el hecho de que contienen ventanas que permiten el paso de moléculas desde el exterior hasta el interior, y viceversa. Las cavidades no deben ser infinitamente extendidas y debe distinguirse de otras unidades, tales como los poros y los canales. Un canal es un poro que es infinitamente extendido en al menos una dimensión con un tamaño de apertura mínimo (*n*-anillo) que permite a las moléculas difundirse a lo largo del poro. En varias zeolitas, los canales se intersectan formando sistemas en dos y tres dimensiones [15].

1.2.3. Clasificación de las zeolitas

Las estructuras zeolíticas han experimentado un crecimiento importante en cuanto a su descubrimiento tal como se reporta en el atlas de las estructuras tipo de las zeolitas a través de los años. Para 1970 (cuyo año fue publicada la primera edición) se describieron 27 estructuras y para el año 2007 (sexta edición) son 176 estructuras únicas que han sido aprobadas, asignándosele un código de 3 letras por la comisión encargada de la Asociación Internacional de las Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) [24]. Debido a la variedad de estructuras de las zeolitas, un único sistema de clasificación puede ser difícil de lograr. Por esto, se muestran dos modos de clasificación.

1.2.3.1. Contenido de silicio

En la tabla 1, se dan a conocer los tipos de zeolitas en la cual se relaciona la cantidad de silicio con respecto a la cantidad de aluminio que se encuentra dentro de la estructura zeolítica [15].

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al contenido de silicio.

Tipo de Zeolita		Ejemplo	
Contenido de Silicio	Relación de Si/Al	Zeolita Natural	Zeolita Sintética
Bajo	1-2	Cancrinita, Analcima	A, X
Medio	2-5	Erionita, Chabasita	Y, L, Ω
Alto	5-100	FER, Melanofolgita	MFI, BEA

En la condición en que la zeolita no contiene aluminio o cualquier heteroelemento, se estima que dicho material es 100% silicio. En este caso la relación Si/Al es infinita. Generalmente, este material es inactivo en procesos de adsorción, intercambio iónico y de catálisis. El ejemplo más común está representado por la silicalita [25].

1.2.3.2. Tamaño del poro

En la tabla 2, se dan a conocer los tipos de zeolita considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino de la zeolita [16].

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros.

Tipo de poro	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro (θ , nm)	Ejemplos
Extragrande	≥ 14	$\theta > 0,9$	USY, VPI-5, UTD-1
Grande	12	$0,6 < \theta < 0,9$	Y, β , Ω , Mordenita
Mediano	10	$0,5 < \theta < 0,6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$0,3 < \theta < 0,5$	Erionita, A

La cantidad de átomos de oxígeno contenidos en la abertura de los poros permite clasificar a las zeolitas de acuerdo al diámetro de los mismos, repercutiendo en la accesibilidad del ingreso de moléculas de diámetro cinéticos diferentes al interior de los poros y cavidades de las zeolitas.



1.2.4. Síntesis de las Zeolitas

En 1862, San Claire Deville reporta la primera síntesis de una zeolita, la levinita [14]. Sin embargo, Barrer y Milton son considerados los pioneros en la síntesis de las zeolitas debido a que sus investigaciones dieron inicio al gran progreso alcanzado en los últimos 70 años. Tanto así que un número considerable de zeolitas con nuevas estructuras, composiciones y propiedades se han preparado con éxito a través de los continuos esfuerzos sintéticos. Siguiendo esta idea, grandes mejoras se han alcanzado en la síntesis de las zeolitas. En particular, la síntesis de materiales a base de sílice con poros extra grandes y sistemas de canales interconectados, así como el control adecuado de los tamaños y las morfologías de los cristales de estos materiales [26]. A continuación se describen los aspectos relevantes de la metodología más comúnmente usada para la síntesis de zeolitas: *síntesis hidrotermal*.

1.2.4.1 Síntesis hidrotermal

La técnica sintética hidrotermal de zeolitas (o *zeolitización*) se ha convertido en la ruta básica para la síntesis de las zeolitas. La síntesis hidrotermal hace referencia a reacciones que ocurren bajo condiciones de altas temperaturas ($>80^{\circ}\text{C}$) y altas presiones ($>1\text{ atm}$) en un sistema cerrado en la que están presentes compuestos que proveen al medio de reacción, silicio, aluminio y cationes metálicos alcalinos. También, en muchos casos, está presente una molécula orgánica que se conoce como Agente Director de Estructura (*ADE*) [27].

Algunas de las condiciones de reacción para la síntesis hidrotermal de zeolitas se describen a continuación:

* Fuentes de Si y Al

La naturaleza física y química de los reactivos tiene un efecto importante en la cristalización de las zeolitas. Los elementos de Si y Al generalmente están presentes en la mezcla de reacción en forma de hidróxidos amorfos, óxidos hidratados o sólidos relacionados, tales como el silicato de aluminio e inclusive arcillas calcinadas contentivas de aluminio y silicio.

Las fuentes comunes de silicio son silicato de sodio, sílice coloidal, sílice fundida (SiO_2), tetrametilortosilicato (TMOS) y tetraetilortosilicato (TEOS). Por otra parte, las fuentes de aluminio que comúnmente se usan son aluminato de sodio, pseudo-boehmita (AlO_2H), hidróxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio y aluminio metálico en polvo. En varios estudios se ha encontrado que diversas fuentes de los precursores, tanto de aluminio como de silicio, pueden afectar la velocidad de cristalización, el tamaño del cristal, la distribución del tamaño de partícula, y por ende, la obtención de una fase preferible sobre otra en iguales condiciones de reacción [26,28].

* Relación Si/Al

La relación Si/Al en el sistema de reacción juega un papel importante en la determinación de la estructura y composición del producto cristalizado. En general, las zeolitas con baja relación Si/Al ($\text{Si/Al} \leq 5$) como las zeolitas A (*LTA*), X (*FAU*), y sodalita (*SOD*) son preparadas a partir de mezclas de reacción con fuerte alcalinidad, mientras que las zeolitas de alta sílice ($\text{Si/Al} > 5$) como la zeolita beta (*BEA*), ZSM-11 (*MEL*) y ZSM-5 (*MFI*) se preparan a partir de un gel con alcalinidad débil o en medio neutro en presencia de iones fluoruros. Sin embargo, no existe una correlación cuantitativa de la relación Si/Al en el sistema de reacción inicial y en el producto final [26].



* Agente Director de Estructura (ADE)

La incorporación del ADE (también denominado templante) durante la síntesis del sólido contribuye, mediante los enlaces que se forman, a la estabilidad del sólido y permite su formación. También controla la formación de una estructura potencialmente microporosa, por el denominado *efecto de plantilla* [26]. La eliminación del ADE después de la síntesis proporciona los huecos microporosos (canales y cavidades) al material sintetizado.

Los ADEs de tipo inorgánico son cationes y/o aniones de bases (por ejemplo, LiOH, NaOH), sales (por ejemplo, NH_4F , NaCl) o ácidos (por ejemplo, HF), que son añadidos o completados cuando no están presentes en las fuentes de Si y/o Al. Los ADEs de tipo orgánico son preferentemente hidróxidos de alquilamonio o arilamonio o las sales de éstos, aminas, alcoholes, entre otros, que son introducidos directamente en la mezcla de reacción.

* Mineralizador

Un mineralizador es una especie química que hace posible la formación de una fase sólida más estable a partir de otra sólida menos estable a través de un proceso de disolución-precipitación o cristalización.

El ion oxhidrilo (OH^-) es el mineralizador más común para las zeolitas. A menudo está presente en las fuentes de Si y/o Al. Cuando éste no es el caso o cuando su concentración es baja, se adicionan bases orgánicas o inorgánicas que también pueden ser usadas como ADE. De acuerdo al pH requerido para la mezcla de reacción, las sales o ácidos del ion fluoruro son añadidos como fuentes de mineralizador.

* Solvente

Hasta ahora, el agua sigue siendo el solvente más utilizado en la mezcla de reacción. Sus propiedades son muy adecuadas para la disolución y, con la ayuda del mineralizador, permite la cristalización en base a las condiciones térmicas de la transformación. Otras cualidades que presenta como ventaja es su baja toxicidad, bajo costo, buena estabilidad térmica y conductividad [26].

* Alcalinidad

La mayoría de las zeolitas son cristalizadas en sistemas básicos $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, donde M, generalmente es un metal alcalino. Para estos sistemas, la alcalinidad es definida como la relación molar OH^-/Si o la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$. Una alta alcalinidad incrementa la solubilidad de las fuentes de Si y Al, lo cual disminuye el grado de polimerización de los aniones silicatos y acelera la polimerización de los iones polisilicatos y aluminatos. Por ello, el aumento de la alcalinidad reduce los periodos de inducción, de nucleación y la velocidad de cristalización de las zeolitas.

* Temperatura

La temperatura es un factor importante en la síntesis de zeolitas. En toda síntesis de zeolitas se debe prestar especial atención a la temperatura de cristalización debido a su fuerte efecto sobre la formación estructural. La fase de la zeolita deseada normalmente sólo se puede obtener dentro de un rango de temperatura específico. En general, el aumento de la temperatura incrementa tanto la velocidad de nucleación como la velocidad del crecimiento cristalino [29,30].

* Tiempo de cristalización

En general, la cristalinidad aumenta con el tiempo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las zeolitas son fases termodinámicamente metaestables. Por lo general, la ley de Ostwald de reacciones sucesivas se cumple en la síntesis de las zeolitas. Este fenómeno indica la preferencia de formación de dos fases diferentes, a través de la nucleación de especies que luego crecen a partir de una sobresaturación de la mezcla, con el fin de minimizar la energía superficial del material [31]. En la Figura 8 se muestra la evolución del rendimiento de una serie de zeolitas en función del tiempo de cristalización.

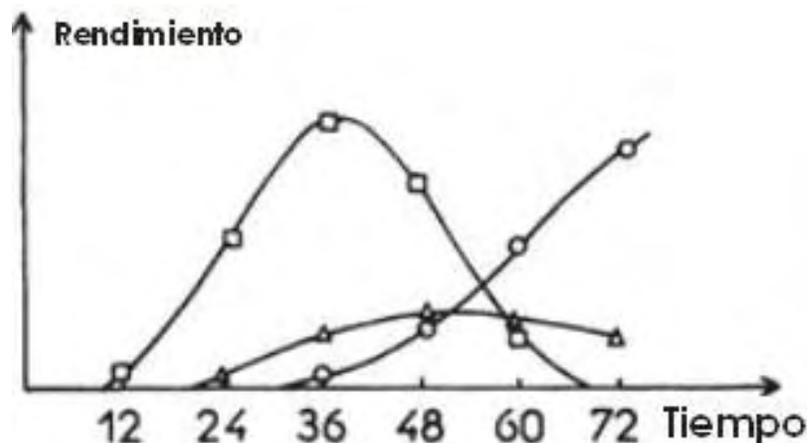


Figura 8. Evolución de tres zeolitas con respecto al tiempo en una mezcla de reacción: $5\text{Na}_2\text{O}$; $0.11 (\text{TMA})_2\text{O}$; $1\text{Al}_2\text{O}_3$; 13.7SiO_2 ; $220\text{H}_2\text{O}$ a 150°C (omega (□), sodalita (Δ) y analcima más cristobalita (\circ)) [26]

Inicialmente, alrededor de las 12 horas, se observa la aparición de una fase metaestable (zeolita Ω), luego de transcurridas 36 horas, se evidencian otras fases junto con ella (analcima más cristobalita y sodalita). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la formación de zeolitas no se racionaliza sólo sobre una base termodinámica, sino que también debe ser considerada la cinética [32].

* Agitación

Con el fin de obtener y mantener una buena homogeneidad de la temperatura, se prefiere una síntesis bajo agitación. Sin embargo, las zeolitas se sintetizan típicamente bajo condiciones estáticas en el laboratorio porque los problemas técnicos asociados con la agitación no son fáciles de resolver (trabajando en un reactor cerrado). De hecho, se ha observado que la agitación modifica la selectividad para la formación de diferentes fases zeolíticas. Varios estudios han demostrado que con la agitación se suelen obtener cristales más pequeños [26].

* Presión

En síntesis hidrotermal, la cristalización generalmente se realiza bajo condiciones de presión autógena. La influencia de la presión ha sido poco estudiada excepto en los casos de formación de zeolitas naturales donde se ha evidenciado que una fuerte presión favorece las estructuras más densas.



1.2.4.2. Mecanismos de formación de las zeolitas

Hasta ahora, el mecanismo de la síntesis de zeolitas a nivel molecular se entiende poco, esto quizás es debido a la complejidad de las reacciones químicas y equilibrios entre los componentes sólidos y disueltos involucrados en el proceso de cristalización. Aun cuando existen desacuerdos, la formación de zeolitas desde el gel amorfo inicial hasta los productos cristalinos porosos puede ser descrita mediante la propuesta de dos mecanismos. El mecanismo de transformación en fase sólida y el mecanismo de transformación mediada por solución.

* Mecanismo de la transformación en la fase sólida

En los últimos años de 1960, Flanigen y Breck investigaron la cristalización de las zeolitas *LTA* y *FAU* bajo condiciones hidrotermales. La cristalización mostraba las típicas curvas de crecimiento en forma de S que implican un período de inducción seguido por un rápido crecimiento repentino. Sus resultados experimentales respecto a los cambios morfológicos se explicaron como un ordenamiento progresivo del gel a partir de la distribución aleatoria inicial a medida que avanza la cristalización, lo que llevó a la conclusión de que el crecimiento cristalino tiene lugar predominantemente en la fase sólida.

El mecanismo de transformación en fase sólida puede mostrarse mediante la representación esquemática de la figura 9, propuesta por Breck [33]. La estructura del gel se despolimeriza mediante iones hidróxido y luego los aniones de aluminosilicato y silicato presentes en el gel hidratado se reorganizan alrededor de las especies de cationes hidratados para formar las unidades poliédricas básicas. Estas unidades poliédricas se enlazan para formar las zeolitas cristalinas de forma ordenada.

En general, el mecanismo de transformación en fase sólida implica la despolimerización y reordenamiento de gel amorfo. Se propone que la nucleación y el crecimiento cristalino se producen en la fase sólida sin la participación de la fase líquida.

En 1970, Flanigen presentó un ejemplo de la transformación sólida de la zeolita NaX (*FAU*) en un gel seco con la composición molar 1,1 Na₂O: 1 Al₂O₃: 2,7 SiO₂: 4,6 H₂O. Se formó zeolita NaX en rendimientos de 2 y 20% después de 10 y 47 días a temperatura ambiente, respectivamente. Parece que la cristalización de la zeolita se produjo únicamente en el sólido sin la participación de la fase líquida [34].

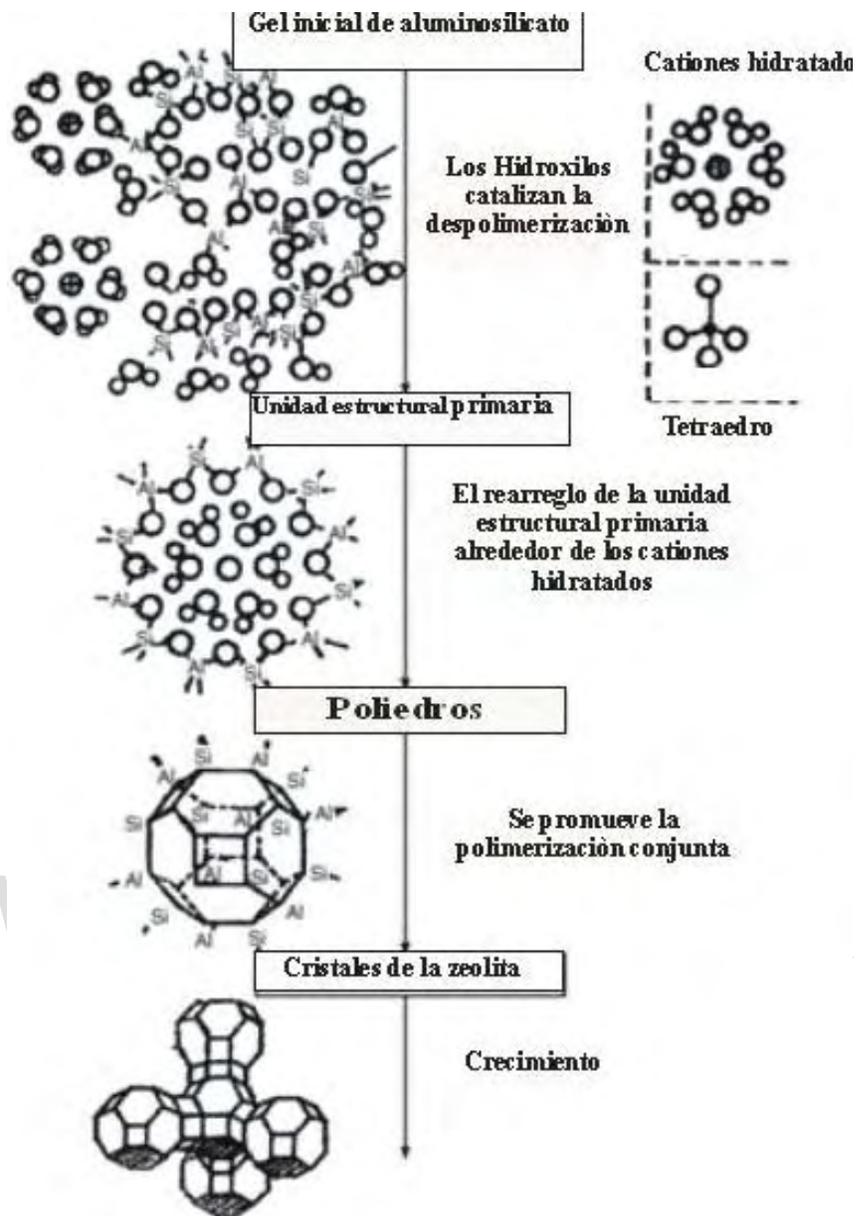


Figura 9. Mecanismo de transformación en la fase sólida de zeolitas por síntesis hidrotermal [4].

* Mecanismo de transformación mediada por solución

A finales de la década de 1960, Kerr [35] y Ciric [36] propusieron el mecanismo de transformación mediado por solución en base a sus experimentos. De acuerdo con este mecanismo, la zeolita puede formarse por la disolución del gel en medio básico seguido por la deposición de cristales de zeolita de especies derivadas del gel en solución.

Zhdanov [37] validó aún más el mecanismo. Sus experimentos mostraron que la composición de los cristales dependía de la fase líquida en la que se cristalizaban. La figura 10 es una representación esquemática del mecanismo de transformación mediado por solución.

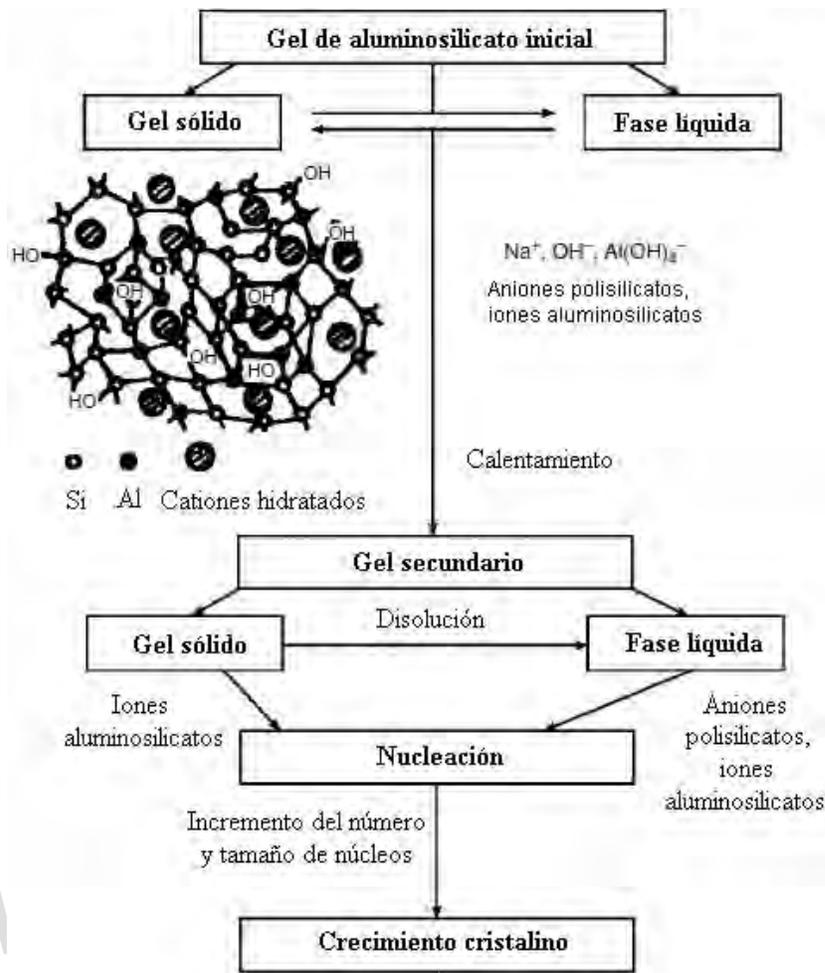


Figura 10. Ilustración esquemática del mecanismo de transformación mediada por solución.

De este modo, se puede decir que este mecanismo plantea que el gel sólido debe estar en equilibrio con la fase líquida. Posteriormente, se forman diversos núcleos a partir de las especies disueltas del gel, las cuales crecen y finalmente producen los cristales.

1.2.4.3. Otros métodos sintéticos

Se han desarrollado otras rutas sintéticas basadas en modificaciones de la síntesis hidrotérmal. Entre ellas se encuentran: síntesis solvotérmal [38], síntesis ionotérmal [39], síntesis en presencia de iones fluoruro [40,41], síntesis hidrotérmal asistida por microondas [42,43], síntesis a base de microemulsión [44], síntesis de conversión de gel seco [45] y síntesis combinatoria [46].

1.2.5. Aplicaciones de las zeolitas

Si bien no fue hasta después de mediados del siglo XVIII que se reportan minerales zeolíticos, el uso de las zeolitas se remonta desde tiempos pasados como en el imperio romano, donde las obras hidráulicas construidas por los “arquitectos” fueron ejecutadas con cemento romano (una mezcla de rocas zeolíticas y óxido de calcio). En América, muchas edificaciones y templos de los indígenas establecidos en el sur de México, hoy estado de Oaxaca, se construyeron en tiempos precolombinos con bloques tallados de rocas zeolíticas [16].



Existen diversos campos de aplicación para las zeolitas, tanto naturales como sintéticas. Por ejemplo, en la industria agropecuaria se producen fertilizantes orgánicos, órgano-minerales y nitrogenados, suplementos minerales para el suelo de los invernaderos y suplementos nutricionales para los animales, se tratan los efluentes en granjas ganaderas y avícolas. En los bienes de consumo masivo, las zeolitas se encuentran relacionadas a productos de higiene, cosméticos, detergentes e insecticidas. Por otra parte, en medicina se utilizan en la purificación de la insulina y de la sangre, así como también en la producción de medicinas para tratamientos dérmicos y dolencias gástricas [47,48].

Además, se conoce que las zeolitas tienen características por las que exhiben propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y dieléctricas, bajo ciertas condiciones. En áreas de semiconductores, polímeros conductores, baterías, membranas e inclusive sensores químicos se investigan intensamente nuevas aplicaciones usando materiales zeolíticos [15,49,50].

1.2.5.1. Principales aplicaciones industriales de las zeolitas

A partir de las zeolitas sintéticas A, X e Y, continuando con la serie de las zeolitas ZSM e incluyendo algunas zeolitas naturales, estos materiales han sido objeto de intensa actividad y desarrollo de investigaciones en aplicaciones en los últimos 60 años para intercambio iónico, adsorción y catálisis [16,51].

* Intercambio iónico

- Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+}).
- Eliminación de iones NH_4^+ de aguas servidas.
- Eliminación de metales pesados de residuos industriales.
- Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs^+ y Sr^{2+}).

* Adsorción

Purificación

- Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural).
- Purificación de gases industriales (adsorción de CO_2 y H_2O).
- Eliminación de compuestos orgánicos de residuos industriales y aguas superficiales.
- Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas.

Separación

- Xilenos.
- Olefinas.
- Parafinas lineales ramificadas.

* Catalizadores

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolita. El primer catalizador zeolítico (zeolita Y) fue reportado por la compañía *Mobil Oil Corporation* en 1962 para su uso en la reacción de craqueo [52]. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas se debe a mejoras con respecto a la actividad y la selectividad. Dichas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades ejercen una selectividad de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición [16,53]. Por ello, la conversión catalítica de hidrocarburos sobre aluminosilicatos ácidos cristalinos es aplicada en procesos de diversas reacciones como:

- Craqueo catalítico de *n*-hexano [54,55], *n*-heptano [56], *n*-decano [57] y cumeno [58].
- Hidrocraqueo [59,60].
- Isomerización de olefinas y aromáticos [61,62].
- Hidroisomerización de alcanos [63].
- Transformación de metanol en olefinas [64].
- Alquilación de aromáticos [65].
- Desproporción de tolueno y etilbenceno [66,67].
- Oligomerización de propeno [68].
- Polimerización de acetileno, metilacetileno y etilacetileno [69].
- Ciclodimerización Diels-Alder de 1,3-butadieno [70].

1.2.6. Zeolita beta (BEA)

En el año 1967 se patentó la zeolita beta, por investigadores de la compañía *Mobil Oil Corporation*, con presencia de sodio como catión de compensación. Este material presentó excelentes propiedades de adsorción de *n*-hexano, ciclohexano y agua. Se utilizó como intercambiador iónico para metales como calcio (II), manganeso (II) y lantano (III). También, se reportó su empleo en la conversión de hidrocarburos mostrando actividad después de tratamientos térmicos con temperaturas comprendidas en el rango de 200 y 900°C por periodos de hasta 48 horas en la reacción de craqueo catalítico [71]. La fórmula general de esta zeolita es:



con: $x < 1$, $y = 5-100$, $w \leq 4$, donde TEA es el ion tetraetilamonio.

En 1988, Higgins y colaboradores [72] propusieron la existencia de tres polimorfos (A, B y C) en la estructura de la zeolita beta en forma desordenada. Simultáneamente, Newsam y Tracey [73] indicaron la existencia de dos polimorfos (A y B) en la estructura de esta zeolita (figura 11) pero señalaron que el intercrecimiento de éstos da lugar a la formación de otras formas.

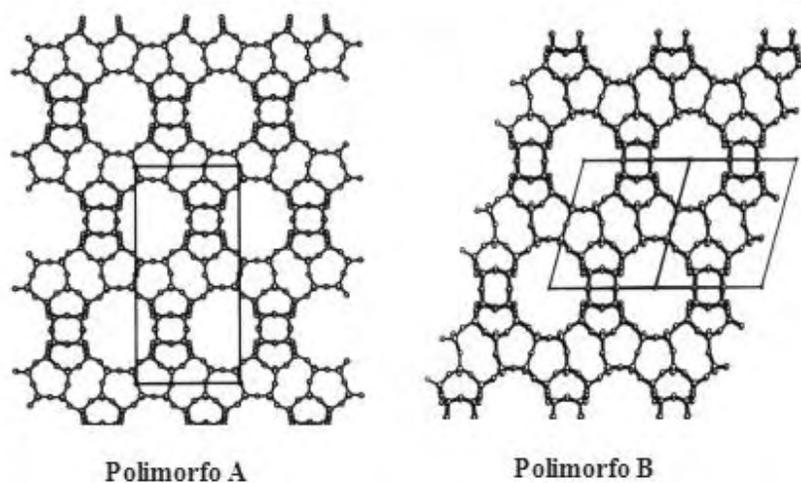


Figura 11. Representación de las estructuras polimórficas de la zeolita beta.



La estructura de la zeolita beta está relacionada con un desplazamiento de las conformaciones ordenadas polimórficas en el plano [001]. En la tabla 3 se presentan los parámetros de la celda unidad de los polimorfos propuestos para la zeolita beta.

Tabla 3. Parámetros de celda de los dos polimorfos de la zeolita beta.

Polimorfo	Grupo espacial	Sistema cristalino	Parámetros de celda
A	$P4_122$	Tetragonal	$a = 12,66 \text{ \AA}, c = 26,41 \text{ \AA}$
B	$C2/c$	Monoclínico	$a = 17,89 \text{ \AA}, b = 17,92 \text{ \AA}, c = 14,33 \text{ \AA}$ $\beta = 114,8^\circ$

La zeolita beta está conformada por un sistema de tres canales, dos de ellos de dimensiones idénticas ($\cong 5,6 \text{ \AA}$) que se encuentran perpendiculares entre sí y el otro que está ubicado paralelo al eje c ($6,7-7,7 \text{ \AA}$). Los canales están interconectados por poros de 12 átomos de oxígeno, por lo que se clasifica como una zeolita de poro grande.

1.3. Materiales mesoporosos

De acuerdo a la IUPAC, los sólidos mesoporosos son aquellos que contienen poros de tamaño comprendido entre 2 y 50 nm. Los primeros materiales mesoporosos ordenados fueron reportados en 1992 por la compañía *Mobil Oil Corporation* siendo conocidos como las mesofases de sílice tipo *M41S*. Los investigadores de la Mobil emplearon surfactantes (materiales que se organizan de diferente forma dependiendo de su concentración en solución) como agentes directores de estructura para dirigir la formación de los materiales mesoestructurados de SiO_2 [74].

La primera síntesis de un sólido mesoporoso ordenado se logró en 1971 por Chiola y colaboradores [75] utilizando surfactantes activos catiónicos como halogenuros de alquil-trialquilamonio, halogenuros de alquil-di-alquil-mono-arilamonio, halogenuros de aril-tri-alquilamonio y halogenuros de dialcoxiéter-di-aril(alquil)amonio. Posteriormente, en 1990, Yanagisawa y colaboradores [76] reportaron la formación de un sólido mesoporoso usando soluciones de cloruro de alquilamonio como moléculas de autoensamblaje. Los sólidos obtenidos presentaron un área superficial de aproximadamente $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, debido a una descripción limitada de la síntesis y características de los materiales, sus publicaciones no condujeron a un gran avance como si lo hicieron las publicaciones y patentes de los investigadores de la *Mobil*.

A diferencia de otros materiales, los materiales mesoporosos ordenados poseen algunas características excepcionales como tamaño y forma de poro bien definidos, una distribución estrecha del tamaño de poro, un sistema de estructura de poro (o canal) altamente ordenado a nivel nanométrico, diversas composiciones de la pared, morfologías regulares controlables, entre otras. Dichas características permiten a los materiales mesoporosos la viabilidad de estudios en áreas relacionadas como la catálisis de moléculas voluminosas y la adsorción selectiva.

La gran ventaja del material mesoporoso ordenado es que tiene una gran área superficial superando, en muchos casos, $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y un gran volumen de poro, que puede alcanzar hasta $1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. La gran desventaja es su pared amorfa. Esto da como resultado baja estabilidad hidrotérmica, térmica y mecánica, así como una baja acidez.

1.3.1. Familia *M41S*

El acrónimo *M41S* es el término genérico empleado para varios tipos de materiales mesoporosos *MCM* (*Mobil Composition of Matter*). Todos los materiales *M41S* tienen poros uniformes bien definidos que están ordenados. Sin embargo, las paredes de los poros consisten de sílice amorfo que pueden alojar diversos heteroelementos como Al [77], Ti [78], Co [79], Zr [80], Fe [81], entre otros.

Los diversos tipos de materiales *M41S* se pueden distinguir por el número después de la sigla *MCM*. Los tres materiales más importantes son: *MCM-41* (hexagonal), *MCM-48* (cúbico) y *MCM-50* (laminar), como se observa en la figura 12.

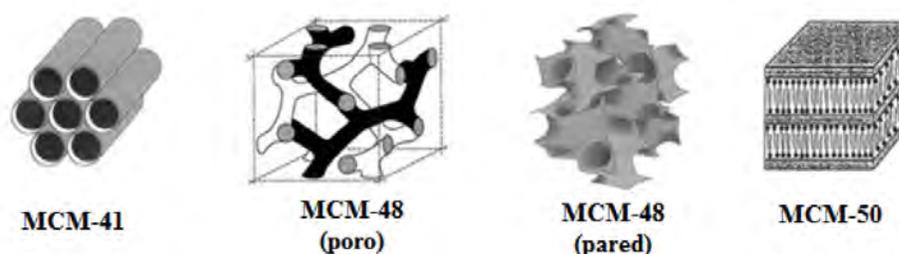


Figura 12. Estructura de los materiales de la familia *M41S*

En general, la mayoría de estos materiales son preparados en medios básicos con sales cuaternarias de amonio del tipo $(C_nH_{2n+1}(C_mH_{2m+1})_3NX$, con $n = 6-22$, $m = 1-4$ y $X = OH^-, Cl^-, Br^-$ o HSO_4^-) o surfactantes del tipo $([C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N-C_sH_{2s}-N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]_2Br$ con m y $n = 16-18$, y $s = 2-12$). Sin embargo, sulfatos, sulfonatos, fosfatos y ácidos carboxílicos con cadenas alquílicas largas son también utilizados para la síntesis de los materiales *MCM-41* y *MCM-50* [74].

1.3.1.1. Material *MCM-41*

La estructura del material *MCM-41* consiste de una estructura tipo óxido de silicio que forma poros hexagonales con una alta área superficial de hasta $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un gran volumen de poro ($1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$). Los poros son muy uniformes causando distribuciones de tamaño de poro estrechas. Los poros son unidireccionales y están dispuestos en una estructura tipo panal sobre escalas de longitud micrométrica, como se muestra en la figura 13.

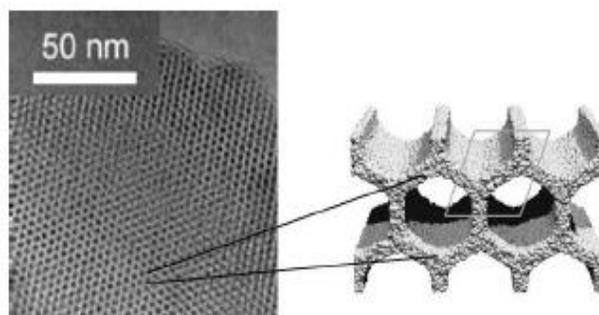


Figura 13. TEM del material *MCM-41* y una representación esquemática de la forma hexagonal de los poros.

La simetría hexagonal del ordenamiento de los poros (grupo espacial: $P6m$) se muestra en el patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 (figura 14). Típicamente el patrón contiene cuatro líneas de difracción (d_{100} , d_{110} , d_{200} , d_{210}) a ángulos bajos ($2\theta < 10^\circ$). El espaciamento interplanar generado por celdas unidades de tamaños relativamente grandes produce reflexiones a ángulos bajos.

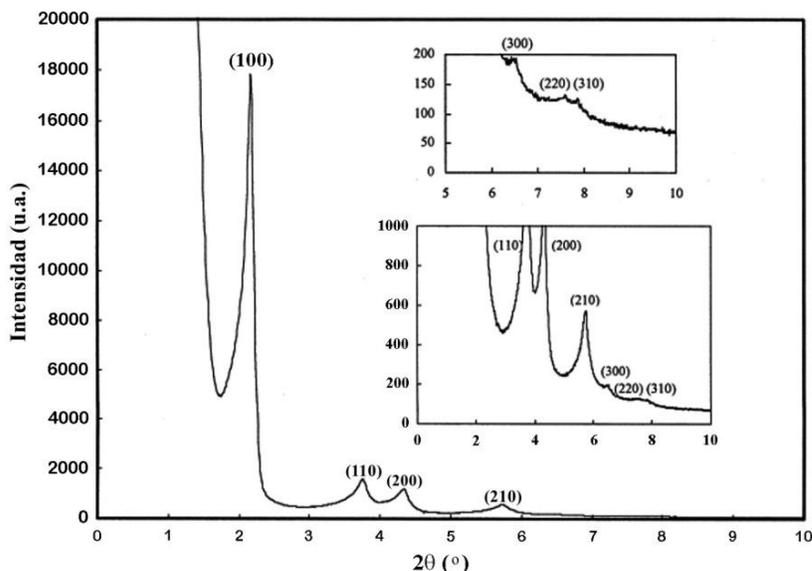


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X del MCM-41 con los índices de los planos correspondientes [82].

Los espaciamentos son: $d_{100} = 3,90$ nm, $d_{110} = 2,26$ nm, $d_{200} = 1,95$ nm, $d_{210} = 1,48$ nm.

Para una estructura clásica MCM-41, los poros pueden tener diámetros entre 1,5 y 20 nm. Los poros más grandes sólo pueden obtenerse con la adición de agentes de hinchamiento, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr) [83] y N,N-dimetilhexadecilamina (DHDA) [84]. Las paredes de los poros son bastante delgadas con un espesor entre 1,0 y 1,5 nm.

1.3.2. Síntesis de mesoporosidad

La síntesis de tamices moleculares mesoporosos se refiere principalmente a una "construcción de poros". Uno de los enfoques para llevar a cabo esta "construcción" se basa normalmente en el autoensamblaje de una especie química impulsada por interacciones intermoleculares como enlaces tipo puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals.

El principio básico de la síntesis es la formación de un sólido inorgánico poroso a través de un mecanismo de plantilla. La plantilla más común para la sílice mesoporosa es una molécula orgánica. Las moléculas orgánicas que son responsables de la estructuración del sólido, son anfífilas o anfipáticas. Es decir, están formadas por al menos dos dominios con propiedades muy diferentes, una zona hidrofílica (cabeza) y otra hidrofóbica (cola). Dicha característica, es propia de los surfactantes.

Una de las propiedades fundamentales de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. Las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella por el efecto hidrófobo. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce

rápida la saturación del área interfacial y como consecuencia, el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, denominada Concentración Micelar Crítica (CMC), el surfactante produce estructuras de asociación llamadas micelas. Las micelas contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar no interactúa con el ambiente acuoso. La CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a ésta (repulsión entre partes polares) [85].

1.3.2.1. Formación de la mesoestructura: Mecanismo de autoensamblaje cooperativo

El mecanismo de reacción se puede ver a tres escalas de longitud: (1) el molecular, que se concentra en la interacción entre los precursores orgánicos e inorgánicos y sobre el proceso de polimerización de sílice; (2) la escala mesoscópica, que implica el desarrollo de las estructuras micelares y del ordenamiento, y finalmente; (3) la macroescala, que está relacionada con la forma/morfología del producto final.

Diversas propuestas se han planteado como modelos para describir los detalles del autoensamblaje cooperativo del surfactante y las especies de silicato. Dentro de los principales mecanismos de formación se mencionan: la plantilla del cristal líquido por Beck [86], el acoplamiento de densidad de carga por Monnier [87], el mecanismo generalizado de la plantilla del cristal líquido basado en la interacción entre surfactante y especies inorgánicas por Stucky [88,89], el mecanismo de ensamble del rodillo de silicato por Davis [5,90], las hojas plegables por Inagaki [91] y la plantilla del cristal líquido por Attard [92] y Göltner [93]. Todos estos mecanismos se derivan del propuesto por Beck.

1.3.2.2. Mecanismo de formación del material *MCM-41* según Davis

Davis y colaboradores [4,5,90] plantearon el mecanismo del ensamble de rodillos de silicatos. En la figura 15 se muestra un diagrama que resume la propuesta. Inicialmente, las micelas se auto-asocian entre ellas generando un rodillo (1) sobre el cual comienza la deposición de dos a tres monocapas de un precursor de silicato conducidos por la fuerza “coulómbica” entre la superficie de la micela y las especies de silicato en solución (2). Acto seguido, los rodillos encapsulados con silicato son ordenados al azar y eventualmente se empaquetan en una mesoestructura hexagonal (3). El calentamiento y el envejecimiento completan la condensación de los silicatos en la mesoestructura del material *MCM-41* sintetizado. Por último, el material de sílice mesoporoso es obtenido al remover el surfactante mediante un proceso de calcinación a alta temperatura (aprox. 500°C) o de extracción con un disolvente (4).

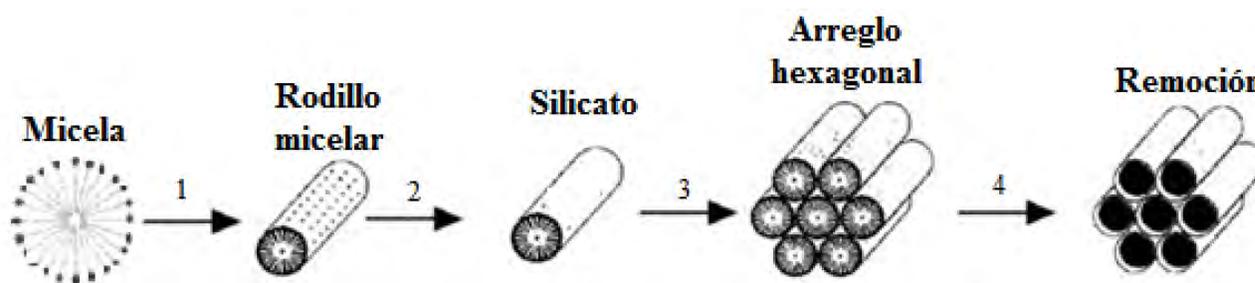


Figura 15. Mecanismo de formación del material *MCM-41* propuesto por Davis [4].



En el arreglo hexagonal, la interacción intermolecular entre las partes polares o hidrofílicas, corresponde a fuerzas atractivas y repulsivas entre dipolos de tipo *van der Waals* como las fuerzas de *Keesom* (dipolo-dipolo) o fuerzas de *Debye* (dipolo-dipolo inducido). Estas fuerzas son direccionales, es decir, actúan cuando las moléculas están orientadas de una forma particular. Al contrario, las “colas” de los surfactantes, relacionadas a las cadenas carbonadas, están enlazadas mediante las fuerzas de dispersión de London, que son menos direccionales y más débiles. En el interior del cilindro, es decir entre las colas, existe un estado líquido en el cual prevalece el desorden. Entonces, hay una alternancia sólido-líquido en el apilamiento [85,94].

Este posible modelo se basa en recubrir la matriz del surfactante orgánico con la fase inorgánica y luego ensamblar estas matrices orgánicas en una estructura periódica tridimensional. Dicho de otro modo, se plantea “crear una matriz orgánica organizada y luego condensar una fase inorgánica en la superficie orgánica pre-organizada” [4].

1.4. Materiales micro/mesoporosos

Durante los últimos 20 años se ha dedicado esfuerzo y tiempo a investigaciones en el desarrollo de materiales con un sistema combinado de poros, micro y meso. De esa forma se aprovechan, simultáneamente, las ventajas de las zeolitas y de los tamices moleculares mesoporosos. Dichos sistemas han recibido varios nombres: tamices moleculares compuestos, sólidos con estructura jerárquica de poros, zeolitas mesoporosas o zeolitas mesoestructuradas, entre otros [95,96].

1.4.1. Síntesis de los materiales micro/mesoporosos

El diseño óptimo de las zeolitas mesoporosas requiere la generación de múltiples niveles de porosidad conectados adecuadamente con el fin de maximizar los beneficios de este tipo de organización. Las estrategias sintéticas pueden dividirse en 3 categorías: (1) síntesis directa usando precursores zeolíticos, (2) recristalización de la zeolita y (3) zeolitización de mesoporos.

En la primera categoría, los precursores de la zeolita se preparan acortando el tiempo del tratamiento hidrotérmal requerido para la cristalización completa de la zeolita. Este precursor, que comúnmente se denomina semilla zeolítica o partícula nanozeolítica (protozeolítica), se puede utilizar como unidad (bloque) de construcción para auto-organizarse en matrices mesoporosas en presencia de un agente director de estructura, como se muestra en la figura 16 [10,97].

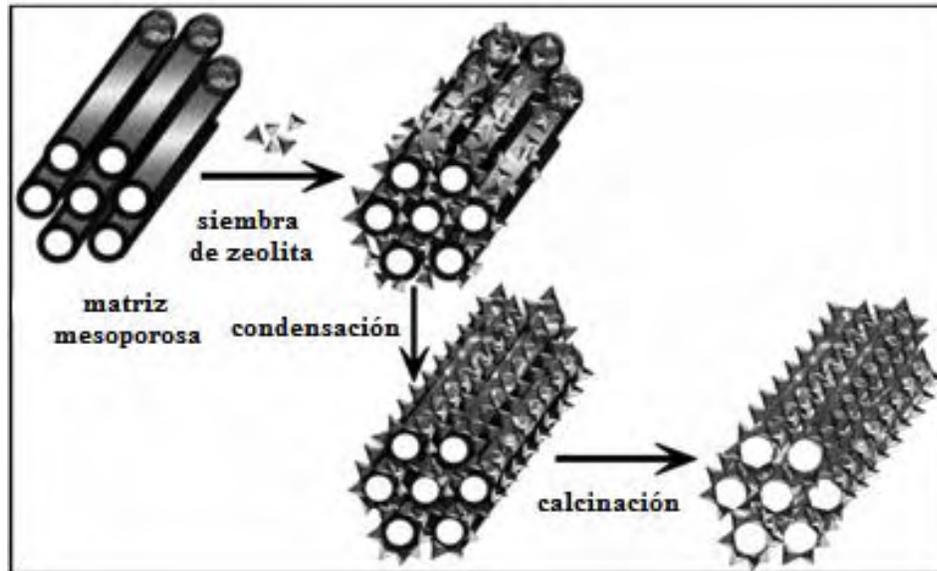


Figura 16. Preparación de materiales micro/mesoporosos mediante el uso de precursores zeolíticos.

En la mayoría de los casos, los materiales resultantes muestran mesoestructuras ordenadas con unidades de construcción de zeolita retenidas en las paredes de los mesoporos que se creó, son responsables de la mejora con respecto a su estabilidad y propiedades ácidas.

Por otro lado, una ruta versátil para la preparación de materiales micro/mesoporosos involucra la disolución parcial o completa en medios alcalinos de cristales de zeolita. Las especies de zeolitas disueltas interactúan con algún agente director de estructura que permite la formación de una fase mesoporosa sobre la cual se recrystalizan o se depositan nuevamente [98].

Ivanova y colaboradores [99,100] plantearon un mecanismo detallado del proceso de recrystalización, tomando como ejemplo la zeolita mordenita. En la figura 17 se observa un esquema de la propuesta. En el primer paso, la desilicación de la zeolita y el intercambio iónico de protones con iones sodio procede de manera rápida generando mesoporos intra e intercristalinos. La formación de los sitios cargados negativamente durante la desilicación atrae al tensoactivo catiónico para difundirlo en el espacio intercristalino y los huecos intracristalinos de la zeolita. Esto da lugar a la formación de micelas y por lo tanto a la nucleación de la fase mesoporosa dentro de los mesoporos intracristalinos y sobre la superficie externa de los cristales de la zeolita. En el paso final, la condensación de las especies extraídas alrededor de las micelas bajo tratamiento hidrotermal da como resultado la formación de compuestos estructurados que consisten en cristales de zeolita con mesofases recubiertas.

En contraste con la recrystalización de las zeolitas, otra posible forma de síntesis de materiales micro/mesoporosos utiliza materiales mesoporosos preformados como materiales de partida para la transformación parcial en fase de zeolita



1.4.2. Ventajas de los materiales micro/mesoporosos

Los materiales micro/mesoporosos se han convertido en una clase importante de compuestos para su empleo como catalizadores. Presentan numerosas ventajas con respecto a las zeolitas y los materiales mesoporosos ordenados, por separado.

En comparación con las zeolitas, los materiales micro/mesoporosos ofrecen las siguientes mejoras:

- Mejor difusión de los reactivos proporcionados por los mesoporos y por tanto, mejor accesibilidad a los sitios ácidos, así como, mayor eficiencia para las transformaciones catalíticas.
- Un corto período de difusión que reduce los tiempos de retención de los productos en los microporos, lo cual conduce a una menor probabilidad de reacciones secundarias y, a su vez, a una mejor selectividad de los productos primarios.
- Transporte mejorado de precursores de coque fuera del catalizador, trayendo como consecuencia una mejor resistencia de los catalizadores a la desactivación.

Con respecto a los materiales mesoporosos, se tienen las siguientes ventajas:

- Mayor estabilidad hidrotermal y térmica debido al refuerzo de las paredes mesoporosas por las unidades de construcción zeolíticas que permiten el uso repetido del catalizador.
- Alta acidez zeolítica lo que permite la aplicación de materiales mesoporosos en las reacciones catalíticas con elevados niveles de acidez.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 2. Técnicas de caracterización

Durante los últimos 50 años han surgido y evolucionado diversas técnicas de caracterización. El desarrollo tecnológico y de la computación, la aparición de nuevas clases de materiales y la necesidad de tener un control para la optimización y realización de nuevos procesos han sido factores contribuyentes a este crecimiento [101]. Dicho desarrollo no ha sido la excepción para los materiales zeolíticos o que se encuentran relacionados con los mismos, en vista de que en éstos las propiedades dependen principalmente de la estructura. La interpretación de los resultados obtenidos de un conjunto de técnicas puede racionalizar el comportamiento dado de un conjunto de materiales con propiedades específicas al relacionarlos con características dependientes de la estructura, morfología, acidez, superficie, entre otras.

2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son Ondas Electromagnéticas (OE) altamente energéticas con una longitud de onda mucho más corta que la luz visible, cuyo rango oscila en el orden de 10 nm y 0,001 nm. Las OE clásicas tienen un comportamiento sinusoidal que se repite periódicamente cada 2π radianes. La longitud espacial de cada período es la longitud de onda λ . Si dos ondas idénticas no coinciden se dice que una onda tiene un cambio de fase con respecto a la otra (figura 19) [102].

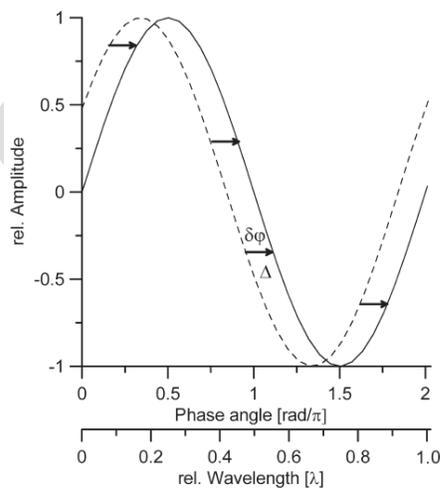


Figura 19. Desplazamiento de fase entre dos ondas sinusoidales de igual amplitud.

Dicho desfase se mide ya sea como un desplazamiento lineal Δ , en una escala de longitud, en unidades de longitud de onda, o de manera equivalente como un desplazamiento de la fase $\delta\varphi$, en una escala angular, tal que:

$$\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{\delta\varphi}{2\pi} \Rightarrow \delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \quad (\text{ec. 1})$$

La intensidad de la onda, I , es el cuadrado de su amplitud, A . Con dos ondas presentes, la amplitud resultante no es sólo la suma de las amplitudes individuales, sino que depende del desplazamiento de la fase $\delta\varphi$. Los dos extremos se producen cuando $\delta\varphi=0$ (interferencia constructiva), donde $I = (A_1 + A_2)^2$, y $\delta\varphi=\pi$ (interferencia destructiva), donde $I = (A_1 - A_2)^2$. En general, $I = [A_1 + A_2 e^{i\delta\varphi}]^2$.

La difracción de rayos X consiste en la medición de la intensidad de los rayos X dispersados por los electrones unidos a átomos dispuestos ordenadamente. Las ondas dispersadas de átomos en diferentes posiciones llegan al detector con un desplazamiento de fase relativo. Por lo tanto, las intensidades medidas proporcionan información acerca de las posiciones atómicas relativas [103].

La accesibilidad a una parte importante de la información estructural a partir de la difracción de polvo se logra a través de la Ley de Bragg. Ella describe el fenómeno en términos de una reflexión de los rayos X por conjuntos de planos de la red cristalina. Los planos de la red son los planos cristalográficos que se caracterizan por el índice triplete hkl , también denominados, índices de Miller. Los planos paralelos tienen los mismos índices y están igualmente espaciados por la distancia d_{hkl} . En este análisis se trata a los rayos X como luz visible reflejada por la superficie de un espejo. En difracción, los rayos X son especularmente reflejados por los planos de la red cristalina del material. Los rayos X penetran en el interior del material lo que produce reflexiones adicionales en los planos paralelos internos.

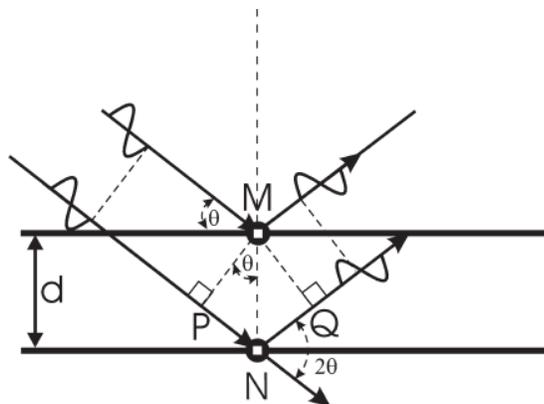


Figura 20. Ilustración de la geometría usada para la derivación simplificada de la Ley de Bragg.

De la figura 20 se deduce que la onda interna viaja una distancia adicional PN y, luego de la reflexión, también recorre adicionalmente la distancia NQ. La interferencia constructiva se produce sólo si la suma de las distancias adicionales, $\Delta = PN + NQ$, es un múltiplo entero n de la longitud de onda λ :

$$\Delta = n\lambda \quad (\text{ec. 2})$$

En los otros casos, cuando no se cumple la relación anterior, la interferencia es destructiva. Así, la intensidad aguda máxima emerge de la muestra solo a ángulos particulares para los cuales se cumple la relación (2). Por trigonometría, de la figura 20 se puede demostrar que:

$$\Delta = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{ec. 3})$$

Donde d es la distancia que separa los planos paralelos de la red y θ es el ángulo de difracción, es decir, el ángulo de los rayos entrantes y salientes. Combinando las ecuaciones 2 y 3 se obtiene la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (\text{ec. 4})$$



El registro de las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción (2θ) se llama comúnmente patrón de difracción o difractograma. Los datos más importantes obtenidos de un patrón de difracción son la posición, la intensidad y el perfil de cada uno de los picos registrados.

La posición de los picos determina la distancia entre los planos paralelos de los átomos que conforman la estructura cristalina de modo que se cumpla la Ley de Bragg. Es decir, la posición de los picos se relaciona con la forma y el tamaño de la celda unidad, la unidad estructural que se define como la porción de la estructura de un material cristalino que genera en su totalidad la estructura de dicho material por simple traslación en el espacio tridimensional. Con el conjunto de distancias interplanares resultantes se puede determinar la forma y tamaño de la celda unidad en el proceso comúnmente llamado indexado.

Analizando la intensidad de los picos se pueden determinar las posiciones relativas de los átomos que conforman el arreglo cristalino del material, además de precisar la naturaleza de los átomos. Existen diversos factores que influyen en la intensidad relativa de los picos. El más importante es el llamado Factor de Estructura, el cual depende de la dispersión de los rayos X por los átomos presentes siendo proporcional al número de átomos y al número de electrones de cada átomo.

El perfil de pico dependiendo del caso, puede proporcionar información útil sobre la muestra a analizar. La forma de los picos de un difractograma de muestras policristalinas (agregados de un gran número de microcristales) son el resultado de la combinación de factores instrumentales (divergencia del haz, anchura de la rendija) y de factores basados en la microestructura del material (tamaño de dominios cristalinos, tensiones, deformaciones, defectos, entre otros).

2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF)

La espectroscopía de infrarrojo es la forma más común de la espectroscopía vibracional. La radiación infrarroja (IR) se suele dividir en tres regiones, como se ilustra en la tabla 4. Las moléculas poseen niveles discretos de energía rotacional y vibracional. Las transiciones entre niveles de vibración por lo general se producen por absorción de fotones con frecuencias ν en el rango del infrarrojo medio [104].

Tabla 4. Clasificación de la radiación infrarroja.

Región	Longitud de onda (μm)	Energía (meV)*	Número de onda (cm^{-1})	Detección de**
Infrarrojo	1000-1	1,2-1240	10-10000	-
Lejano	1000-50	1,2-25	10-200	Vib. de red
Medio	50-2,5	25-496	200-4000	Vib. moleculares
Cercano	2,5-1	496-1490	4000-10000	Sobretonos

* 1 meV = $8,0655 \text{ cm}^{-1}$. ** Vib. = vibraciones

La absorción de un fotón de IR sólo se produce si el momento dipolar de algún enlace en la molécula bajo análisis cambia durante la vibración. No es necesario que la molécula posea un dipolo permanente, es suficiente que el momento dipolar cambie durante la vibración. La intensidad de la banda de IR es proporcional al cambio en el momento dipolar.



El espectro de infrarrojo de una zeolita se origina por varias contribuciones vibracionales que dependen de los enlaces presentes en la zeolita. Se tienen vibraciones estructurales que se encuentran relacionadas interna o externamente a la red formada por los tetraedros TO_4 ($T=Si$ o Al). Igualmente, se observan vibraciones, en la región lejana del IR, asociadas con los cationes que equilibran la carga del entramado zeolítico. Las posiciones de las vibraciones de los cationes dependen de la carga, masa e interacción con la zeolita, también las vibraciones de los grupos OH unidos a la superficie. En la tabla 5 se muestra una clasificación generalizada de las vibraciones relacionadas a zeolitas.

Tabla 5. Asignación general de las vibraciones en estructuras zeolíticas [104].

Rango de número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Asignación
3650-3600	Superficial	Tensión del grupo hidroxilo (O-H)
1250-950	Estructural	Tensión asimétrica (T-O-T)
790-650	Estructural	Tensión simétrica (T-O-T)
650-500	Estructural	Vibraciones de enlaces externos de anillos dobles
500-420	Estructural	Flexión de deformación (T-O)
420-300	Estructural	Vibraciones de enlaces externos de apertura de los poros
250-50	Catiónica	Tensión de los cationes en la red zeolítica

Para una dada zeolita, en base a las vibraciones registradas, se puede asignar la naturaleza de las mismas en base a la información tabulada.

2.3. Adsorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno es uno de los métodos experimentales más utilizados en la caracterización del tamaño de poro y superficie de los materiales porosos. El método de adsorción de gas permite la evaluación de un amplio rango de tamaños de poro (desde 0,35 nm hasta 100 nm). La adsorción puede ser entendida como el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. En la adsorción de gases se considera la interfase sólido/gas dando lugar al fenómeno de fisisorción que ocurre cuando un gas se adsorbe (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) conservando la naturaleza química [105].

Invariablemente de la cantidad adsorbida sobre una superficie sólida, la adsorción dependerá de la temperatura absoluta (T), la presión (P) y el potencial de interacción (E) entre el vapor (adsorbato) y la superficie (adsorbente). Por lo tanto, en algún equilibrio de presión y temperatura, el peso (W) de gas adsorbido en una unidad de peso de adsorbente está dado por:

$$W = F(T, P, E) \quad (\text{ec. 5})$$

Usualmente la cantidad adsorbida es medida a temperatura constante y la ecuación 5 se reduce a:

$$W = F(P, E) \quad (\text{ec. 6})$$

El gráfico de W en función de P , a T constante, se conoce como isoterma de adsorción de una interfase gas/sólido en particular.

En base a una extensa revisión bibliográfica, realizada por Brunauer, Demming, Demming y Teller (BDDT) [106], la IUPAC publicó en 1985 una clasificación de seis isothermas de adsorción que presentan diferentes comportamientos de acuerdo a la naturaleza del sistema estudiado, como se muestra en la figura 21[107].

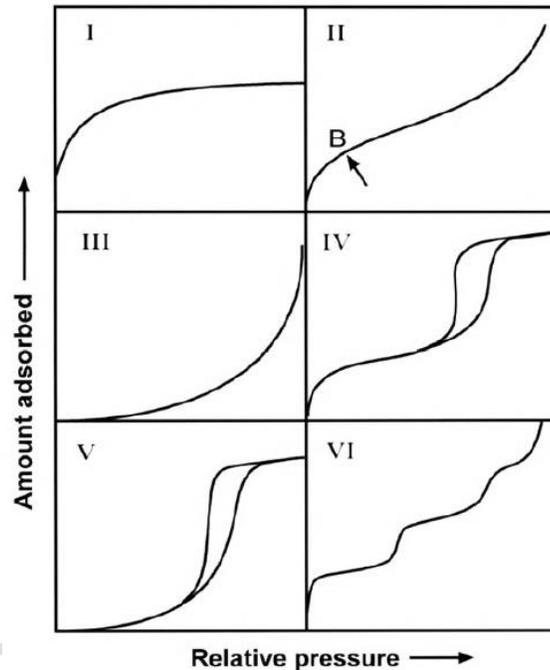


Figura 21. Clasificación por la IUPAC de las isothermas de adsorción [105,106].

La isoterma reversible de tipo I es cóncava con respecto al eje P/P_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite como $P/P_0 \sim 1$. En el caso de la adsorción física, las isothermas de adsorción obtenidas en materiales microporosos son a menudo de este tipo.

Las isothermas del tipo II se obtienen típicamente en el caso de adsorbentes no porosos o macroporosos. El punto de inflexión de la isoterma se llama punto B. Este punto indica la fase en la que la cobertura de la monocapa es completa y la adsorción de la multicapa comienza a ocurrir.

La isoterma reversible del tipo III es convexa con respecto al eje P/P_0 sobre todo el rango y por lo tanto no presenta un punto B. Esto indica que las interacciones atractivas adsorbato/adsorbente son relativamente débiles y que las interacciones adsorbato/adsorbato juegan un papel importante. Las isothermas de este tipo no son comunes, pero un ejemplo es la adsorción de nitrógeno en polietileno.

Las isothermas de tipo IV son típicas para materiales mesoporosos. El rasgo más característico es el ciclo de histéresis que se encuentra asociado con la aparición de la condensación de los poros. La adsorción sobre un alto rango de P/P_0 resulta en una “meseta” en la isoterma, indicando que los poros están completamente llenos. La parte inicial del tipo IV se puede atribuir a la adsorción de monocapa-multicapa como en el caso de la isoterma de Tipo II.

La isoterma de tipo V muestra condensación de poro e histéresis. Se relaciona con la de Tipo III por la débil interacción adsorbente/adsorbato. Esta isoterma se logra con algunos adsorbentes porosos.

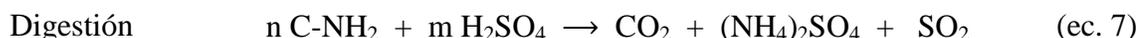


La isoterma de tipo VI es un caso especial que representa la adsorción de múltiples capas por pasos en una superficie uniforme, no porosa, particularmente por simetrías esféricas y adsorbentes no polares. La nitidez de los pasos depende de la homogeneidad de la superficie adsorbente, el adsorbente y de la temperatura. Las isotermas de tipo VI fueron obtenidas con Ar y Kr en grafito a temperatura de nitrógeno líquido.

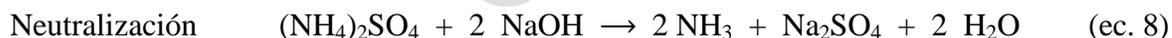
2.4. Determinación de la acidez por el método de *Kjeldahl*

Desde el punto de vista histórico, los métodos de análisis oficiales para la determinación de nitrógeno son antiguos. *Johan Kjeldahl* publicó en 1883 un "*Nuevo método para determinar nitrógeno en compuestos orgánicos*" y con ello, revolucionó el análisis de nitrógeno [108]. Es un procedimiento directo, que no requiere equipo especial y es fácilmente adaptable al análisis de rutina de numerosas muestras. La versatilidad de este método y la fácil ejecución del análisis con una precisión elevada lo han convertido en un modelo de referencia en el sector alimenticio, así como en el análisis de suelos y de agua. Este método (o alguna de sus modificaciones) es la manera estándar para determinar el contenido de proteínas de gramíneas, carnes y otras materias biológicas.

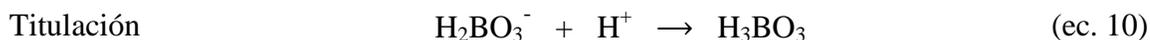
El método de *Kjeldahl* puede describirse en base a tres pasos. Inicialmente, la muestra se descompone en ácido sulfúrico concentrado y caliente para convertir el nitrógeno en iones amonio.



Posteriormente, la disolución resultante se enfría, se diluye y se alcaliniza. El amonio liberado se destila y se recoge sobre un exceso de una disolución ácida, puede ser un ácido fuerte o ácido bórico.



Por último, se determina el amonio mediante una valoración ácido-base. El ion amonio puede ser valorado de dos formas: utilizando una base (cuando se usa un ácido fuerte para el atrapamiento) o un ácido (cuando se usa ácido bórico para el atrapamiento).



El punto final puede ser determinado empleando la técnica electroanalítica de potenciometría o haciendo uso de un indicador ácido-base como por ejemplo, rojo de metilo [109,110,111].



Capítulo 3. Descripción del Problema

3.1. Planteamiento del Problema

Como se mencionó anteriormente, las zeolitas son muy utilizadas en la industria petrolera. Dicho uso está estrechamente relacionado con su fuerza ácida y su excepcional estabilidad térmica y mecánica. Su estructura cristalina permite contar con otra característica de suma importancia como es la porosidad, lo cual le confiere una alta selectividad. Sin embargo, por la naturaleza más pesada de los crudos actuales, las limitadas dimensiones en los poros de las zeolitas restringen su uso en procesos de refinación. Para procesar crudos pesados se requieren materiales catalíticos con estructuras porosas de mayor tamaño, en el rango de los mesoporos. Sin embargo, estos materiales suelen presentar, arreglos sin periodicidad alguna, una baja concentración de sitios ácidos y una baja estabilidad térmica.

En el contexto del diseño y desarrollo de nuevos materiales que presenten las ventajas particulares de las zeolitas, con respecto a la actividad y estabilidad, y al mismo tiempo, que posean diámetros de poros mayores, se plantea la preparación y caracterización de un material micro/mesoporoso tipo *BEA/MCM-41* que combine ambas características.

3.2. Antecedentes

Para la síntesis de materiales micro/mesoporosos, varios autores han planteado diversas metodologías. En ellas se utilizan varias fuentes de silicio y aluminio así como variaciones en la relación del surfactante que funge como agente director de estructura. También se varía la temperatura y los tiempos de reacción. Los materiales son caracterizados por técnicas conocidas (DRX, MEB, MET, isothermas de adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía de infrarrojo, entre otras). Los materiales presentan, en muchos casos, aplicaciones principalmente relacionadas al campo de la catálisis.

En 2001, Li y colaboradores [112] sintetizaron materiales compuestos *beta/MCM-41* variando la cristalinidad de la zeolita a través de un proceso de cristalización en dos etapas. En una primera etapa se sintetiza la zeolita (48 h, 96 h, 144 h y 192 h) usando aluminato de sodio y sílice. Luego se agrega la solución del surfactante CTAMBr con una relación $CTAMBr/SiO_2=0,16$ a $100^\circ C$. Los sólidos obtenidos presentaron sistemas bimodales micro/mesoporosos con cristalinidades de 16 hasta 39 %, siendo el porcentaje proporcional al tiempo de cristalización. También se probaron los sólidos en la reacción de craqueo de *n*-heptano y se encontró que el número de sitios ácidos incrementa conforme lo hace la cristalinidad. Se obtuvieron porcentajes de conversión entre el 50 y el 84 %.

Años más tarde, Bagshaw y colaboradores [113] desarrollaron un método de dos etapas para sintetizar sólidos que mostraron carácter de zeolita *beta* altamente cristalina y de material mesoporoso ordenado (*MSU-BEA*). En el primer paso, se controla la formación de la fase zeolítica por una etapa de reacción de la semilla pre-cristalizada de la zeolita. En el segundo paso se realiza la reducción de la alcalinidad y la adición de una solución CTAMBr para la formación de una fase mesoestructurada ordenada. La naturaleza de los dos tipos del material en conjunto mejora las propiedades catalíticas ácidas de cualquiera de los componentes por separado en la reacción de craqueo de cumeno.

En 2007, Triantafyllidis y colaboradores [114] sintetizaron un material del tipo aluminosilicato mesoporoso (*MSU-S_{BEA}*) ensamblado a partir del gel de la zeolita *beta*. Tetraetilortosilicato (TEOS) y tributoxi de aluminio ($Al-(BuO)_3$) fueron las fuentes de silicio y aluminio, respectivamente. Al tratamiento hidrotermal inicial, de 3 horas a $100^\circ C$, se adiciona el surfactante tal que $CTAMBr/SiO_2=0,25$ y se somete a otro tratamiento hidrotermal. El material presenta un área



superficial de $1017 \text{ m}^2/\text{g}$ con la mesoestructura en forma hexagonal. Se le estudió la actividad catalítica en la reacción de pirolisis de vapores de biomásas lignocelulosas obteniéndose altas selectividades para la formación de compuestos aromáticos policíclicos y coque.

Ese mismo año, Ivanova y colaboradores [115] obtuvieron materiales compuestos micro/mesoporosos por un procedimiento en dos pasos que incluye la destrucción parcial de la zeolita beta en solución acuosa de NaOH. Se varió la concentración de la base con 0,75 M, 2 M y 3 M, seguido de un tratamiento hidrotermal en presencia de CTAMBr. El sólido preparado a 0,75 M en NaOH no presentó fase mesoporosa mientras que los tratados a 2 M y 3 M presentan la fase mesoporosa *MCM-41*. Se observó que la cristalinidad de la zeolita en el material tratado con NaOH 3 M es baja.

Sosa [116] obtuvo sólidos compuestos del tipo *ZSM-5/MCM-41* preparados en dos etapas. En la primera parte, se preparó el gel de la zeolita *ZSM-5* cristalizada a 18 y 24 horas. En la segunda parte, se adicionó bromuro de cetiltrimetilamonio en presencia de NaOH variando las concentraciones en 1, 2, 3 y 4 M. Los sólidos fueron probados catalíticamente en la transformación de *m*-xileno. Se observó que los compuestos tratados a concentraciones de 2 y 3 M presentaron mayor conversión.

Más tarde, Javadian y Thagavi [117] prepararon un compuesto polipirrol/tiolfuncionalizado beta/*MCM-41* (SH-beta/*MCM-41*) a partir de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) en presencia de aerosil 200 como fuente de silicio en un proceso de cristalización de dos procesos hidrotermales. En este trabajo, se estudiaron las propiedades de adsorción del compuesto. Se encontró que el sólido tiene eficiencia en la remoción del ion mercurio (Hg^{2+}) en soluciones acuosas aún en concentraciones altas (400 ppm). La recuperación del ion Hg^{2+} del compuesto adsorbente se encontró que era mayor al 90 % utilizando una solución de H_2SO_4 0,5 M.

3.3. Hipótesis

La síntesis directa usando precursores zeolíticos y la recristalización de la zeolita, como métodos sintéticos, pueden proveer rutas experimentales que permitan evaluar la preparación de materiales compuestos micro/mesoporosos del tipo *BEA/MCM-41*.

3.4. Objetivos

3.4.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar la zeolita *BEA* y los compuestos tipo *BEA/MCM-41*

3.4.2. Objetivos Específicos

- * Preparar y modificar la zeolita *BEA* y los compuestos *BEA/MCM-41*.
- * Caracterizar los materiales sintetizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF), análisis textural por fisisorción de nitrógeno y determinación de la acidez por el método de *Kjeldahl*.

Capítulo 4. Metodología experimental

4.1. Reactivos y Equipos

Los reactivos y equipos que se utilizaron para la síntesis y tratamiento de los materiales se encuentran en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes. Estos reactivos y equipos se muestran en las tablas 6 y 7, respectivamente.

Tabla 6. Reactivos empleados en la parte experimental.

Reactivo	Fórmula	Casa Comercial	Pureza (%)
Oxido de Silicio (Aerosil 200)	SiO ₂	Degussa	99
Sulfato de aluminio hexadecahidratado	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16H ₂ O	AnalaR	98
Cloruro de sodio	NaCl	J.T Baker	99,9
Cloruro de potasio	KCl	Merck	99,5
Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH)	C ₈ H ₂₁ NO	Sigma Aldrich	35, solución acuosa
Hidróxido de sodio	NaOH	Baker	99
Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Merck	98
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Erba	98
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	FisherChemicals	99,5
Bifalato de potasio (KHP)	C ₈ H ₅ KO ₄	Riedel de Haen	99,5
Agua	H ₂ O	L.O.M.*	Destilada

* Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias (ULA).

Tabla 7. Equipos empleados en la parte experimental.

Equipo	Marca	Modelo
Balanza Analítica	Fisher Scientific	A-250 (A=±0,0001 g)
Plancha de calentamiento con agitación magnética	J.P Selecta	Agimatic REV-E
Estufa	Blue-M Electronic company	SW-17TA
Mufla	Termolyne	1500
Horno	Lindberg/Blue	TF55035A
pH-metro	Oakton	pH 500 Series

4.2. Síntesis y tratamiento de los materiales

4.2.1. Síntesis de la zeolita beta

Para la preparación de la zeolita beta se siguió el procedimiento reportado por Pérez y colaboradores [118] con varias modificaciones. Se preparó la mezcla A disolviendo NaCl (0,2147 g; 0,0036 mol) y KCl (0,1422 g; 0,0019 mol) en 4 mL de H₂O (0,22 mol) y 10 mL de TEAOH (0,024 mol) a 30°C y 250 rpm. Posteriormente, se adicionó SiO₂ (2,8049 g; 0,047 mol) hasta la formación de un gel espeso ligeramente amarillo. En otro recipiente, se preparó la solución B disolviendo Al₂(SO₄)₃·16H₂O (0,6010 g; 0,0009 mol) en 1,8 mL de H₂O (0,1 mol). Finalmente, se mezcló A y B agitando por un tiempo de 15 minutos a 30 °C y 250 rpm formándose un gel blanquecino. La composición final del gel tiene una relación nominal de Si/Al igual a 25.



El gel se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón de 150 mL y se mantuvo en un sistema de calentamiento a 142(2)°C por varios tiempos de cristalización. El tiempo de cristalización se detuvo mediante el enfriamiento abrupto (*quenching*) del autoclave. El producto de reacción se filtró a vacío, se lavó con agua destilada hasta que los lavados resultaron en pH neutro y se secó a 80°C por la noche.

4.2.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos

Se planteó dos rutas sintéticas para la obtención de los materiales micro/mesoporosos: la síntesis directa con el precursor de la zeolita beta y la recristalización de la zeolita beta.

4.2.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

La síntesis se realizó siguiendo el protocolo propuesto por Triantafyllidis y colaboradores [114] con algunas modificaciones. Se prepararon las semillas de la zeolita beta con el menor tiempo de cristalización del procedimiento descrito en 4.2.1. Se disolvió CTAMBr en 11 mL de agua destilada y se adicionó a las semillas de la zeolita beta. Se utilizó una relación de CTAMBr/SiO₂ de 0,25; 0,185 y 0,12. El pH de la mezcla resultante se ajustó a 9,5(0,2) con adición de H₂SO₄ concentrado. La mezcla se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón de 150 mL y se mantuvo a 142(2)°C por 20 y 48 horas. El producto de reacción se filtró a vacío, se lavó con agua destilada hasta que los lavados resultaron en pH neutro y se secó a 80°C por la noche.

4.2.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita

La síntesis se planteó de acuerdo a la metodología reportada por Ivanova y Knyaseva [96]. Se utilizó zeolita beta sintetizada en 4.2.1. Se preparó una solución de NaOH en 10 mL de agua y se adicionó 0,6000 g de zeolita beta. La mezcla generada se agitó a 200 rpm a 30°C por 3 horas. Posteriormente, se adicionó 1,1157 g de CTAMBr con una agitación de 100 rpm hasta la disolución. La agitación continuó por 90 minutos. La mezcla resultante se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón y se mantuvo en una estufa por 24 horas a 110(2)°C. Se dejó enfriar el autoclave y a la mezcla resultante se le adicionaron 12 mL de agua. El pH se ajustó, con H₂SO₄ concentrado, a 10,3(0,1). Por último, la mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón de 150 mL y se colocó en la estufa a 110(2)°C por 48 horas. El producto de reacción se filtró a vacío, se lavó con agua destilada hasta que los lavados resultaron en pH neutro y se secó a 80°C por la noche.

4.2.3. Tratamiento de los materiales sintetizados

Los materiales sintetizados se calcinaron siguiendo dos pasos. Inicialmente, se calcinó en una mufla a una rampa de 2°C/min hasta 520°C por 18 horas (estático). Posteriormente, el sólido resultante se calcinó en un horno con una rampa de 2°C/min hasta 500°C por 8 horas desde una temperatura inicial de 35°C y un flujo de 60 mL/min de O₂ (dinámico).

Los materiales calcinados se encuentran en forma sódica y potásica. El intercambio iónico se realizó de acuerdo al tratamiento reportado por Sosa [116] con algunas modificaciones. El sólido se introdujo en un sistema de reflujo a 80°C con una agitación de 400 rpm por 6 horas. Se utilizó una solución de NH₄NO₃ 1,5 M (1 g de sólido/40 mL de solución). Luego, el sólido se filtró y se lavó con agua destilada. Después, se secó a 80°C por la noche. Se repitió de nuevo el procedimiento para asegurar el intercambio. Por último, el sólido se calcinó en un horno tubular desde una temperatura inicial de 35°C hasta 500°C por 10 horas a una rampa de calentamiento de 2°C/min con un flujo de N₂ de 80 mL/min. El proceso de calcinación genera desprendimiento de amoníaco (NH₃). El amoníaco se capturó en una



trampa contentiva de 50 mL de una solución de ácido bórico 0,004 M. El sólido final se obtiene en forma ácida.

4.3. Técnicas de Caracterización

4.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los materiales bajo estudio se registraron en el difractómetro Siemens, modelo D5005, del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Los Andes. Se utilizó radiación CuK_α con longitud de onda de 1,5418 Å. El rango de 2θ fue de 5-45° para los materiales microporosos y de 1-23° para los materiales micro/mesoporosos, con un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de exposición de 10 s/paso.

4.3.2. Espectroscopía de infrarrojo (IR-TF)

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer modelo Frontier dentro de un rango de número de onda de 4000-380 cm^{-1} . Se empleó bromuro de potasio (KBr) para formar las pastillas con una relación de 0,5 mg de muestra/65 mg de KBr. El espectrofotómetro se encuentra en el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Los Andes.

4.3.3. Análisis Textural

Se empleó un sortómetro marca Micromeritics, modelo TriStar II Series perteneciente al Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP). Las muestras son pretratadas en vacío (desgasificación) (10^{-3} torr) y desde temperatura ambiente hasta 350°C por tres horas. Luego enfriadas a temperatura ambiente y montadas en el puerto de análisis del equipo. El análisis se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). A partir de los datos obtenidos de volumen adsorbido en función de la presión relativa (P/Po) se construyó la isoterma de adsorción. La aplicación del método BET a los datos de las isotermas permitió determinar parámetros texturales como el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro de poro.

4.3.4. Determinación de la acidez por el método *Kjeldahl*

Los sólidos en forma amoniacal (NH_4^+) se descomponen en NH_3 y protones. Los protones permiten obtener un material ácido, debido a que se encuentran como catión de compensación en el entramado zeolítico. Con la finalidad de atrapar el amoniacado generado de la descomposición térmica, los efluentes del sistema (flujo de $\text{N}_2 = 80 \text{ mL/min}$) son burbujeados sobre 50 ml de una solución de ácido bórico 0,004 M. El análisis de las soluciones contentivas de la especie ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$) se realiza con una alícuota de 10 mL de la muestra y titulando con una solución de ácido clorhídrico ($0,00692 \pm 0,00006$) M. La solución de ácido clorhídrico (HCl) se estandarizó con una solución de hidróxido de sodio ($0,00381 \pm 0,00004$) M. La solución de hidróxido de sodio (NaOH) se estandarizó con una solución de biftalato de potasio 0,00506 M. El biftalato de potasio (KHP) se usó como patrón primario. Todas las titulaciones se realizaron por triplicado.

Capítulo 5. Análisis y Discusión de Resultados

5.1. Síntesis y tratamiento de los materiales

5.1.1. Síntesis de la zeolita beta

En la tabla 8 se muestran los tiempos de cristalización de los materiales obtenidos por el tratamiento hidrotermal del gel con composición molar 0,0036NaCl; 0,0019KCl; 0,024TEAOH; 0,047SiO₂; 0,0009Al₂(SO₄)₃; 0,33H₂O a 142(2)°C.

Tabla 8. Asignación de los códigos a los materiales microporosos (BEA) obtenidos por síntesis hidrotermal a diferentes tiempos de cristalización.

Material	Tiempo de cristalización (h)	Código
1	4	ZB-4
2	8	ZB-8
3	12	ZB-12
4	20	ZB-20
5	28	ZB-28
6	96	ZB-96

Los códigos asignados a los materiales sintetizados están relacionados a las letras Z (zeolita), B (beta), seguido de un guion y un número asociado al tiempo de cristalización en horas.

5.1.2. Síntesis de los materiales micro/mesoporosos

5.1.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

En la tabla 9 se muestran las condiciones de la síntesis, así como el código asignado a cada material obtenido para los procesos hidrotermales. El primer proceso hidrotermal de 8 horas y el segundo es de 20 o 48 horas. La temperatura del tratamiento hidrotermal se mantuvo constante a 142(2)°C.

Tabla 9. Asignación de los códigos a los materiales obtenidos por el método del precursor de la zeolita.

Material	Tiempo inicial (h)	Masa de CTAMBr (g)	Relación de moles (n CTAMBr/n SiO ₂)	Tiempo (h)	Código
1	8	4,3436	0,25	20	ZM1-25-20
2	8	3,2152	0,185	20	ZM1-18-20
3	8	2,0853	0,12	20	ZM1-12-20
4	8	4,3436	0,25	48	ZM1-25-48
5	8	3,2152	0,185	48	ZM1-18-48
6	8	2,0853	0,12	48	ZM1-12-48



Los códigos asignados a los materiales sintetizados están relacionados a las letras Z (zeolita) y M (mesoporoso). El número 1 hace referencia al método: síntesis directa con el precursor de la zeolita. Seguidamente, un guion con un número que representa la cifra decimal de la relación molar de CTAMBr/SiO₂. Posteriormente, se representa un guion y otro número (entero) que se asocia al segundo tiempo de cristalización en horas.

5.1.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita beta

En la tabla 10 se muestra el código asignado a cada material obtenido por el método de recristalización de la zeolita beta. Se usó zeolita beta en forma ácida con un tiempo de cristalización de 20 horas obtenida en 4.2.1.

Tabla 10. Asignación de los códigos a los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita en medio básico.

Material	Masa de NaOH (g)	Concentración de NaOH (M)	Código
1	0,7272	1,8	ZM2-18
2	0,4848	1,2	ZM2-12
3	0,2424	0,6	ZM2-06
4	0,0808	0,2	ZM2-02

Los códigos asignados a los materiales sintetizados están relacionados a las letras Z (zeolita) y M (mesoporosa). El número 2 hace referencia al método: recristalización de la zeolita. Seguidamente un guion con un número entero que representa la concentración de hidróxido de sodio usada para el tratamiento de la disolución de la zeolita beta en forma ácida.

5.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción se graficaron haciendo uso de la herramienta gráfica para difracción en polvo WinPLOTR [119] y los procesos de indexado con el programa DICVOL 04 [120]. Ambos programas pertenecen al conjunto de herramientas cristalográficas para refinamiento de datos de Rayos X y neutrones de FullProf Suite.

Por su parte, la identificación de las fases cristalinas de los patrones de difracción se realizaron haciendo uso del SIEVE+ 2016, el banco de datos *PDF (Powder Diffraction File)* del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* [121].

5.2.1. Síntesis de la zeolita beta

En la figura 22 se presenta el patrón de difracción de los materiales sintetizados variando el tiempo de cristalización desde 4 hasta 20 horas. Se observa que el material obtenido transcurridas 4 horas de reacción es amorfo, lo cual indica que el tiempo de reacción es insuficiente para la formación de un material cristalino. Para un tiempo igual o superior a 8 horas, se observa el patrón de un material cristalino.

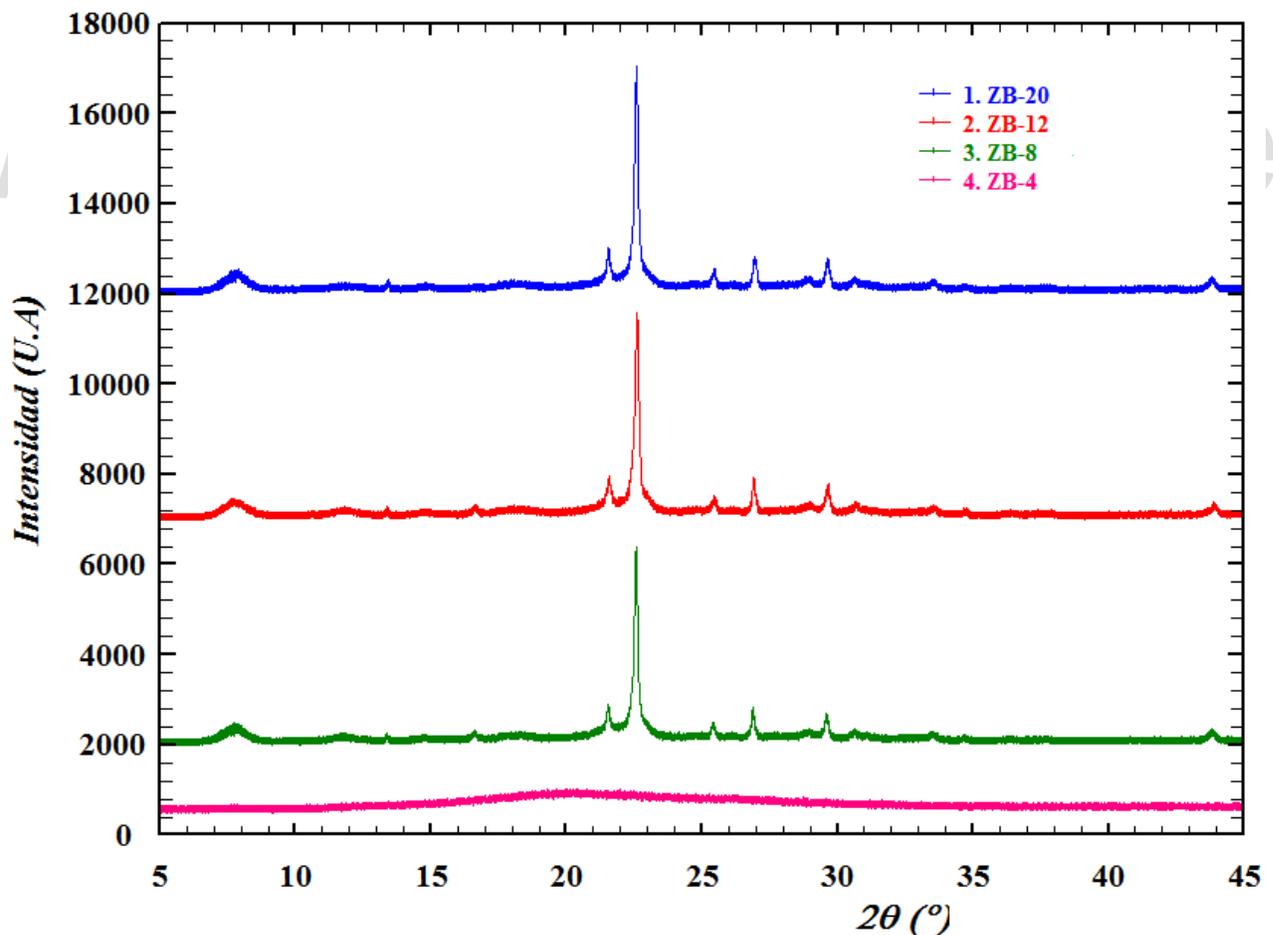


Figura 22. Difractograma de materiales sintetizados con tiempos de cristalización de 4 hasta 20 horas.

La comparación del patrón de difracción del material ZB-20 con los reportados en la base de datos indica que el material cristalino corresponde a la zeolita beta (*BEA*) con el código *PDF* 00-056-0467, tal como se muestra en la figura 23.

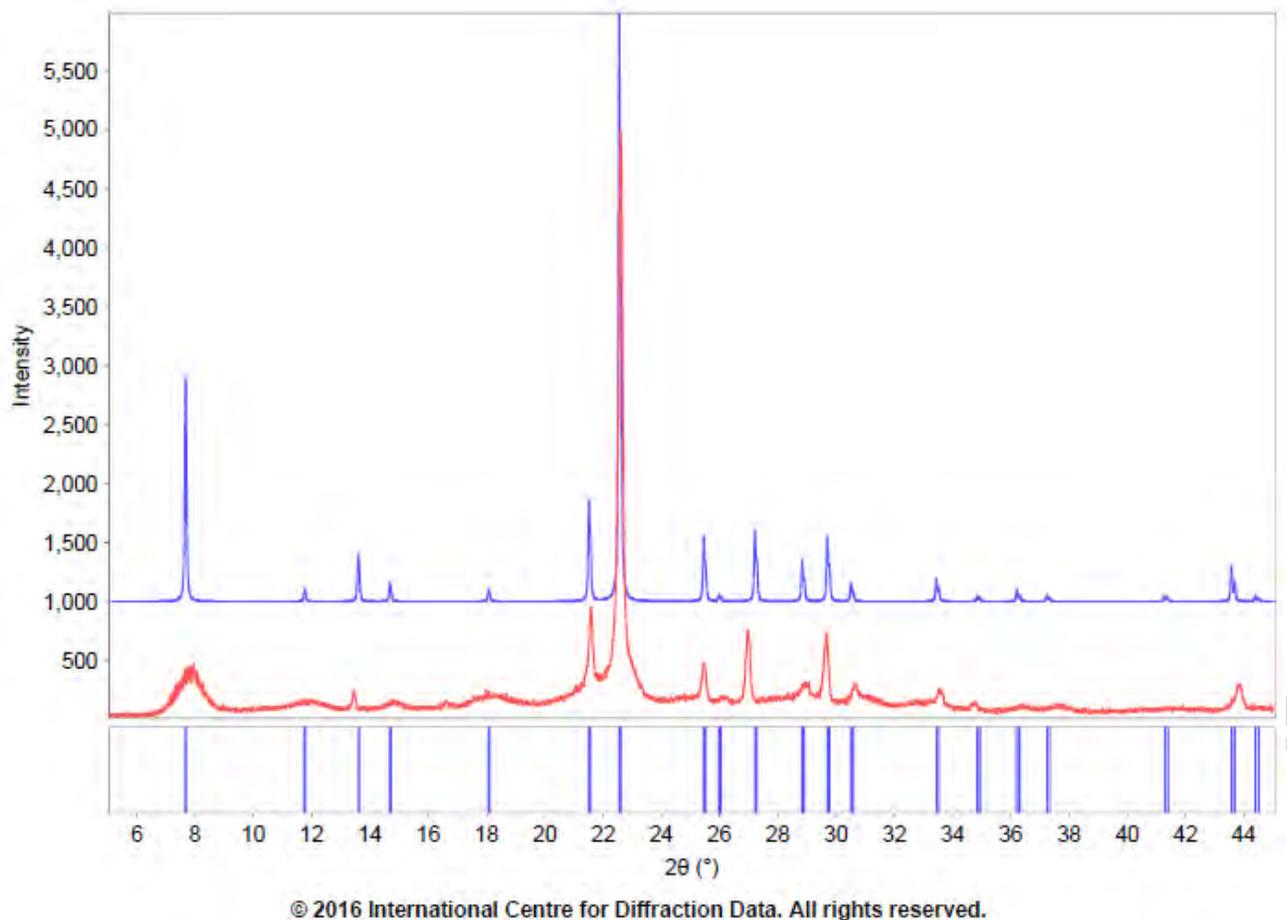


Figura 23. Superposición del patrón de difracción del material ZB-20 con *PDF* 00-056-0467. ZB-20 (experimental, línea roja) y *PDF* 00-056-0467 (Zeolita *BEA*, línea azul).

En la figura 24 se muestra el patrón de difracción de materiales obtenidos por tiempos de cristalización entre 20 y 96 horas. Se observa que los principales picos de difracción de la zeolita beta están presentes en los materiales obtenidos a 28 y 96 horas. Aunado a esto, se observa que la intensidad del pico más intenso ($2\theta=22,58^\circ$) tiende a disminuir conforme aumenta el tiempo de cristalización. Además, se observa que el material ZB-96 presenta un conjunto de picos de baja intensidad entre 10 y 20° que están ausentes en ZB-20.

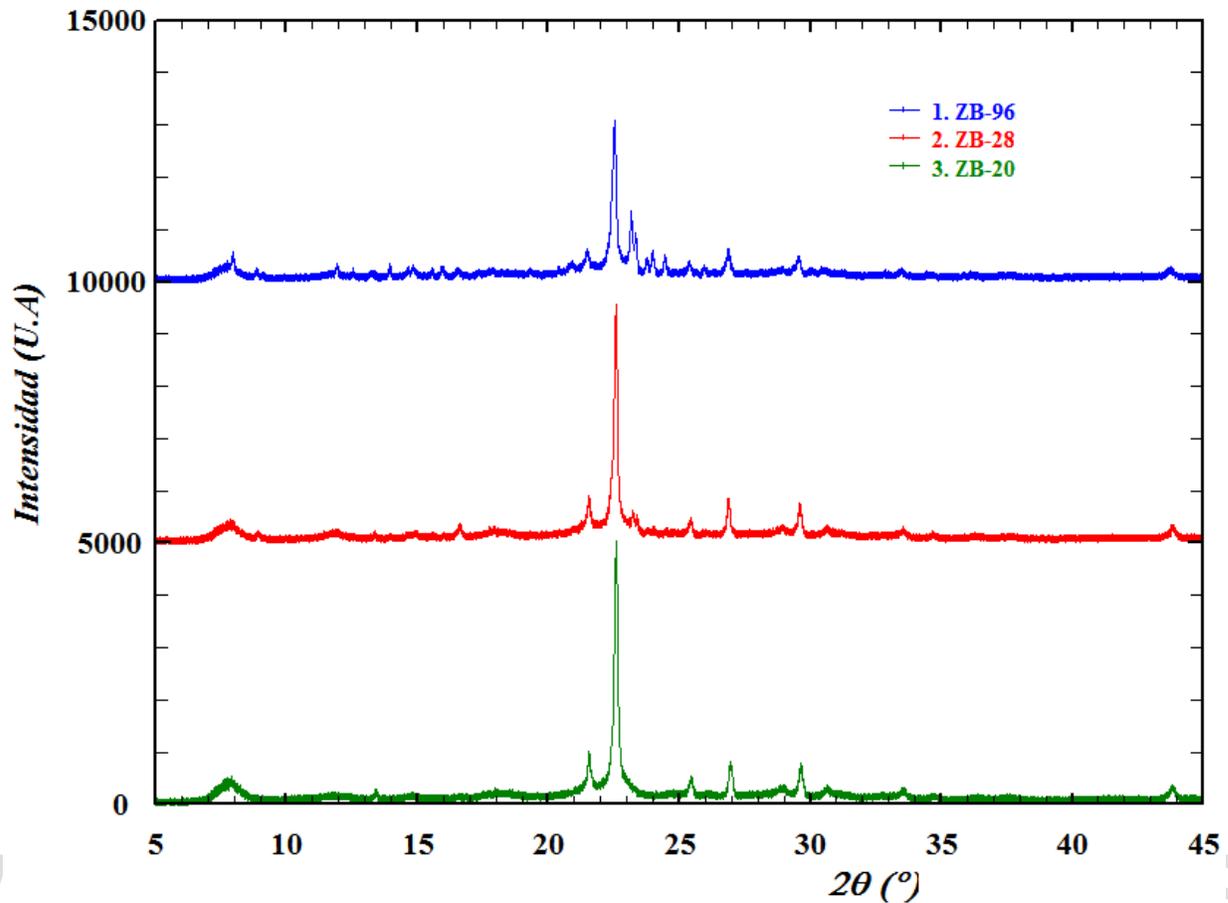


Figura 24. Difractograma de materiales sintetizados con tiempos de cristalización de 20 hasta 96 horas.

En la figura 25 se observa una ampliación para valores entre 20 y 30° en 2θ del patrón de difracción de los materiales obtenidos para tiempos de cristalización de 20, 28 y 96 horas. Al hacer la comparación del material ZB-28 y ZB-96 con el ZB-20 se confirma la aparición de nuevos picos de difracción. Estos nuevos picos (indicados con letras desde A hasta E), principalmente de baja intensidad y mayoritariamente observados en el material ZB-96, sugieren que, bajo las condiciones sintéticas, una nueva fase se genera.

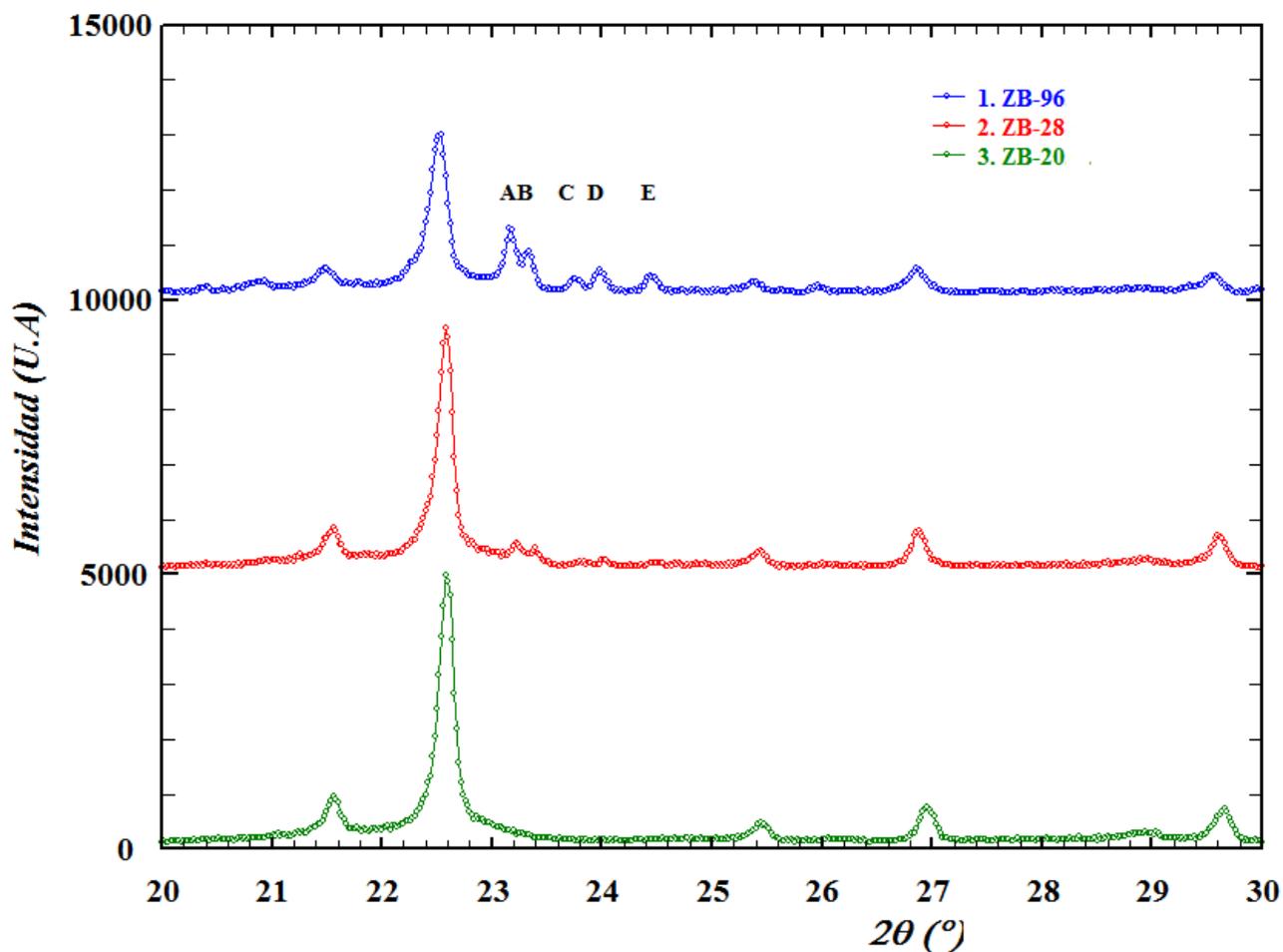
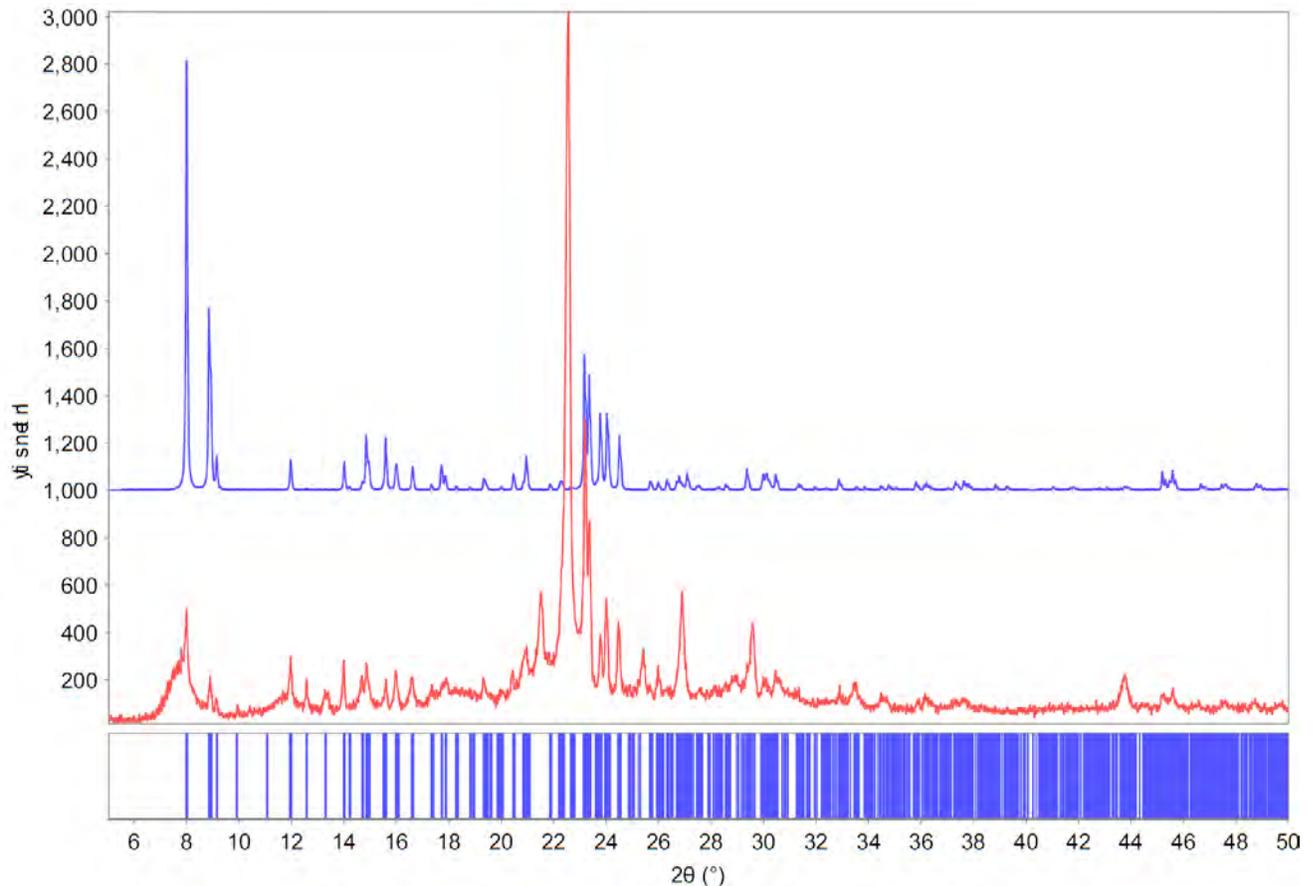


Figura 25. Ampliación del difractograma de materiales con tiempos de cristalización de 20, 28 y 96 horas.

Tomando como referencia estos nuevos picos denotados por las letras desde A hasta E se corrobora que una nueva fase está presente. La nueva fase corresponde a la zeolita ZSM-5 (*MFI*) que tiene un código *PDF* 01-079-1638. La superposición del patrón de difracción del material ZB-96 con el patrón de difracción del banco de datos para la zeolita *MFI* se muestra en la figura 26.



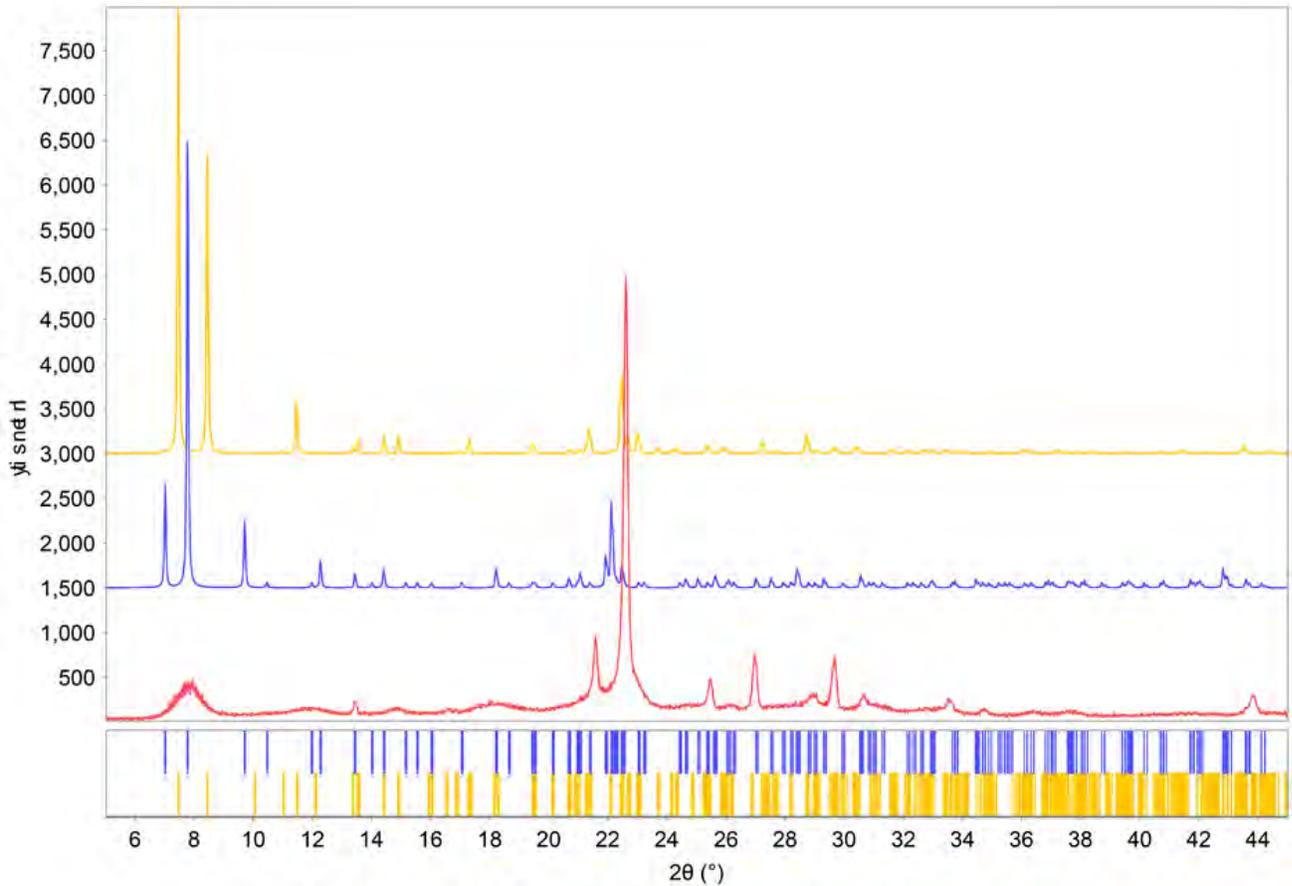
© 2016 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figura 26. Superposición del patrón de difracción del material ZB-96 con *PDF* 01-079-1638. ZB-96 (experimental, línea roja), *PDF* 01-079-1638 (Zeolita *MFI*, línea azul)

En 1996, Matsukata y colaborador [122] reportaron la presencia de la zeolita *MFI* en el producto de reacción como una mezcla con la zeolita *BEA* y la cristobalita. Esta síntesis se llevó a cabo usando la técnica de conversión del gel seco [4,123].

5.2.1.1. Indexado del patrón de difracción del material ZB-20

En la figura 27 se muestra el patrón de difracción registrado para el material ZB-20 y los patrones calculados para las dos fases cristalinas de la zeolita beta (*BEA*). Dichos patrones presentan los códigos *PDF* 00-056-0512 (fase tetragonal) y *PDF* 04-013-3639 (fase monoclinica).



© 2016 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figura 27. Superposición del difractograma del material ZB-20 con los reportados en el Banco de Datos *PDF*. ZB-20 (experimental, línea roja). *PDF* 00-056-0512 (Zeolita *BEA*-tetragonal, línea azul), *PDF* 04-013-3639 (Zeolita *BEA*-monoclinica, línea amarilla)

La superposición del patrón registrado con los reportados permite observar la falta de similitud entre dichos patrones. Sin embargo, como se muestra en la figura 23, el patrón registrado para el material ZB-20 concuerda con el reportado en la entrada *PDF* 00-056-0467 del banco de datos. Debe señalarse que este patrón carece del indexado correspondiente.

Los numerosos intentos de indexado de los 19 máximos registrados para el patrón del material ZB-20, realizados con el programa DICVOL-04, resultaron infructuosos. Las soluciones arrojadas por el programa presentan bajos valores de las figuras de mérito para lograr obtener el éxito en dicho procedimiento.

Sin embargo, al observar que este patrón de difracción presenta diversas formas de picos, unos anchos y otros agudos, se estima que el material ZB-20 contiene al menos dos fases. Por ello se planteó un proceso de indexado de los picos agudos y otro, para los picos anchos. En la figura 28 se muestran los picos agudos usados en el primer proceso de indexado.

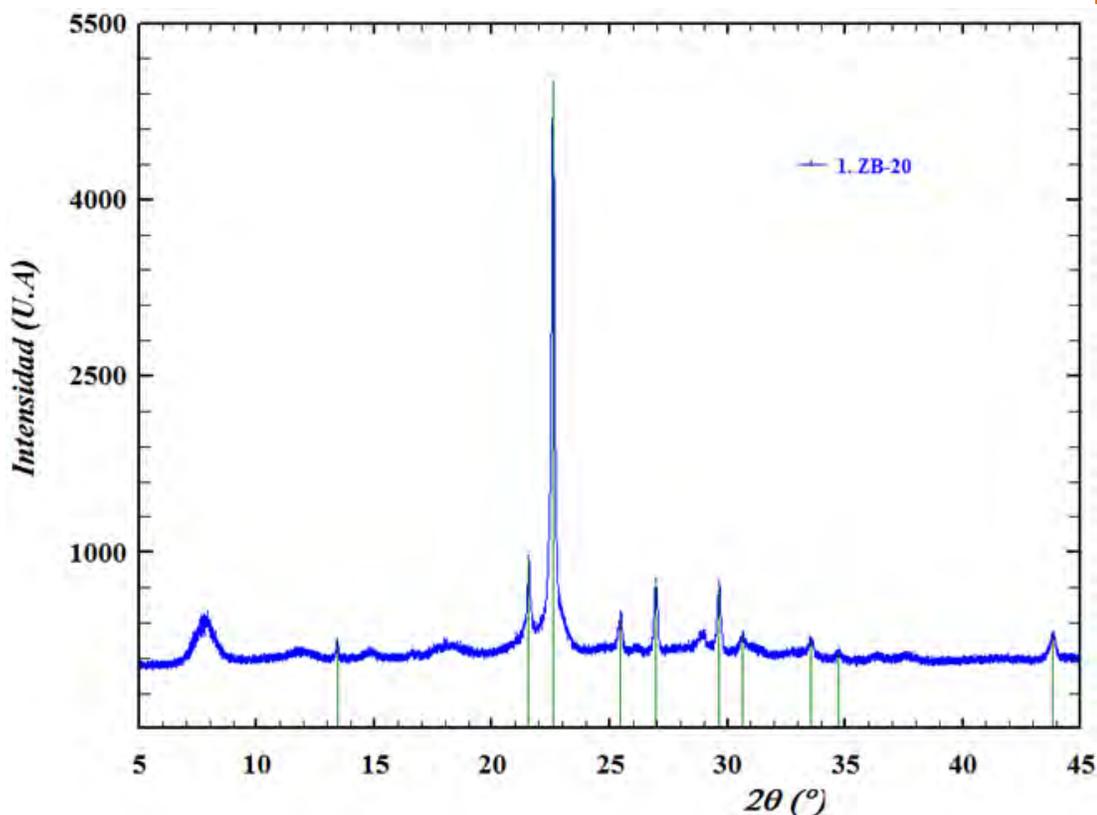


Figura 28. Picos agudos usados para el indexado del patrón de difracción registrado para la muestra ZB-20. Las líneas verdes muestran los picos utilizados en el proceso de indexado de este patrón.

En la tabla 11 se presentan los datos cristalográficos obtenidos en el indexado de las líneas agudas del patrón registrado. Dado que las figuras de mérito obtenidas presentan valores razonables ($M_{10} = 140,1$ y $F_{10} = 84,1$ (0,0066; 18)) con respecto a los óptimos ($M_{20} > 10$ [124] y $F_N > 20$ [125]), se puede afirmar que la celda tetragonal encontrada debe describir adecuadamente la estructura de la fase que produce las reflexiones agudas del patrón.

Tabla 11. Resultados tabulados del indexado del sistema tetragonal. Celda tetragonal con $a = 4,1356(6)$ Å y $c = 13,260(4)$ Å, $V = 226,80$ Å³

$2\theta_{obs}$	d_{obs}	h	k	l	I/I_0	$2\theta_{calc}$	d_{calc}	$\Delta 2\theta$
13,423	6,59101	0	0	2	48	13,431	6,58726	-0,008
21,563	4,11784	1	0	0	192	21,557	4,11900	0,006
22,590	3,93284	1	0	1	1000	22,590	3,93295	0,001
25,451	3,49686	1	0	2	96	25,450	3,49709	0,002
26,959	3,30468	0	0	4	151	26,959	3,30457	-0,001
29,653	3,01025	1	0	3	146	29,643	3,01119	0,009
30,643	2,91525	1	1	0	147	30,633	2,91615	0,010
33,527	2,67073	1	1	2	52	33,552	2,66884	-0,024
34,744	2,57996	1	0	4	30	34,738	2,58034	0,005
43,830	2,06388	2	0	0	60	43,830	2,06387	0,000

Figuras de Mérito: $M_{10} = 140,1$; $F_{10} = 84,1(0,0066; 18)$

El indexado de los picos anchos del patrón de difracción del material ZB-20 se muestra en la figura 29.

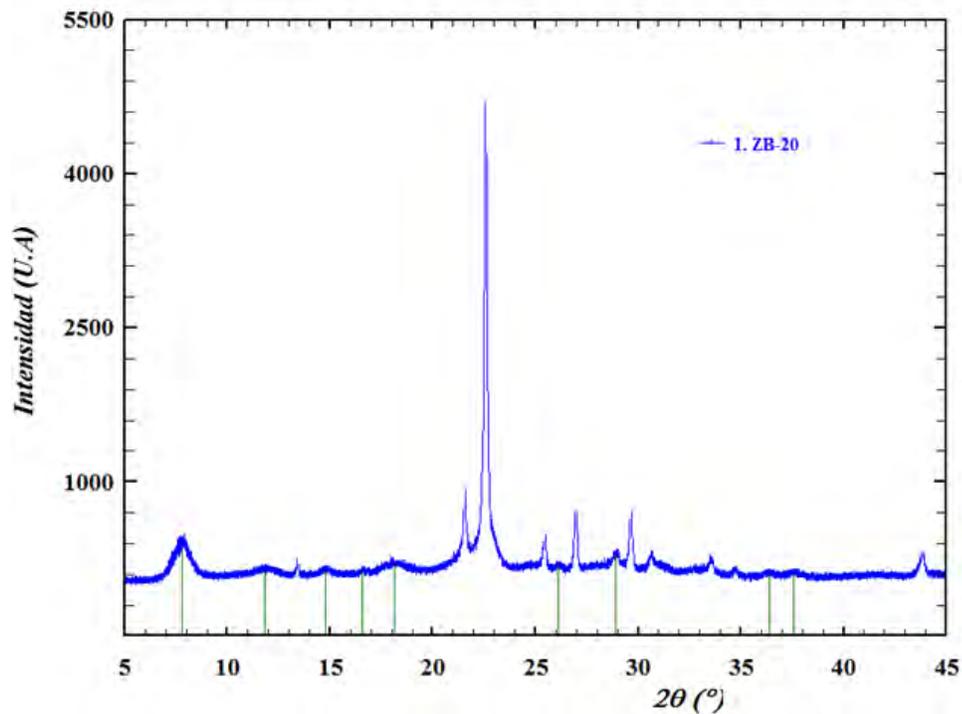


Figura 29. Picos anchos usados para el indexado del patrón de difracción registrado para la muestra ZB-20. Las líneas verdes muestran los picos utilizados en el proceso de indexado de este patrón.

En la tabla 12 se muestran los datos cristalinos producto del proceso de indexado de los picos anchos. Aunque las figuras de mérito presentan menores valores que los obtenidos para el indexado de los picos agudos, dichas figuras son aceptables. La celda monoclinica obtenida debiera describir la estructura cristalina de esta segunda fase.

Tabla 12. Resultados tabulados del indexado del sistema monoclinico.

Celda monoclinica con $a = 7,517(3) \text{ \AA}$, $b = 9,881(4) \text{ \AA}$ y $c = 11,330(9) \text{ \AA}$, $\beta = 91,92(4)^\circ$, $V = 841,36 \text{ \AA}^3$

$2\theta_{obs}$	d_{obs}	h	k	l	I/I_0	$2\theta_{calc}$	d_{calc}	$\Delta 2\theta$
7,807	11,31501	1	0	0	1000	7,820	11,29654	-0,013
11,880	7,44323	1	1	0	351	11,897	7,43310	-0,016
14,849	5,96134	1	1	-1	342	14,821	5,97233	0,027
16,587	5,34015	0	1	1	320	16,584	5,34127	0,003
18,058	4,90839	2	1	0	495	18,060	4,90792	-0,002
26,064	3,41601	2	0	1	418	26,055	3,41714	0,009
28,959	3,08083	4	0	-2	663	28,956	3,08107	0,003
36,358	2,46902	0	4	0	279	36,359	2,46902	-0,001
37,620	2,38905	2	1	-3	277	37,631	2,39839	-0,011

Figuras de Mérito: $M_0 = 27,2$; $F_0 = 12,5(0,0094, 77)$



Además, se puede señalar que la fase tetragonal se encuentra en mayor proporción que la fase monoclinica. Las intensidades relativas de sus reflexiones así lo indican.

5.2.1.2. Cristalinidad relativa de los materiales ZB en función del tiempo de cristalización

Con la finalidad de hacer una estimación de la cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos sintetizados, en función del tiempo de cristalización, se determinó el área debajo de la curva de los máximos de difracción presentes en los difractogramas registrados. Usando la herramienta gráfica WinPLOTR se evaluó la suma del área de los picos agudos, asociados con la celda tetragonal, y la suma del área de los picos anchos, de la celda monoclinica. En las tablas 13 y 14 se presentan los resultados obtenidos. Cabe destacar que, en ambos casos, se le asignó el 100% de cristalinidad a la muestra que presentó la mayor área debajo de los picos.

Tabla 13. Cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos sintetizados en función del tiempo para la celda tetragonal.

Material	Pico de difracción / 20(°)							Suma de área debajo de la curva (U.A)	Cristalinidad relativa (%)
	13,37	21,54	22,59	25,41	26,93	29,6	43,82		
	Área debajo de la curva (U.A)								
ZB-8	8,13	81,23	669,09	36,01	88,37	74,56	52,85	1010,24	80
ZB-12	10,33	118,52	789,68	47,3	107,67	93,09	50,14	1216,73	96
ZB-20	17,09	121,34	813,31	43,32	116,63	102,82	56,99	1271,5	100
ZB-28	8,46	99,4	724,83	31,38	108,65	88,76	45,56	1107,04	87
ZB-96	6,18	57,85	519,65	18,07	89,01	40,83	25,26	756,85	60

Tabla 14. Cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos sintetizados en función del tiempo para la celda monoclinica.

Material	Pico de difracción / 20(°)					Suma de área debajo de la curva (U.A)	Cristalinidad relativa (%)
	7,79	11,8	18,1	26,1	28,93		
	Área debajo de la curva (U.A)						
ZB-8	247,38	62,01	85,24	16,24	28,23	439,1	74
ZB-12	278,46	78,54	95,08	16,53	34,73	503,34	85
ZB-20	335,25	55,69	133,51	23,14	47,37	594,96	100
ZB-28	242,11	89,39	115,2	14,89	41,93	503,52	85
ZB-96	189,22	68,96	45,66	12,59	28,66	345,09	58

En la figura 30 se muestra un gráfico de la variación del porcentaje de cristalinidad relativa de los materiales zeolíticos variando el tiempo de cristalización que se asocian a la fase tetragonal y monoclinica.

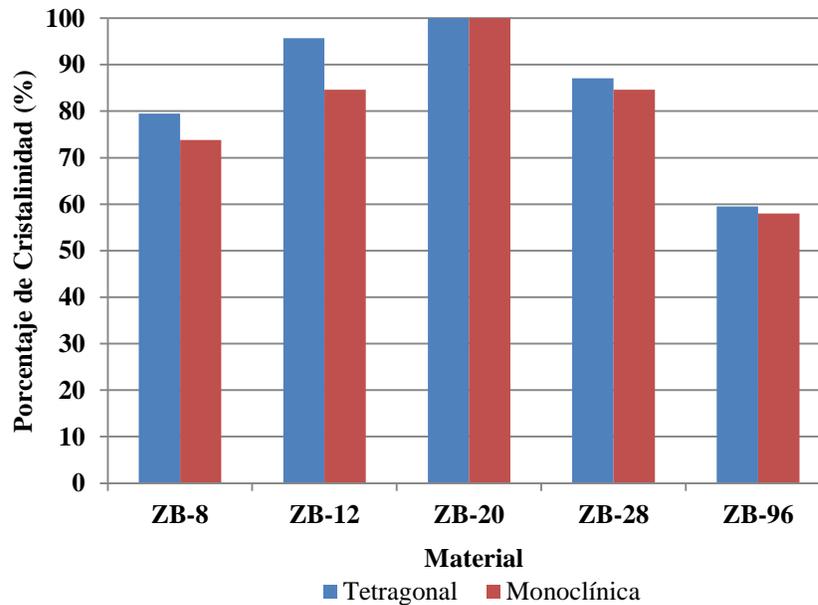


Figura 30. Gráfico del porcentaje de cristalinidad relativa en función del tiempo de cristalización asociados a los sistemas cristalinos tetragonal y monoclinico.

Se observa que, para ambas fases, la cristalinidad relativa aumenta proporcionalmente con el tiempo de cristalización hasta que alcanza un máximo en 20 horas. De acuerdo a la literatura se consigue que el tiempo óptimo de cristalización de la zeolita *BEA* sea de 20 horas [118]. Con tiempos mayores de reacción, la cristalinidad relativa disminuye. Este hecho, quizás, se debe a que al aparecer la zeolita *MFI*, ésta comienza a competir con la zeolita *BEA*. Se plantea, entonces, que la zeolita *MFI* se genera como un producto de reacción energéticamente favorecido, es decir, un producto termodinámico. Por su parte, la zeolita *BEA* es un producto cinético [32].

5.2.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos

5.2.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

En la figura 31 se presenta el patrón de difracción desde 1 hasta 10° en 2θ de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. En todos los materiales se observa que el pico B, a $7,79^\circ$, está presente. Dicha señal se asigna al primer pico de difracción del difractograma que corresponde a la zeolita beta. Por otro lado, un pico a $2,08^\circ$ denotado con la letra A y de baja intensidad se observa en el material ZM1-25-20. También hay indicios en el patrón del material ZM1-25-48. Es posible que en los materiales ZM1-25-20 y ZM1-25-48 esté presente una fase mesoporosa, en muy baja proporción. En el resto de los materiales no se observan picos de difracción por debajo de 7° .

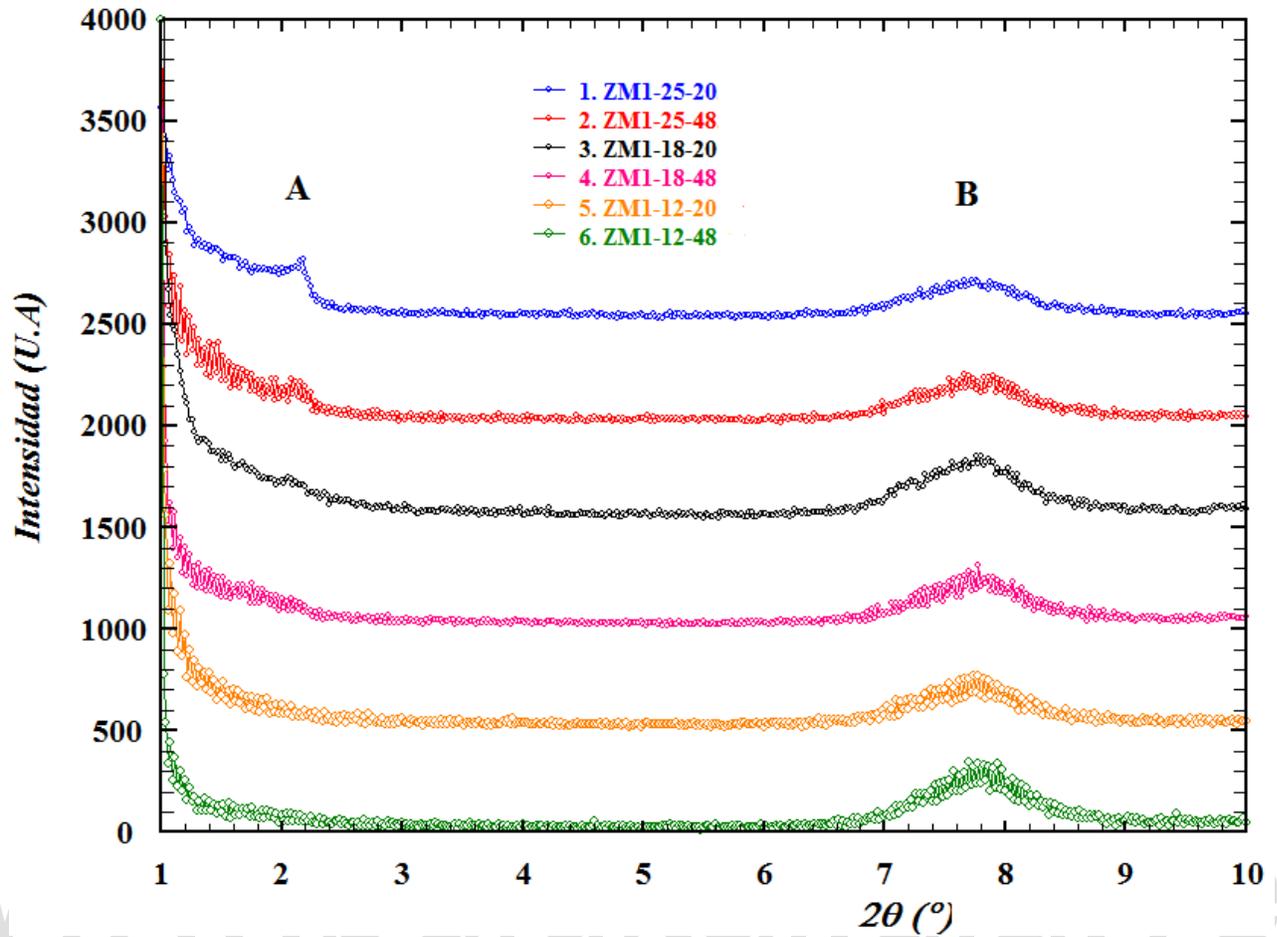


Figura 31. Difractograma a ángulos bajos de los materiales obtenidos por la síntesis con el precursor de la zeolita.

En la figura 32 se muestran los patrones de difracción a ángulos convencionales de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. Los picos de difracción sugieren la presencia de un material cristalino, que al corroborar con la base de datos *PDF* coinciden con la zeolita *BEA*.

Se observa que el patrón de los materiales obtenidos con un tiempo cristalización de 48 horas en su segundo tratamiento hidrotermal presenta el pico, a $2\theta=22,58^\circ$, con mayor intensidad al compararlo con aquellos con un segundo periodo de cristalización a 20 horas.

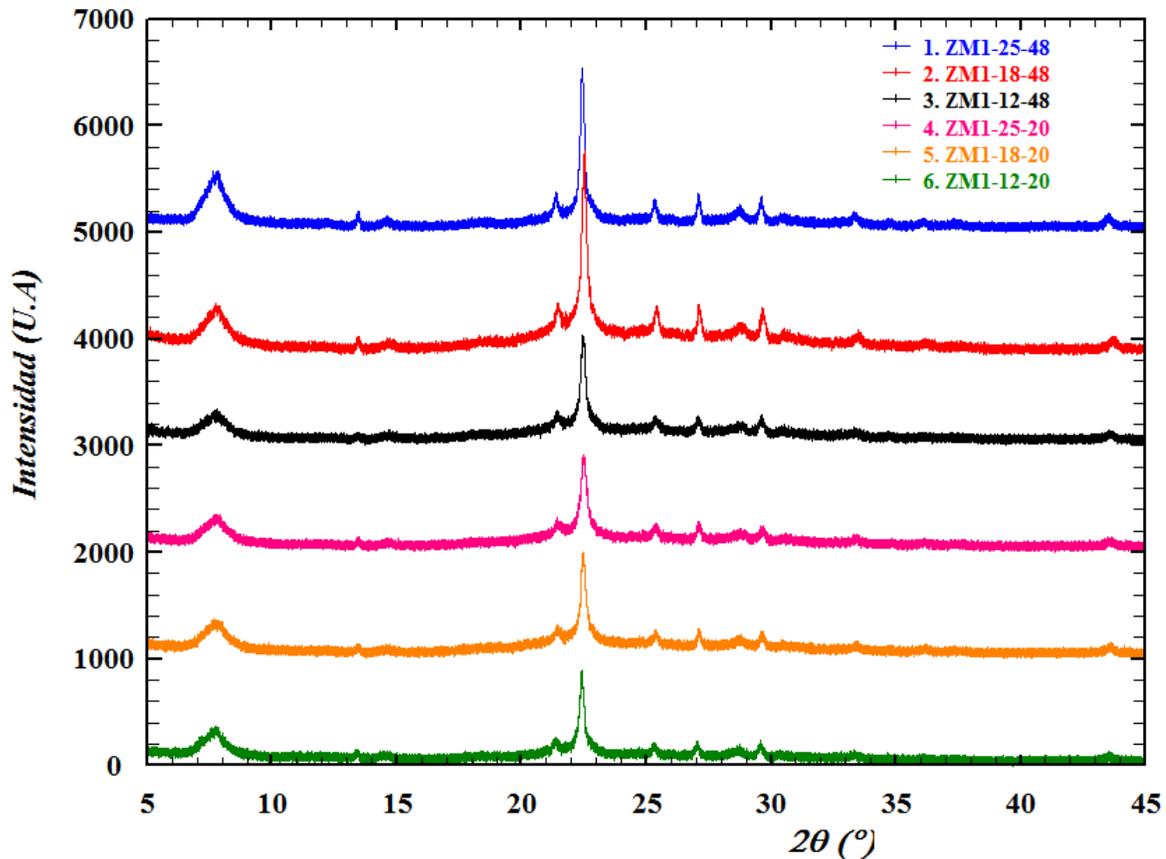


Figura 32. Difractograma en ángulos convencionales de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. Estos patrones se registraron haciendo uso de un difractómetro PANalytical X'PertPro con fuente de Cu ($K_{\alpha} = 1,5406^{\circ}$). Un tiempo de paso de $0,017^{\circ}$ y un tiempo de exposición de 15,5 s/paso.

La identificación permitió verificar la presencia de sólo la fase *BEA*. Tomando en consideración el tiempo de cristalización de 56 horas en el tratamiento hidrotermal cabe esperarse la presencia de la fase de la zeolita *MFI*. Sin embargo, se plantea que la disminución del pH a un valor de 9,5 posterior a las primeras 8 horas de reacción sólo favoreció la cristalización de la zeolita *BEA*.

5.2.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita en medio básico

En la figura 33 se muestra el patrón de difracción de los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita beta en medio básico. En tres de los materiales, excepto en ZM2-02, se observan cuatro (4) picos de difracción por debajo de 7° en 2θ . Dichos picos indican que puede estar presente una fase mesoporosa. De acuerdo a la intensidad de los máximos de difracción se puede inferir una proporción mayoritariamente mesoporosa en éstos.

Por otro lado, se observa que la intensidad del pico a $22,58^{\circ}$ disminuye conforme aumenta la concentración de NaOH en el tratamiento de síntesis. Esto puede explicarse por el efecto de disolución de la estructura zeolítica para formar las especies silíceas que, eventualmente, interactúan con el surfactante (CTAMBr) para generar la fase mesoporosa. Esto también explica el hecho de que el pico de difracción a $2,07^{\circ}$ aumenta su intensidad de manera proporcional en los materiales por el aumento de la concentración de la base (NaOH).

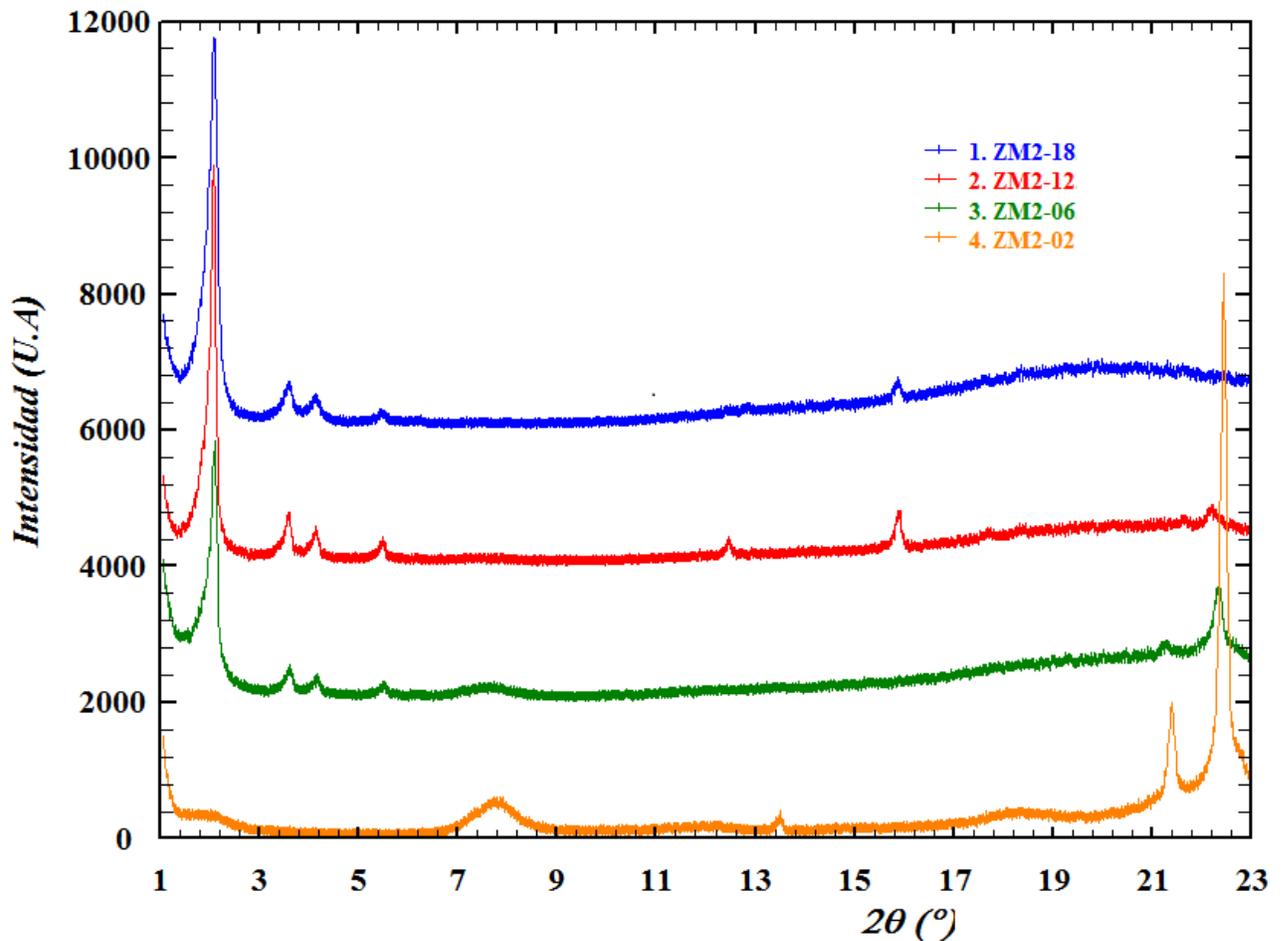
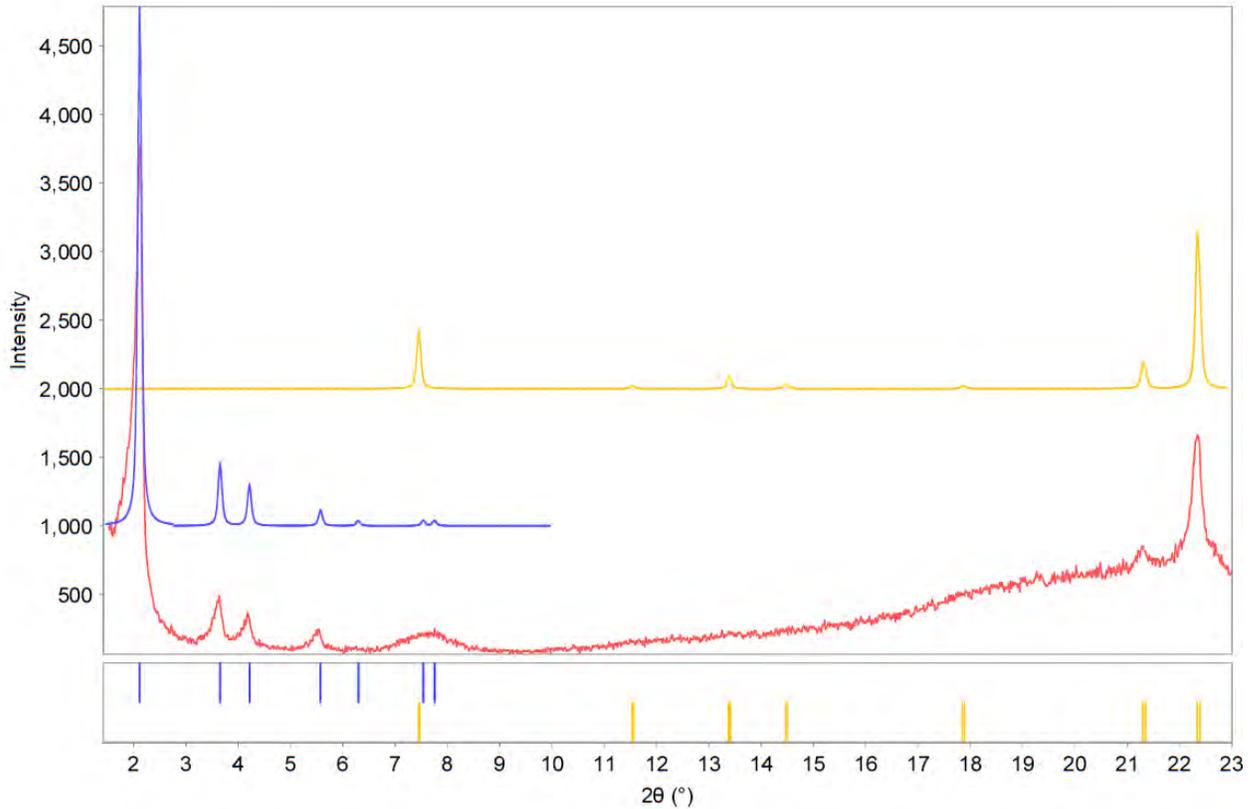


Figura 33. Patrón de difracción de los materiales obtenidos por recristalización de la zeolita beta.

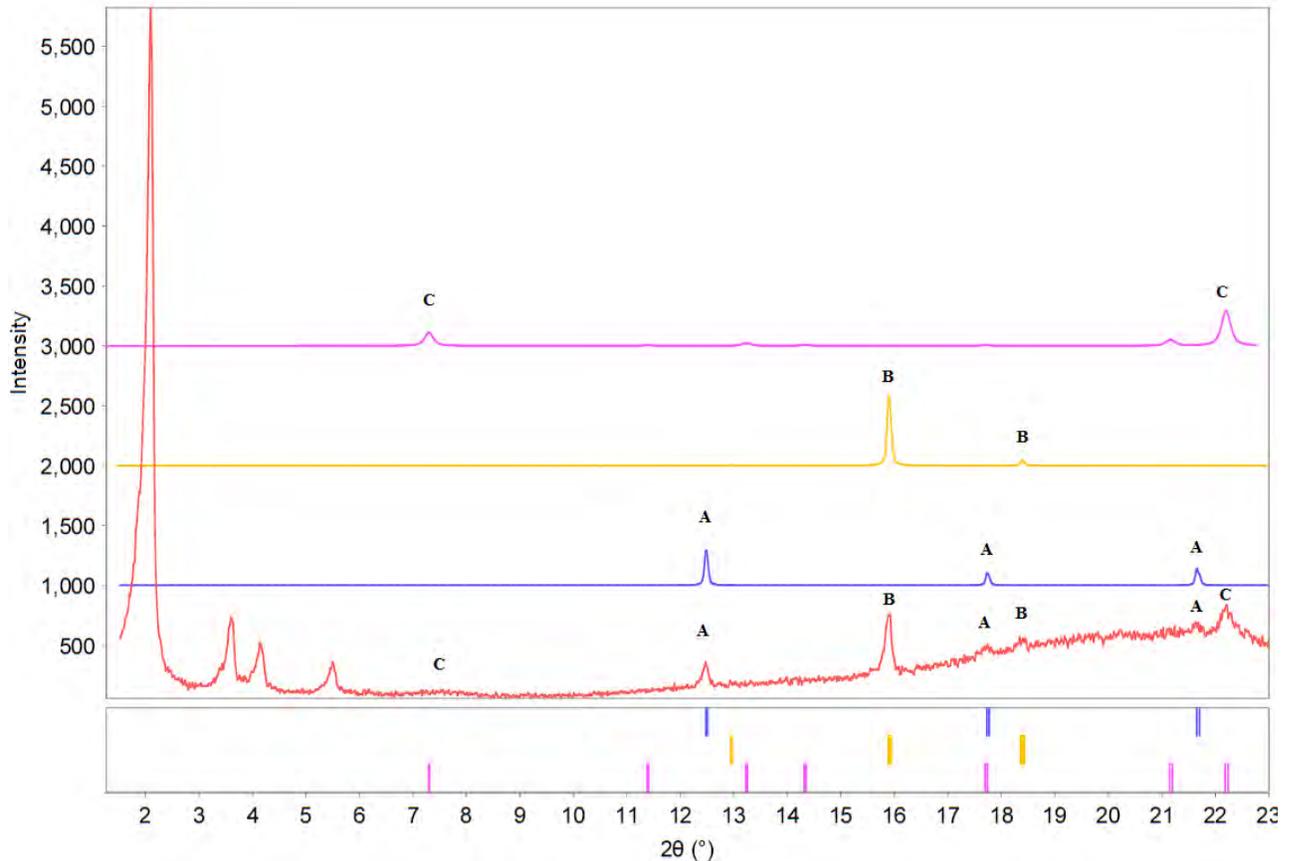
En la figura 34 se observa la superposición del patrón registrado para el material ZM2-06 con los reportados para el material *MCM-41* (PDF 00-049-1712) y para la zeolita beta (PDF 00-056-0467). En esta superposición se observa la concordancia de los picos de difracción de esos materiales.



© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figura 34. Superposición del patrón de difracción de ZM2-06 con *PDF* 00-049-1712 y *PDF* 00-056-0467. ZM2-06 (experimental, línea roja). *PDF* 00-049-1712 (*MCM-41*, línea azul), *PDF* 00-056-0467 (zeolita beta, línea amarilla)

De la figura 33 se observa que en los materiales ZM2-18 y ZM2-12 existen algunos picos entre 12 y 20° que están ausentes en el patrón difracción del material *MCM-41* y de la zeolita beta. Estos picos son más intensos en el material ZM2-12. Tomando como referencia este último, se planteó la necesidad de identificar la fase adicional presente. En la Figura 35 se muestra la superposición del patrón de difracción del material ZM2-12 con otras fases minoritarias que se lograron identificar mediante el banco de datos.



© 2017 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Figura 35. Superposición del difractograma del material ZM2-12 con otras fases zeolíticas minoritarias. ZM2-12 (experimental, línea roja), *PDF* 00-044-0052 (zeolita P, línea azul), *PDF* 04-012-1751 (analcima, línea amarilla) y *PDF* 00-056-0467 (zeolita beta, línea magenta).

En la figura 35 se observa el difractograma del material ZM2-12, cuyos picos de difracción que se encuentran a ángulos superiores a 7° en 2θ se le asocia una letra desde A hasta C. Los picos denotados con la letra A identifican a esta fase como la zeolita P (*GIS*). Adicionalmente, la letra B hace referencia a los picos de difracción que corresponden a la zeolita analcima (*ANA*). Por su parte, la letra C señala los picos de difracción que se superponen a la zeolita beta (*BEA*). Los picos de difracción inferiores a 6° corresponden al material mesoporoso *MCM-41*. Cabe mencionar que en vista de que los picos de difracción de los materiales zeolíticos presentan baja intensidad, se estima que cada fase zeolítica se encuentra en bajas proporciones. Como consecuencia, se presume que el material ZM2-12 sea predominantemente mesoporoso.

5.3. Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF)

5.3.1. Síntesis de la zeolita beta

En la figura 36 se muestran los espectros infrarrojo de los materiales obtenidos al variar el tiempo de cristalización. Se observa que los materiales con tiempo de cristalización entre 8 y 96 horas presentan bandas similares aunque con diferentes intensidades. Esta observación permite inferir que se trata de un mismo material. Por su parte, el material ZB-4 es diferente de los materiales cristalizados a tiempos igual o mayor de 8 horas debido a que presenta señales, en la zona de la huella dactilar, que están ausentes.

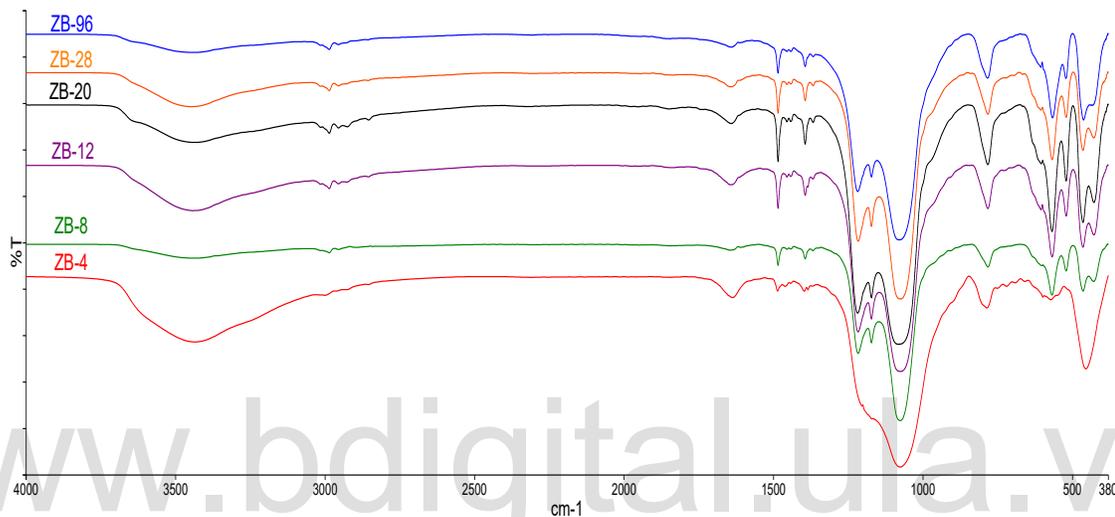


Figura 36. Espectro IR-TF de materiales obtenidos por variación del tiempo de cristalización.

En la tabla 15 se dan a conocer las bandas características asociadas a cada una de las señales encontradas en los espectros infrarrojos de los materiales zeolíticos sintetizados ZB-4, ZB-20 y ZB-96.

Tabla 15. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)			Asignación
	Material			
	ZB-4	ZB-20	ZB-96	
A	3436	3437	3445	t (O-H)
B	2986	2986	2986	t (C-H)
C	1635	1642	1641	d (O-H)
D	1486 y 1397	1484 y 1394	1485 y 1394	d (C-H)
E	-	1218	1218	t _{as} (T-O-T)*
F	-	1172	1172	t (C-N)
G	1077	1083	1079	t _{as} (T-O-T)**
H	786	783	783	t _s (T-O-T)
I	-	568 y 521	566 y 521	Vib. Anillos
J	455	464 y 427	463	d (T-O)

t=tensión. d=deformación. as=asimétrica. s=simétrica. * Tetraedros internos. ** Enlaces externos. T=(Si o Al).

En la figura 37 se muestran los espectros infrarrojo de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96 con letras desde A hasta J para señalar las bandas que están resumidas en la tabla 15. Estos espectros presentan señales comunes. La señal A se asocia a la tensión O-H que puede estar relacionada con una vibración superficial de la molécula de agua adsorbida o a grupos silanoles y aluminoles. Por su parte, la señal C indica la presencia de agua adsorbida en el material por la deformación del enlace O-H. También se observa la vibración de tensión simétrica del enlace T-O que está asociada con la señal H [126].

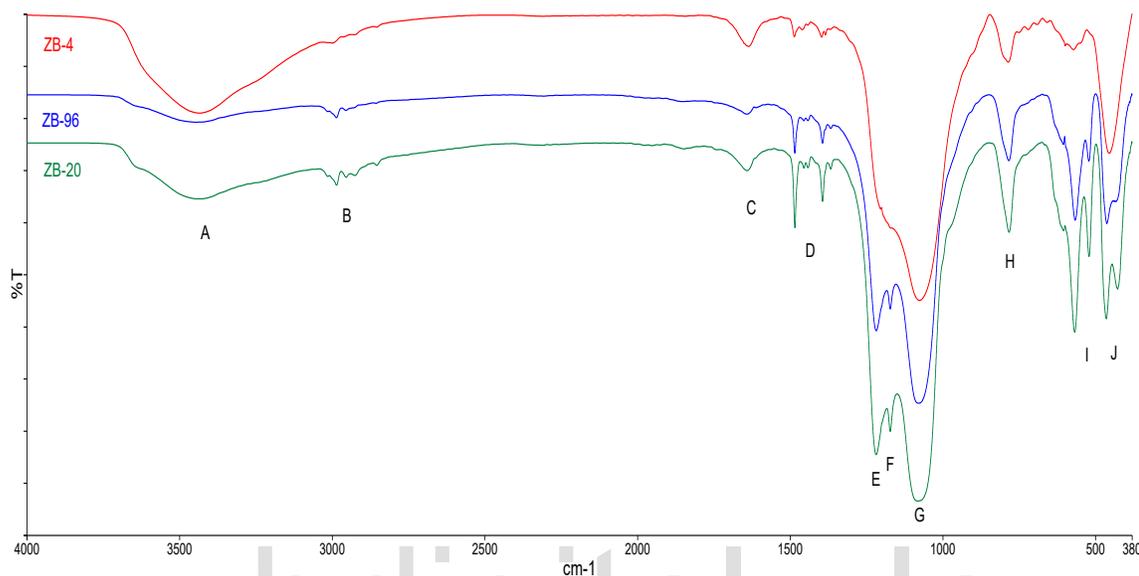


Figura 37. Espectro IR-TF de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96.

En la figura 38 se muestra el espectro IR-TF desde 1350 hasta 380 cm^{-1} de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96. Las señales E y G se asocian con la tensión asimétrica de los enlaces T-O-T de las bandas internas de los tetraedros y la de los enlaces externos, respectivamente. En el material ZB-4, la señal asociada con los tetraedros internos (E) está ausente. Tomando en cuenta que la señal G se observa para todos los aluminosilicatos y silicatos que incluyen precursores de zeolita amorfos y la señal E se observa solamente cuando se construye la estructura de la zeolita, se sugiere que el material ZB-4 es sílice, resultado confirmado por difracción de rayos X. La señal I reafirma lo anteriormente expuesto por la ausencia de señales definidas como en los materiales ZB-20 y ZB-96. La señal I se relaciona con las vibraciones de los enlaces externos de los anillos dobles. Por otra parte, las vibraciones representadas por la letra J se asocian a la deformación de los enlaces T-O-T. Este tipo de señal es diferente en los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96. En el material ZB-20 se observan dos picos, en ZB-4 es un solo pico ancho y en ZB-96, un pico con un hombro. Las asignaciones antes expuestas indican que los materiales ZB-20 y ZB-96 son zeolíticos [104,126].

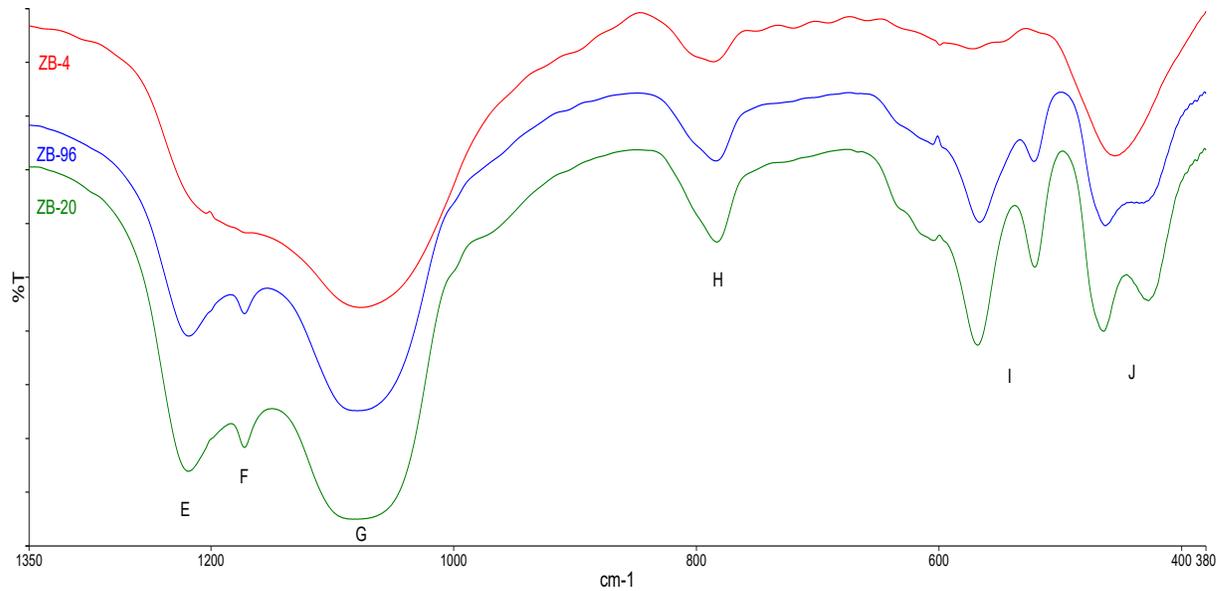


Figura 38. Ampliación del Espectro IR-TF de los materiales ZB-4, ZB-20 y ZB-96.

En el 2014, Shcherban y colaboradores [127] reportan el espectro IR-TF de una zeolita tipo *BEA*, con relación de Si/Al=33, en el rango desde 1300 hasta 400 cm^{-1} . En la tabla 16 se muestra el número de onda asociado a cada vibración de la zeolita beta reportada.

Tabla 16. Diferencia del número de onda de señales de zeolita beta variando la relación Si/Al.

Asignación	Señal	Número de onda (cm^{-1})		
		BEA (Si/Al=33) [127]	BEA (Si/Al=25)	Diferencia de número de onda ((Si/Al=25) - (Si/Al=33))
Tensión asimétrica (T-O-T)	E	1230	1218	-12
	G	1110	1172	-21
Tensión simétrica (T-O-T)	H	800	783	-17
Vibración de los anillos dobles	I	575	565	-10
		520	521	1
Deformación (T-O)	J	458	464	6

Existe una similitud con respecto a las vibraciones registradas en el presente trabajo y las reportadas [127]. Además, se observa que existe una diferencia de número de onda negativa, en la mayor parte de los casos. Cuando el contenido de Al en el entramado zeolítico aumenta, las bandas se desplazan hacia números de onda inferiores debido a un enlace Al-O más largo ($\sim 1.75\text{\AA}$) en comparación con el enlace Si-O ($\sim 1.62\text{\AA}$). Este desplazamiento hacia números de ondas menores se relaciona directamente con la relación de Si/Al. Sin embargo, diferentes vibraciones pueden mostrar diversos cambios de banda con respecto al número de onda [126].

En la figura 39 se muestra el espectro IR-TF del material ZB-20 antes y después del proceso de calcinación. Las bandas B y D representan la tensión y deformación del enlace carbono-hidrógeno de tipo sp^3 , respectivamente. Por su parte, la señal F se relaciona con la tensión del enlace carbono-nitrógeno característico del grupo amino (ADE). Las señales B, D y F están relacionadas con el agente director de estructura, el hidróxido de tetraetilamonio. Alfaro y Valenzuela [128] reportan una vibración en 1398 cm^{-1} para la zeolita beta, la cual atribuyen al agente director de estructura. En la figura 39 se observa que las señales B, D y F están ausentes en la muestra calcinada, lo cual puede indicar que los procesos aplicados para la remoción del agente director de estructura son efectivos.

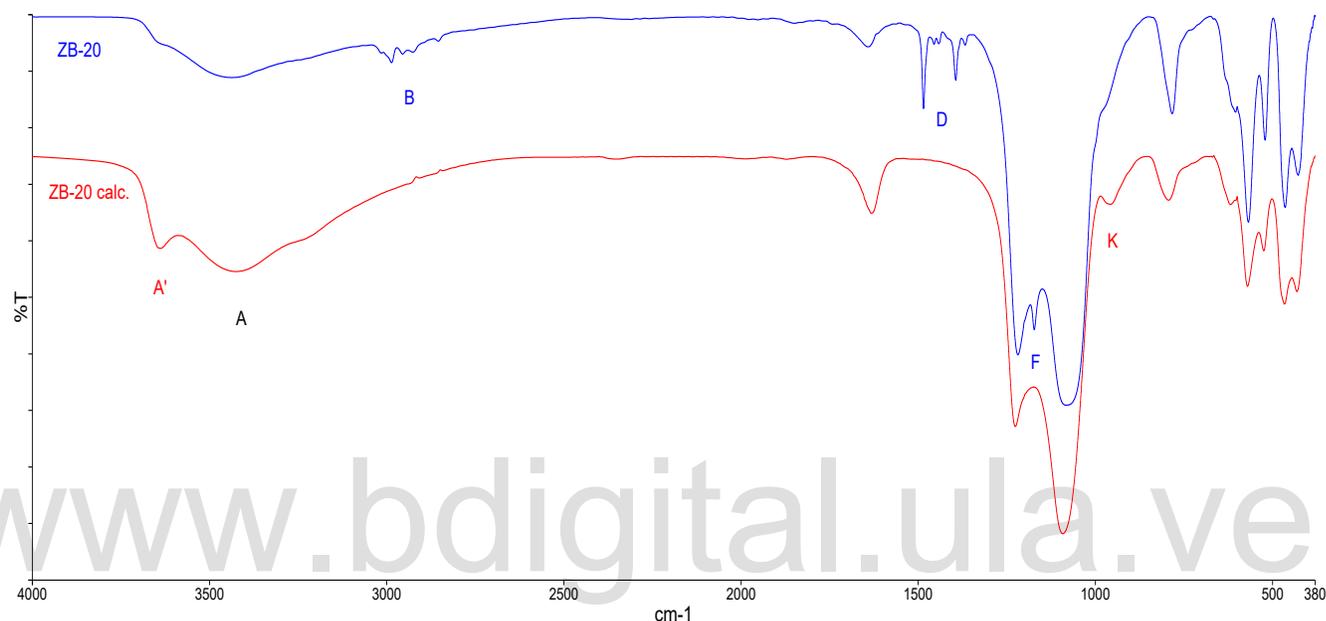


Figura 39. Comparación del espectro IR-TF del material ZB-20 antes y después del proceso de calcinación.

Por otro lado, posterior al proceso de calcinación se observa una señal a 958 cm^{-1} , denotada con la letra K. Esta señal se asigna a la deformación de tipo silicio-oxígeno-hidrógeno [129]. Además, se aprecia una ligera modificación en la señal A, lo cual se asocia a procesos tales como la descomposición del ion amonio (NH_4^+) o el intercambio iónico [130]. Por otra parte, la vibración a 3640 cm^{-1} , representada por A', se atribuye al grupo OH que se encuentra asociado con el aluminio estructurado en la zeolita, es decir, al grupo aluminol. Así mismo, la banda ancha centrada (A) en 3430 cm^{-1} se señala como una vibración de la tensión del enlace O-H del agua adsorbida.

5.3.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos

5.3.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

En la figura 40 se muestra el espectro infrarrojo de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita y el material ZB-20. Las señales que corresponden a la tensión y deformación del enlace O-H están denotadas con las letras A y C, respectivamente. En el caso de la tensión, puede ser debida a moléculas de agua adsorbidas o a grupos silanoles y aluminoles. Por otro lado, la señal B se relaciona con la tensión C-H, la señal D con la deformación del enlace C-H y la F con la tensión del enlace C-N. Dichas señales corresponden a las especies orgánicas usadas como agentes directores de estructura. Se observa una diferencia de ZB-20 con el resto de materiales. La

señal B está a 2986 cm^{-1} en ZB-20 y a 2925 cm^{-1} en el resto de los materiales sintetizados. Esto se debe a que el material ZB-20 contiene el hidróxido de tetraetilamonio y los materiales de la serie ZM1, una mezcla de hidróxido de tetraetilamonio y bromuro de cetiltrimetilamonio. En la tabla 17 se muestran las asignaciones correspondientes a cada señal observadas en el espectro IR-TF de estos materiales.

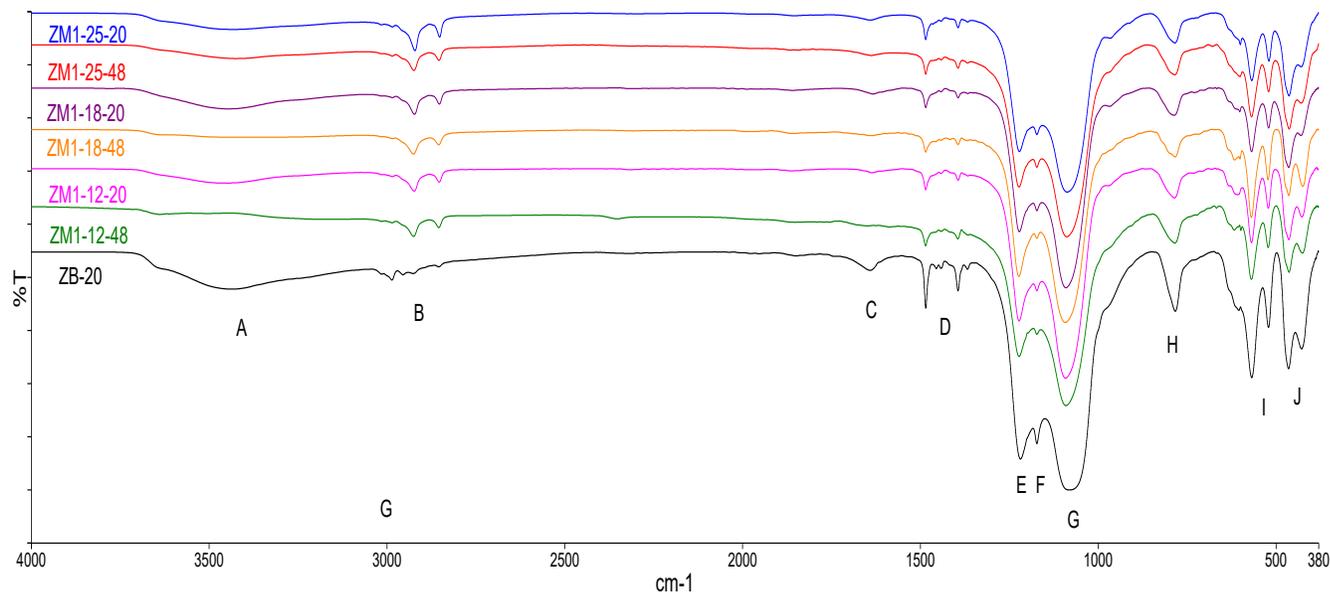


Figura 40. Espectro IR-TF de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita.

Tabla 17. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita.

Señal	Número de onda (cm^{-1})							Asignación
	Material							
	ZM1-25-20	ZM1-18-20	ZM1-12-20	ZM1-25-48	ZM1-18-48	ZM1-12-48	ZB-20	
A	3446	3446	3449	-	-	-	3437	t (O-H)
B	2921 y	2923 y	2924 y	2926 y	2924 y	2925 y	2986	t (C-H)
	2852	2853	2853	2855	2854	2854		
C	1645	1635	1637	1637	1638	1640	1642	d (O-H)
D	1485 y	1485 y	1485 y	1485 y	1485 y	1485 y	1484 y	d (C-H)
	1394	1394	1394	1394	1394	1395	1394	
E	1222	1222	1223	1223	1223	1223	1218	t_{as} (T-O-T)
F	1173	1172	1173	1172	1172	1172	1172	t (C-N)
G	1087	1091	1091	1092	1088	1091	1083	t_{as} (T-O-T)
H	784	787	786	784	785	784	783	t_s (T-O-T)
I	568 y 520	568 y 520	569 y 522	569 y 522	569 y 521	569 y 522	568 y 521	Vib. Anillos
J	463 y 426	464 y 426	464 y 427	424 y 463	428 y 463	427 y 463	464 y 427	d (T-O-T)

t=tensión. d=deformación. as=asimétrica. s=simétrica. T=(Si o Al)

Aunado a esto, se observan señales características que corresponden a materiales zeolíticos. Las tensiones asimétricas de las bandas internas de los tetraedros y de los enlaces externos al entramado relacionados con los enlaces T-O-T, están señalizadas con las letras E y G. Así mismo, la señal H está asociada con la tensión simétrica de los enlaces T-O-T. De igual forma, la señal I y J se relacionan con las vibraciones de los anillos y la deformación de los enlaces T-O-T. Se aprecia que los materiales de la serie ZM1 presentan señales similares al material ZB-20. Dicho material corresponde a la zeolita beta. Se plantea, entonces, que la ruta sintética favorece la cristalización de la zeolita beta.

5.3.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita en medio básico

En la tabla 18 se muestra la asignación de las vibraciones del espectro infrarrojo de los materiales obtenidos por el método de recristalización en medio básico, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAMBr) y el material ZB-20 (zeolita beta), que se muestran en la figura 41.

Tabla 18. Asignación de las vibraciones de infrarrojo para los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita en medio básico.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)						Asignación
	Material						
	CTAMBr	ZM2-02	ZM2-06	ZM2-12	ZM2-18	ZB-20	
A	-	3645	3412	3429	3430	3437	t (O-H)
B	2918 y 2850	2925 y 2853	2921 y 2852	2921 y 2852	2922 y 2852	2986	t (C-H)
C	-	-	1639	1635	1643	1642	d (O-H)
D	1487 y 1473	1488	1488	1488	1488	1484 y 1394	d (C-H)
E	-	1223	1223	1227	1234	1218	t _{as} (T-O-T)
F	-	1091	1067	1064	1071	1083	t _{as} (T-O-T)
G	961	963	964	964	964	-	t (C-N)
H	-	792	793	786	796	783	t _s (T-O-T)
I	730	724	726	727	727	-	Long chain
J	-	569 y 522	566 y 518	-	-	568 y 521	Vib. anillos
K	-	464 y 423	459 y 430	455	459	464 y 427	d (T-O-T)

t=tensión. d=deformación. as=asimétrica. s=simétrica. T=(Si o Al)

En los espectros de los materiales obtenidos por recristalización de la zeolita beta se observan señales que se relacionan con el surfactante empleado. Estas señales se asocian con tensión (B) y deformación (D) del enlace C-H, tensión del enlace C-N (G) y el balanceo de cadena larga (*long chain*) de los grupos metileno (-CH₂-) asignados con la letra I. Además, se observan las señales de tensión y deformación del enlace O-H, en A y C, respectivamente.

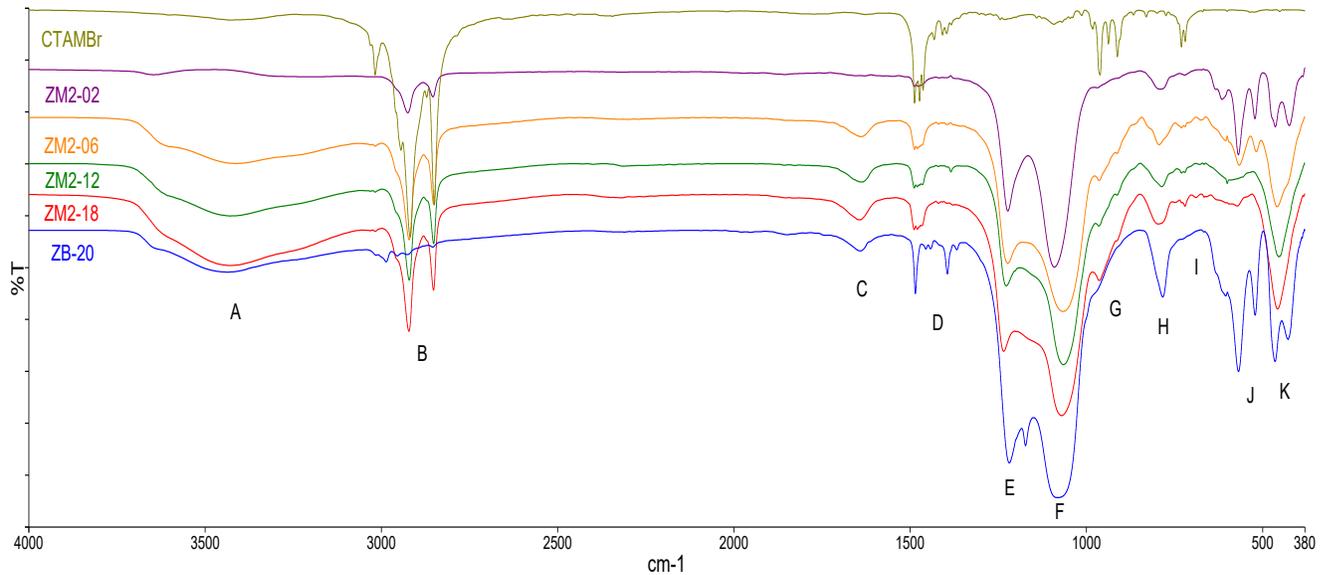


Figura 41. Espectros IR-TF de los materiales obtenidos por el método de recrystalización de la zeolita en medio básico. Adicionalmente se muestra el espectro IR-TF del CTAMBr (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y del material ZB-20 (zeolita beta).

En la figura 42 se muestran los espectros IR-TF de los materiales obtenidos por recrystalización en un rango de número de onda desde 1300 hasta 380 cm^{-1} . La señal H se atribuye a la tensión simétrica del enlace T-O-T. Se observan variaciones en las señales E, F, J y K. La señal K, asociada a la deformación del enlace T-O-T, muestra dos vibraciones en el material de partida (ZB-20) y en ZM2-02, mientras que en el resto de la serie ZM2 se aprecia una sola vibración (459 cm^{-1}). En el material ZM2-06, dicha vibración está acompañada de un hombro (430 cm^{-1}). Por otra parte, la vibración de los anillos dobles, representada por J, muestra una doble señal en los materiales ZB-20, ZM2-02 y ZM2-06.

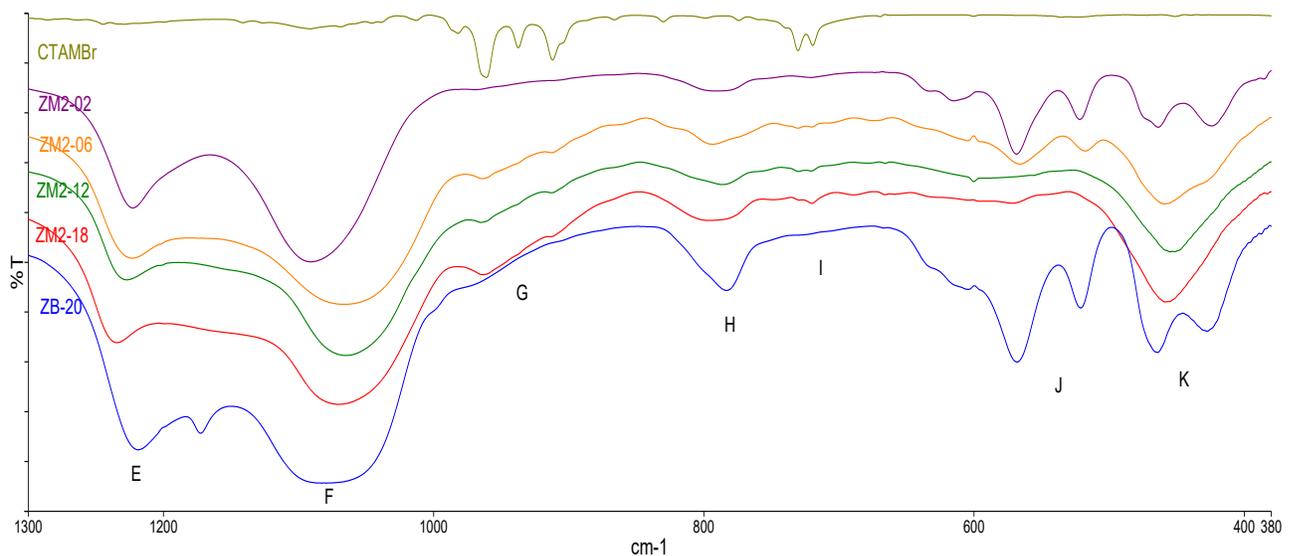


Figura 42. Ampliación del espectro IR-TF de los materiales obtenidos por el método de recrystalización.

La señal J está ausente en los espectros infrarrojos de los materiales sintetizados con tratamientos de concentración igual o superior a 1,2 M. Como consecuencia de todo lo expuesto, se plantea que en los materiales ZM2-02 y ZM2-06 está presente una fase zeolítica y en los materiales ZM2-12 y ZM2-18 la fase zeolítica está ausente o la misma se encuentra en una proporción minoritaria.

La tensión del enlace T-O-T de los tetraedros internos y de los enlaces externos se asocian a las señales E y F, respectivamente. Estas señales varían dependiendo de la concentración de la base (NaOH) usada en la disolución de la zeolita. En la figura 43 se muestra un gráfico que representa la variación del número de onda que se relaciona con la señal E en los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta.

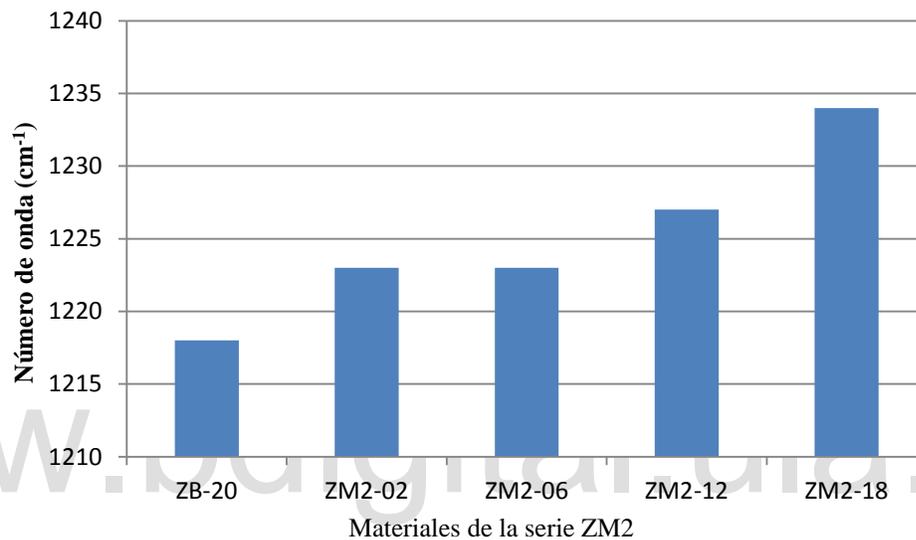


Figura 43. Variación del número de onda (cm⁻¹) de la vibración de la tensión asimétrica del enlace T-O-T para los materiales obtenidos por el método de recristalización de la zeolita beta en medio básico.

Se observa que conforme aumenta la concentración del NaOH en el tratamiento de síntesis, el número de onda asociado con la tensión asimétrica del enlace T-O-T de los tetraedros internos (señal E) se desplaza hacia valores mayores.

5.4. Análisis textural

5.4.1. Síntesis de la zeolita beta

En la figura 44 se muestra la isoterma de adsorción de N₂ a 77K de los materiales en forma ácida por la variación de los tiempos de cristalización del gel de síntesis para la zeolita beta. El material ZB-4 muestra una isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se asocia a sólidos meso y macroporosos o no porosos [105,107]. Al usar SiO₂ (Aerosil 200) como fuente de silicio en la síntesis, se estima que transcurridas 4 horas de tratamiento hidrotérmal parecen insuficientes para obtener la zeolita. Esto se confirma por el patrón de difracción del material ZB-4, el cual muestra un material amorfo (figura 23). Por su parte, los materiales obtenidos con tiempos iguales o mayores a 8 horas muestran una isoterma de adsorción de tipo I o Langmuir. La isoterma de desorción de estos materiales presenta un pequeño ciclo de histéresis. Dicha característica es común en sólidos con sistemas de diversidad de poros. García [131] reporta que algunos materiales zeolíticos presentan un ciclo de histéresis. El ciclo de histéresis lo asocia de forma proporcional al tamaño del cristal y la relación de Si/Al. Además, este autor añade que es uno de los inconvenientes, que puede presentarse, al usar la técnica de adsorción de N₂ en zeolitas. Por otra parte, Zukal y colaboradores [132] reportan una isoterma de adsorción para la zeolita beta con un ciclo de histéresis. De igual forma, Pazos [133] asegura que la isoterma obtenida para la zeolita beta, que presenta un ciclo de histéresis, es de tipo I.

En la tabla 19 se muestran los resultados de área, volumen y tamaño de poro de los materiales obtenidos del proceso de zeolitización para la zeolita beta con distintos tiempos de cristalización. Se observa que el material ZB-4 presenta los valores más bajos de área superficial específica pero el volumen y el diámetro de poro son los mayores. El valor del área superficial podría estar relacionado con el reactivo usado como fuente de silicio, que presenta un área superficial de 200 m²/g [134]. El diámetro de poro obtenido para el material ZB-4, sugiere la presencia de un material mesoporoso (isoterma tipo II, la cual se le atribuye a materiales meso/macroporosos) [135].

Tabla 19. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales en forma ácida por variación de los tiempos de cristalización de la zeolita beta.

Material	Área (m ² /g)				Volumen (cm ³ /g)		Tamaño de poro (nm)
	A.S.* (punto único)	A.S.* (BET)	A.S.* microporo	A.S.* externa	Poro (punto único)	Microporo	Diámetro de poro (BET)
ZB-4	129	133	34	98	0,477	0,008	14,4
ZB-8	572	561	381	179	0,330	0,181	2,4
ZB-12	578	557	388	169	0,390	0,181	2,8
ZB-20	515	505	351	153	0,327	0,159	2,6
ZB-28	530	521	345	177	0,332	0,155	2,6
ZB-96	501	492	323	169	0,281	0,148	2,3

*A.S.= Área superficial específica.

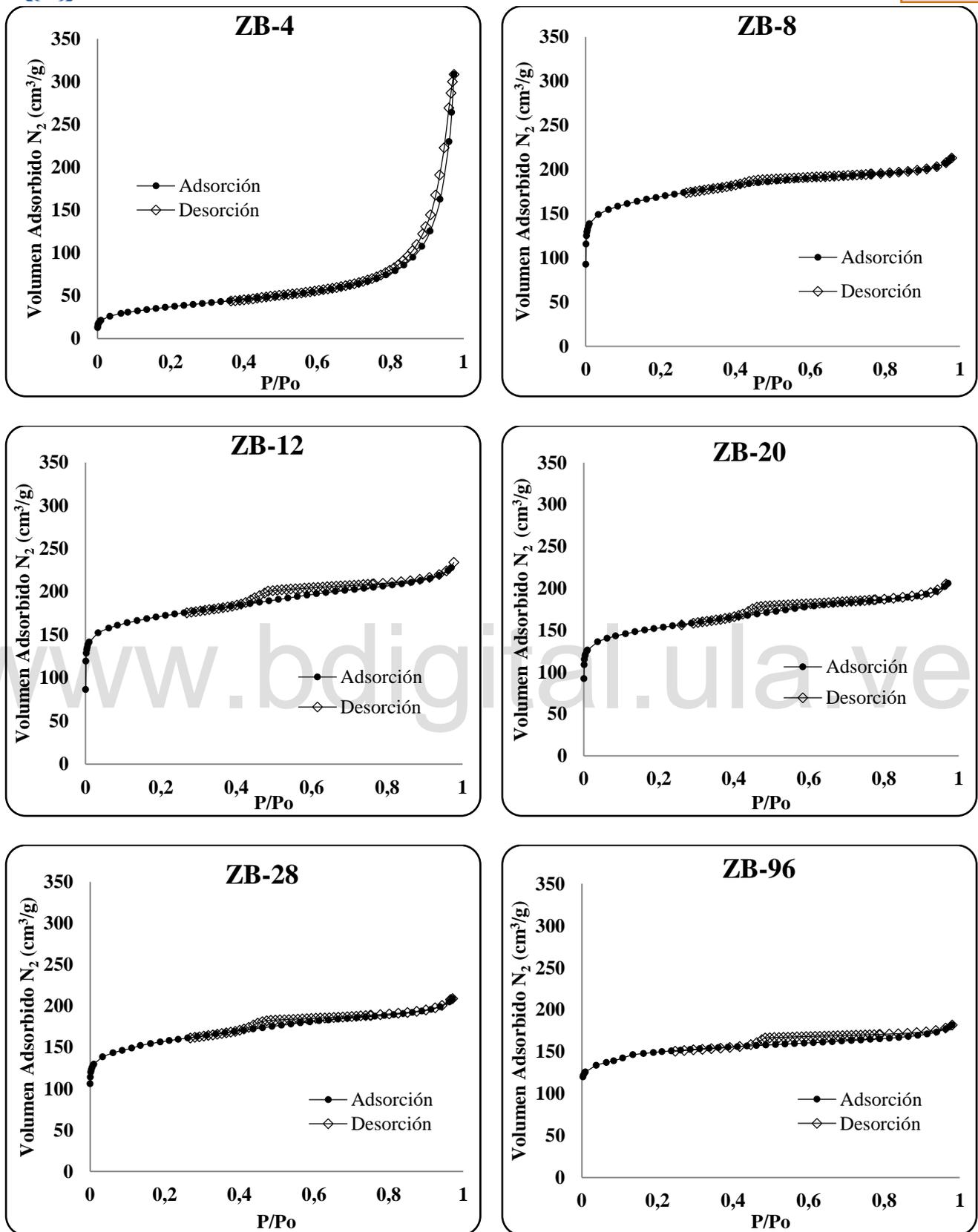


Figura 44. Isothermas de adsorción de N₂ obtenidas de los materiales en forma ácida por variación de los tiempos de cristalización de la zeolita beta.

Por otro lado, se observa de la tabla 19 que el diámetro de poro tiene un valor entre 2,3 y 2,8 nm. Dichos valores no se corresponden con los esperados para los materiales microporosos, específicamente para las zeolitas, cuyo diámetro de poro suele ser menor de 1 nm. Por su parte, Venkatesha y colaboradores [136] reportaron un diámetro de poro promedio de 3,1 nm para la zeolita beta. Dicho valor al igual que los obtenidos en este trabajo, son mayores con respecto al que se espera para la zeolita beta (0,7 nm) [137,138,139].

De la tabla 19 se obtiene que los menores tiempos de cristalización de los materiales cristalizados mostraron los valores más altos de área superficial (punto único y BET) y área de microporo; mientras que, a un tiempo de 20 horas o mayor, los valores disminuyeron. Dicho comportamiento también lo presenta el volumen de microporo, como se muestra en el gráfico de la figura 45. La tendencia mostrada de los parámetros texturales en función del tiempo de cristalización puede estar asociada al crecimiento cristalino del material sintetizado, lo que implica un mayor tamaño de las partículas. En la tabla 20 se muestra el intervalo de los resultados obtenidos de las magnitudes para los valores de área superficial y volumen de poro en comparación con algunos reportados en la literatura.

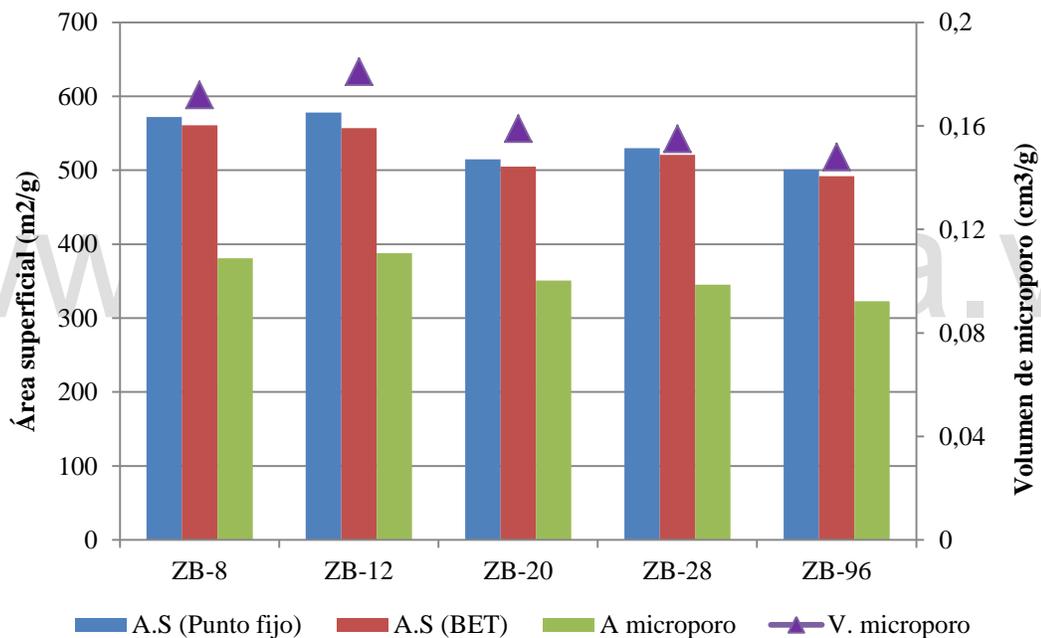


Figura 45. Valores de área superficial, área de microporo y volumen de microporo en función del tiempo de cristalización de la zeolita beta.

Tabla 20. Comparación de valores de área y volumen de poro de materiales obtenidos por la variación del tiempo de cristalización de la zeolita beta y reportados.

Parámetro textural	Este trabajo	Matsukata [122]	Zukal [132]	Pazos [133]
A.S. (BET) (m ² /g)	490-560	529	-	564
Área del microporo (m ² /g)	320-390	-	-	355
A.S. externa (m ² /g)	150-180	-	230	-
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,280-0,390	-	-	0,450
Volumen de microporo (cm ³ /g)	0,150-0,180	0,160	0,165	0,172



Los valores reportados para el área superficial (BET), el área del microporo y el volumen del microporo están dentro del intervalo obtenido, según los resultados del análisis textural. Por otra parte, resultan discrepancias en cuanto al área superficial externa y el volumen de poro debido a que estos son mayores en los reportados.

5.4.2. Síntesis de los sólidos micro/mesoporosos

5.4.2.1. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

En la figura 46 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales en forma ácida obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita. Las isotermas son de tipo I, sin presentar un ciclo de histéresis. En esta serie de materiales se espera observar isotermas de tipo IV asociadas con materiales mesoporosos. Sin embargo, como se observó por difracción de rayos X a ángulos bajos (figura 31), la fase mesoporosa está ausente en la mayoría de los materiales sintetizados y sólo parece estar presente en dos de los sólidos obtenidos. La proporción de la fase mesoporosa parece representar una pequeña fracción. En la tabla 21 se muestran los resultados de área, volumen y tamaño de poro de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita.

Tabla 21. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales en forma ácida por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita.

Material	Área (m ² /g)				Volumen (cm ³ /g)		Tamaño de poro (nm)
	A.S.* (punto único)	A.S.* (BET)	A.S.* microporo	A.S.* externa	Poro (punto único)	Microporo	Diámetro de poro (BET)
ZM1-25-20	523	527	361	166	0,40	0,136	3,0
ZM1-25-48	586	587	486	102	0,31	0,186	2,2
ZM1-18-20	437	440	339	102	0,29	0,129	2,7
ZM1-18-48	470	473	378	95	0,32	0,144	2,7
ZM1-12-20	480	484	392	92	0,28	0,150	2,3
ZM1-12-48	511	516	393	122	0,40	0,150	3,1

*A.S.= Área superficial

Se observa que los valores del área superficial y de microporo, el volumen del poro y de microporo, así como el diámetro de poro son similares a los obtenidos para los materiales zeolíticos (tabla 19). Aunado a esto, se observa que el intervalo del área superficial externa obtenido es menor en los materiales sintetizados con el precursor zeolítico. El comportamiento de la isoterma y los resultados de los parámetros texturales indican que estos materiales son similares a los sintetizados por la vía de síntesis hidrotérmal del gel de la zeolita beta. Dicho indicio se corrobora mediante el patrón de difracción a ángulos convencionales registrados para esta serie de materiales (figura 32).

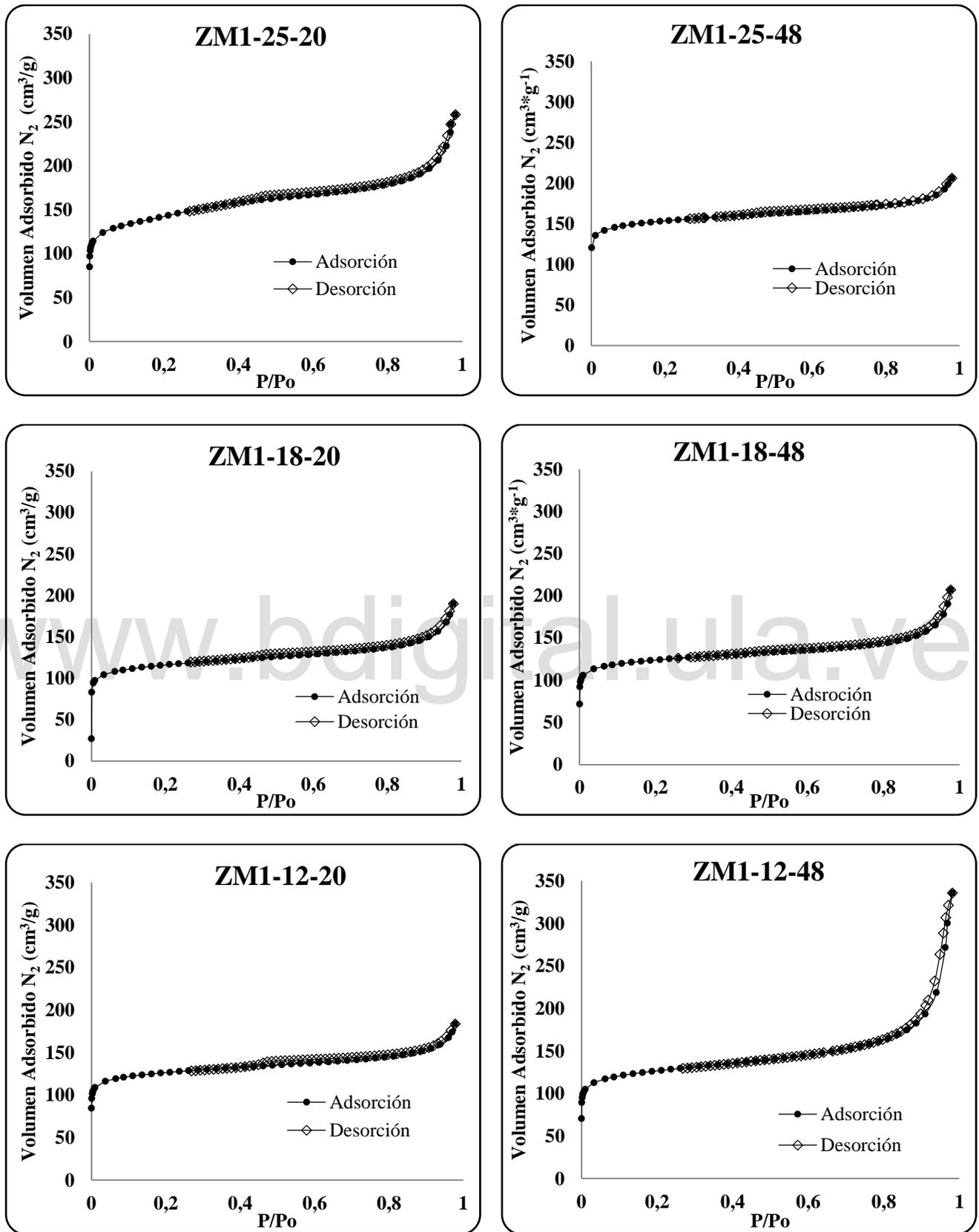


Figura 46. Isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para los materiales en forma ácida por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita.

Los resultados tabulados de la tabla 21, sugieren que, para una misma relación molar de CTAMBr/SiO₂, el material con 48 horas de cristalización en su segundo tratamiento hidrotermal presenta mayores valores de área superficial (punto único y BET), área de microporo y volumen de microporo en comparación con los materiales a 20 horas para el mismo proceso hidrotermal. Dicho comportamiento se muestra en la figura 47.



Figura 47. Valores de área superficial, área de microporo y volumen de microporo de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico.

Los materiales sintetizados con mayor relación molar de CTAMBr/SiO₂ presentan los valores más altos de área superficial en esta serie de sólidos. Esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X a ángulos bajos (figura 31). Un pico de difracción a 2°, en el rango de 2θ, de baja intensidad puede estar indicando la presencia de una fase mesoporosa en muy baja proporción.

5.4.2.2. Método 2: Recristalización de la zeolita beta en medio básico

En la figura 49 se observan las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales en forma ácida obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta. Se observa diversidad en los comportamientos de las isotermas. La isoterma del material ZM2-02 muestra un comportamiento de tipo I o Langmuir. Esto se asocia con materiales microporosos. El patrón de difracción de este material indica que la fase es la zeolita beta (figura 33).

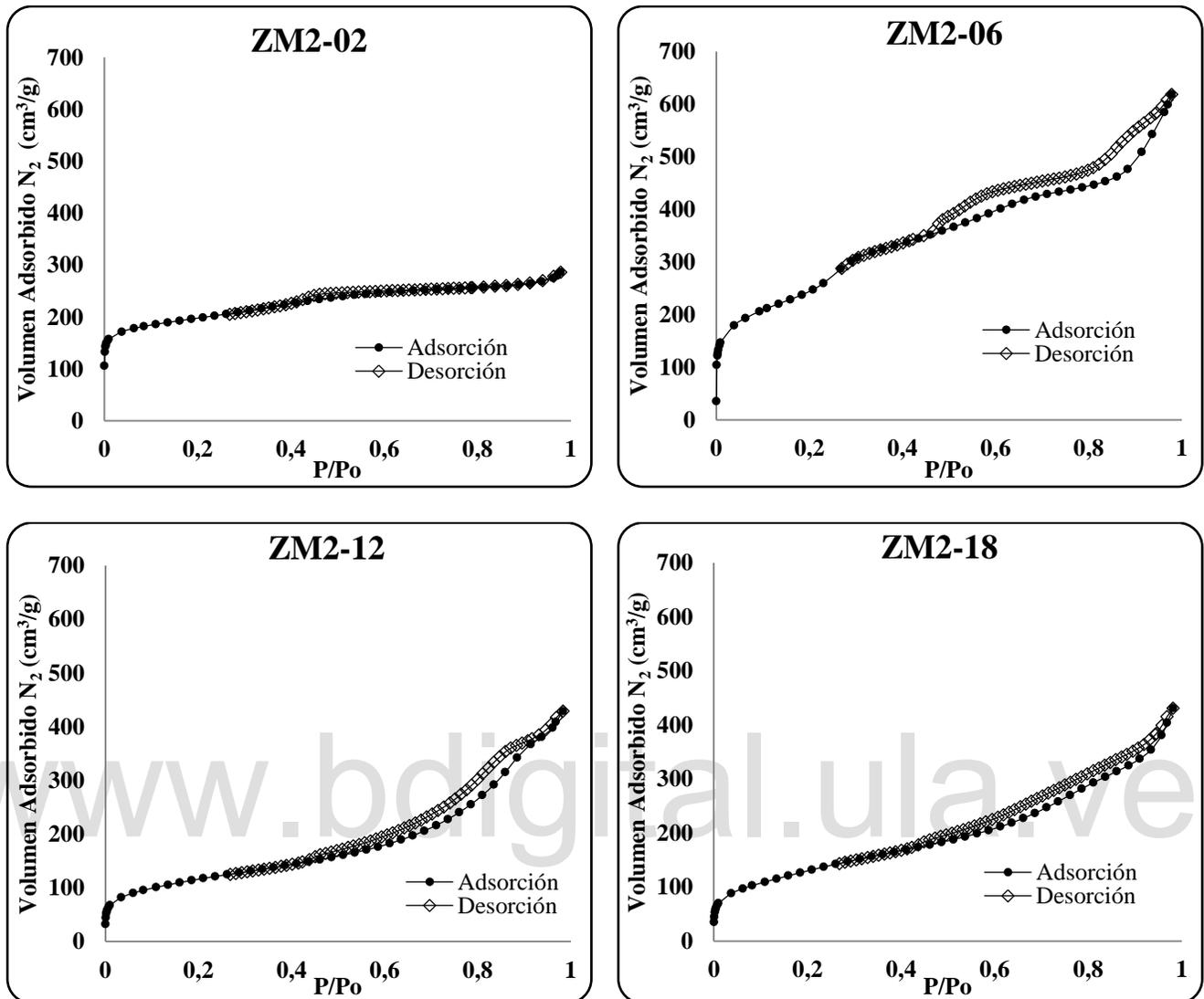


Figura 48. Isothermas de adsorción de N_2 obtenidas para los materiales en forma ácida por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico [96].

El material ZM2-06 muestra una isoterma con un ciclo de histéresis poco convencional. El comportamiento de la isoterma difiere de los reportados. No obstante, desde 0 hasta 0,2 de presión relativa el comportamiento de la adsorción se asocia a un sólido mesoporoso presentando una ligera elevación desde 0,23 hasta 0,28 de presión relativa. Esto se debe a la presencia de mesoporosidad (quizás *MCM-41*). Luego, la adsorción continúa creciendo de forma constante (lineal) desde 0,30 hasta 0,70 en la relación de P/P_0 . En el intervalo desde 0,70 hasta 0,85 la adsorción crece con una pendiente menor con respecto al intervalo anterior. Por último, desde 0,85 y hasta 1 en presión relativa, se observa un incremento en la adsorción más pronunciado que en los dos casos descritos. Dicho comportamiento puede asociarse al sistema híbrido obtenido por las fases, micro y mesoporosa. A manera de suposición, cabe la posibilidad de estar en presencia de un sistema dual de poros, comprendido de un material mesoporoso cuyas paredes están constituidas por un material zeolítico tipo zeolita beta. Además, ambas fases se corroboran mediante el patrón difracción de rayos X registrado en la figura 34.



En los materiales ZM2-12 y ZM2-18 se muestra un comportamiento de adsorción y desorción similar con un ciclo de histéresis más pronunciado en el material ZM2-12. Los patrones de difracción de estos materiales sugieren la presencia de una fase ordenada macroscópicamente (figura 33). Tomando en consideración el diámetro de poro promedio calculado (tabla 22), se indica que esta fase es mesoporosa. La isoterma reportada para el material *MCM-41* difiere del experimental [140,141]. Thommes y colaboradores asocian esa clase de isotermas a las de tipo IV con un particular lazo de histéresis de clase H3. Se plantea que en los materiales ZM2-12 y ZM2-18, producto del tratamiento alcalino, se generó un apilamiento de las placas del tipo sílice-alúmina, lo cual explicaría el comportamiento de las isotermas obtenidas [142].

En la tabla 22 se resumen los parámetros texturales relacionados con el área superficial específica, el volumen y el diámetro de poro de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta.

Tabla 22. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales en forma ácida por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

Material	Área (m ² /g)				Volumen (cm ³ /g)		Tamaño de poro (nm)
	A.S.* (punto único)	A.S.* (BET)	A.S.* microporo	A.S.* externa	Poro (punto único)	Microporo	Diámetro de poro (BET)
ZM2-02	724	730	489	240	0,443	0,179	2,4
ZM2-06	814	826	266	559	0,957	0,075	4,6
ZM2-12	382	389	85	304	0,663	0,019	6,8
ZM2-18	411	420	52	367	0,667	0,003	6,4

* A.S. = Área superficial específica

En la figura 49 se muestra un gráfico que relaciona un conjunto de parámetros texturales en función de la concentración de hidróxido de sodio empleada en el tratamiento sintético de los mismos. Se evidencia una curva tipo volcán con un máximo para el material ZM2-06. Dicho material presenta un área superficial específica superior a 800 m²/g y el mayor volumen de poro (0,957 cm³/g). Esto da un indicio de la concentración óptima de hidróxido de sodio a ser empleada para la metodología sintética aplicada en la obtención de un material compuesto por la fase microporosa (zeolita *BEA*) y la fase mesoporosa (*MCM-41*).

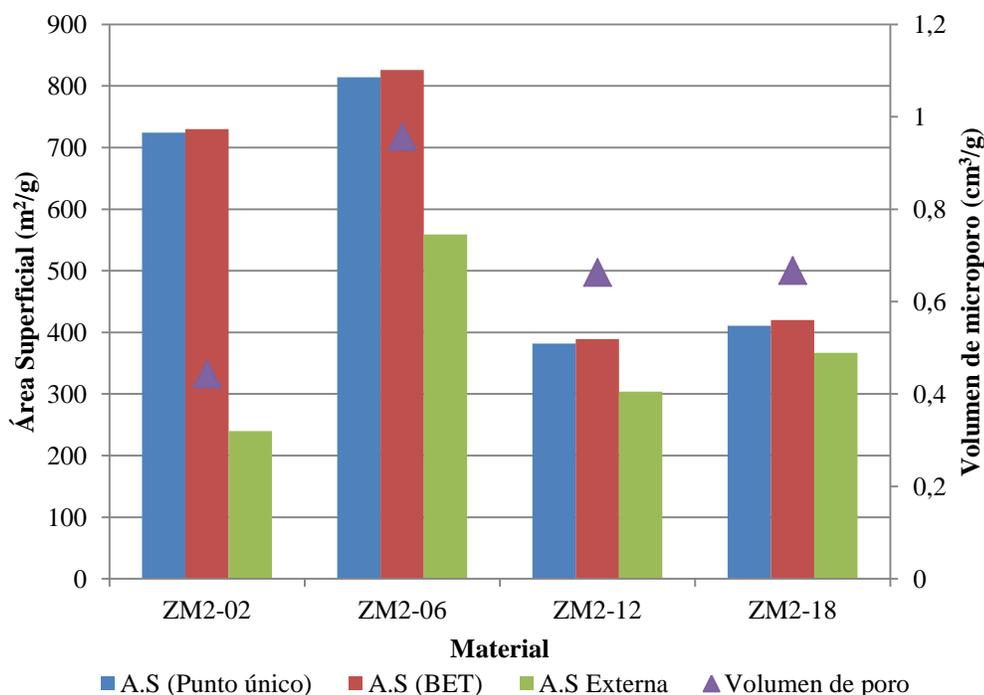


Figura 49. Valores de área superficial y volumen de poro en función de la concentración de NaOH empleada para los materiales obtenidos por el método de la recrystalización de la zeolita beta.

El material ZM2-02 presenta un área superficial superior a $700 \text{ m}^2/\text{g}$ y el menor volumen de poro ($0,443 \text{ cm}^3/\text{g}$). El patrón de difracción de este material indica la presencia de la zeolita beta. La comparación de estos parámetros texturales con el material de partida (ZB-20) que se muestra en la tabla 19, permite observar un aumento, tanto del área superficial específica como del volumen de poro como consecuencia del tratamiento alcalino realizado. La concentración empleada, quizás, permitió eliminar agregados amorfos presentes sobre la superficie de la zeolita, así como limpiar el interior de los poros del material regularmente constituido.

Por otro lado, en los materiales ZM2-12 y ZM2-18 se obtienen los valores de área superficial más bajos y los volúmenes de poro intermedios para esta serie. Estos valores pueden estar asociados al supuesto planteado de la generación de materiales con apilamientos tipo placas del tipo sílice-alúmina amorfa que le contribuyen a la fase mesoporosa para la disminución de estos parámetros. Aunque los patrones de difracción de rayos X sugieren la presencia de picos de difracción característicos a ángulos bajos de sólidos ordenados mesoscópicamente, las isotermas de adsorción de N_2 difieren de las del tipo IV, características de los sólidos mesoporosos tipo *MCM-41*.

En la figura 50 se muestra un gráfico del área superficial de microporo y del volumen de microporo para los materiales obtenidos por el método de la recrystalización de la zeolita. Se evidencia una disminución de dichos parámetros texturales conforme aumenta la concentración de hidróxido de sodio en el tratamiento empleado. Dicho comportamiento concuerda con la disminución de la fase microporosa asociada con la disolución de la zeolita por el aumento de la concentración de la base (NaOH).

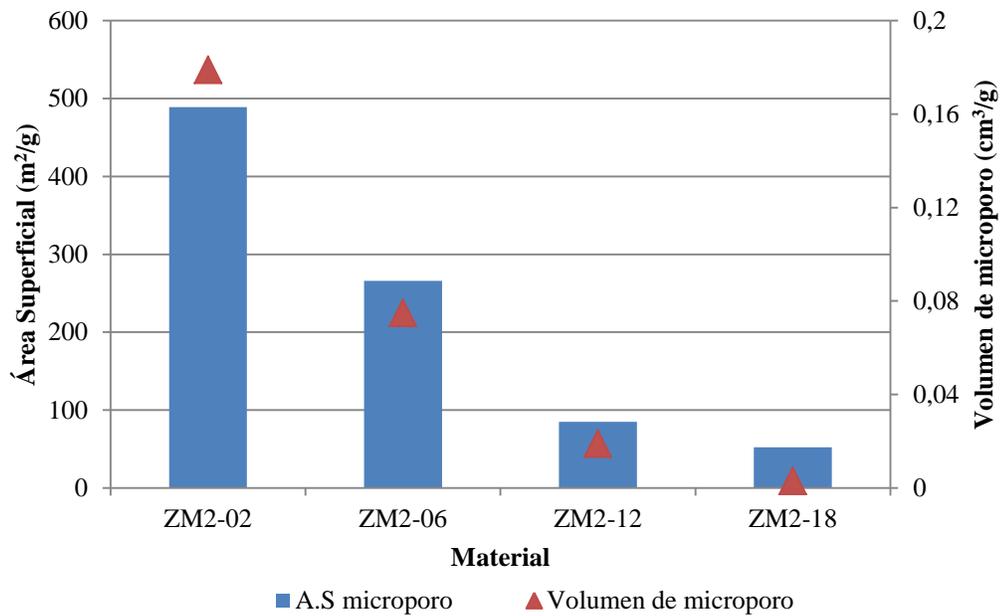


Figura 50. Valores de área Superficial y volumen de microporo en función de la concentración de NaOH de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

En la figura 51 se muestra un gráfico del diámetro de poro promedio relacionado con los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta.

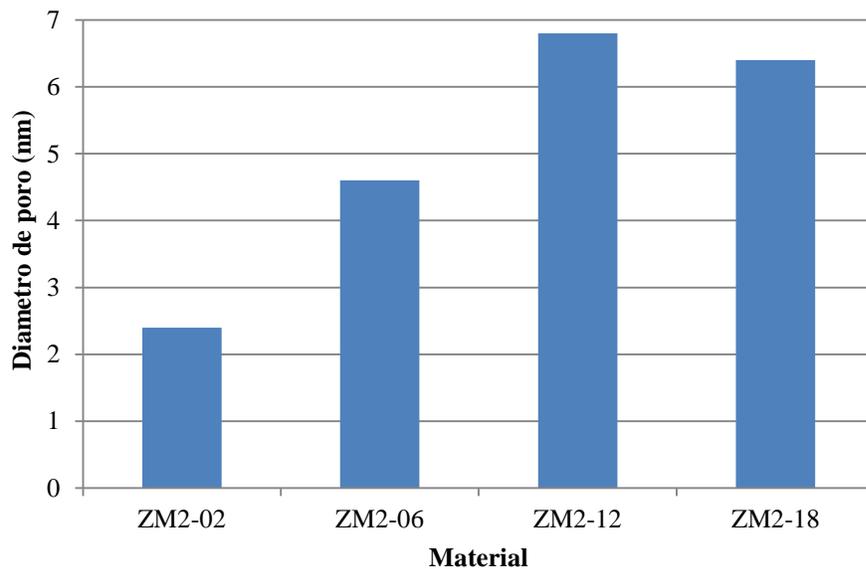


Figura 51. Valores del diámetro de poro en función de la concentración de NaOH para los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

El comportamiento de los datos describe una tendencia al incremento del diámetro de poro promedio proporcional a la concentración del hidróxido de sodio empleada. Esto se explica por el hecho de la aparición de la fase mesoporosa conforme se disuelve el material zeolítico. El diámetro de poro promedio de los materiales está en un intervalo desde 2 hasta 7 nm. Dichos valores clasifican a estos materiales como mesoporosos.

Tomando en cuenta el comportamiento observado de la isoterma del material ZM2-06, se realizó el análisis por fisisorción de N_2 de una mezcla mecánica (denotada como MM) con una proporción 1:1 de la zeolita beta en forma ácida con un tiempo de 20 horas de cristalización y del material *MCM-41*, sintetizado en el Laboratorio de Cinética y Catálisis [129]. En la figura 52 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 de los materiales ZM2-06 y MM. La mezcla mecánica presenta una isoterma de adsorción de N_2 característica tipo IV, la cual se ajusta al material *MCM-41*. Esta isoterma indica una estrecha uniformidad de poros.

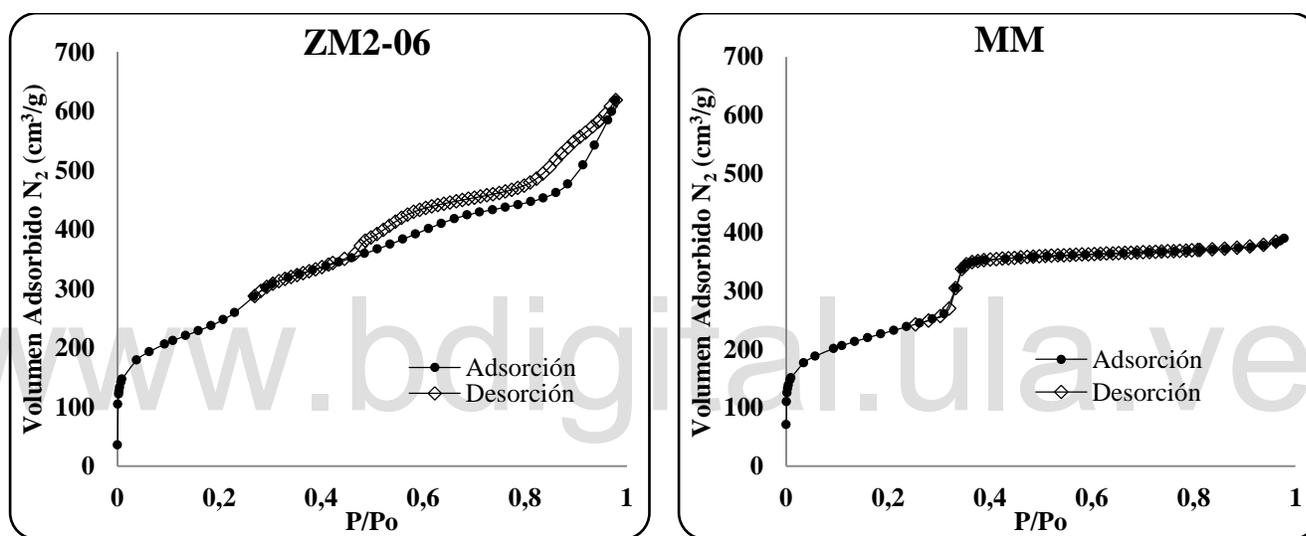


Figura 52. Isotermas de adsorción de N_2 del material ZM2-06 y de la mezcla mecánica de ZB-20 en forma ácida y de material *MCM-41*, en iguales proporciones.

En la tabla 23 se observan los valores de área superficial específica similares para ambos materiales.



Tabla 23. Valores de área superficial, volumen y tamaño de poro obtenido de las isothermas de adsorción de N₂ de los materiales ZM2-06 y MM.

Material	Área (m ² /g)				Volumen (cm ³ /g)		Tamaño de poro (nm)
	A.S* (punto único)	A.S* (BET)	A.S* microporo	A.S* externa	Poro (punto único)	Microporo	Diámetro de poro (BET)
ZM2-06	814	826	266	559	0,957	0,075	4,6
MM**	794	803	327	476	0,602	0,104	2,9

* Área superficial Específica. ** Mezcla mecánica en iguales proporciones del material ZB-20 en forma ácida y el material mesoporoso *MCM-41*.

Los parámetros texturales relacionados con el volumen de poro y el diámetro de poro promedio indican que el material ZM2-06 presenta mayores valores. Además, los parámetros texturales de microporo (área superficial y volumen) son menores en ZM2-06. Se observa una diferencia en las isothermas obtenidas, tanto para la mezcla mecánica como para el material sintetizado y modificado ZM2-06. La diferencia pudiese sugerir que el material ZM2-06, está constituido de un material mesoporoso (*MCM-41*) con soporte en una red microporosa (zeolita *BEA*).

www.bdigital.ula.ve

5.5. Determinación de la acidez por el método *Kjeldahl*

5.5.1. Determinación de la acidez de los materiales

Se valoraron tres alícuotas (10 mL) de la solución de H_3BO_3 sobre la cual se atrapó el amoniaco proveniente de la descomposición del amonio como contraion de la zeolita amoniaca, con la solución de ácido clorhídrico estandarizada ($0,00692 \pm 0,00006$) M. La acidez se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\text{mmol}_{NH_3} = \text{mmol}_{NH_4^+} = \text{mmol}_{H_2BO_3^-} = \text{mmol}_{H^+} = M_{HCl}V_{HCl} = (0,00692 \text{ M})(V_{HCl})$$

Donde V_{HCl} es el volumen de la solución de ácido clorhídrico (en mililitros) usada para la detección del punto final. Se usó rojo de metilo como indicador ácido-base. Con el valor obtenido, se aplicó el factor de dilución ($50 \text{ mL}/10 \text{ mL} = 5$). Posteriormente, se realizó el cociente entre los milimoles obtenidos y la masa del material de partida (en gramos) que se tomó para llevar a cabo el proceso de calcinación en flujo de N_2 . Esto dio como resultado la acidez asociada a cada material en unidades mmol de H^+ /g de sólido.

5.5.1.1. Síntesis de la zeolita beta

En la tabla 24 se muestran los resultados de la acidez para los materiales obtenidos en función de la variación del tiempo de cristalización para la zeolita beta desde 4 hasta 96 horas.

Tabla 24. Valores de acidez de los materiales obtenidos de la cristalización del gel de síntesis de la zeolita beta desde 4 hasta 96 horas.

Material	Acidez (mmol H^+ /g)
ZB-4	(2,386 \pm 0,006)
ZB-8	(1,132 \pm 0,002)
ZB-12	(1,172 \pm 0,003)
ZB-20	(0,946 \pm 0,005)
ZB-28	(1,256 \pm 0,009)
ZB-96	(0,664 \pm 0,002)

Los resultados tabulados muestran que el material ZB-4, que es amorfo, presentó la mayor acidez. Por su parte, los materiales cristalizados entre 8 y 28 horas muestran una acidez en un intervalo desde 0,950 hasta 1,250 mmol H^+ /g de sólido. Venkatesha y colaboradores [136] reportan la acidez total para la zeolita beta, con una relación de Si/Al igual a 25, determinada por Desorción de amoniaco a Temperatura Programada (TPD- NH_3). El valor es 1,11 mmol H^+ /g. Dicho valor concuerda con los resultados obtenidos por el método de *Kjeldahl* propuesto en los materiales que presentan zeolita beta. En la figura 53 se muestra un gráfico que representa la acidez de los materiales en función del tiempo de cristalización de la zeolita beta.

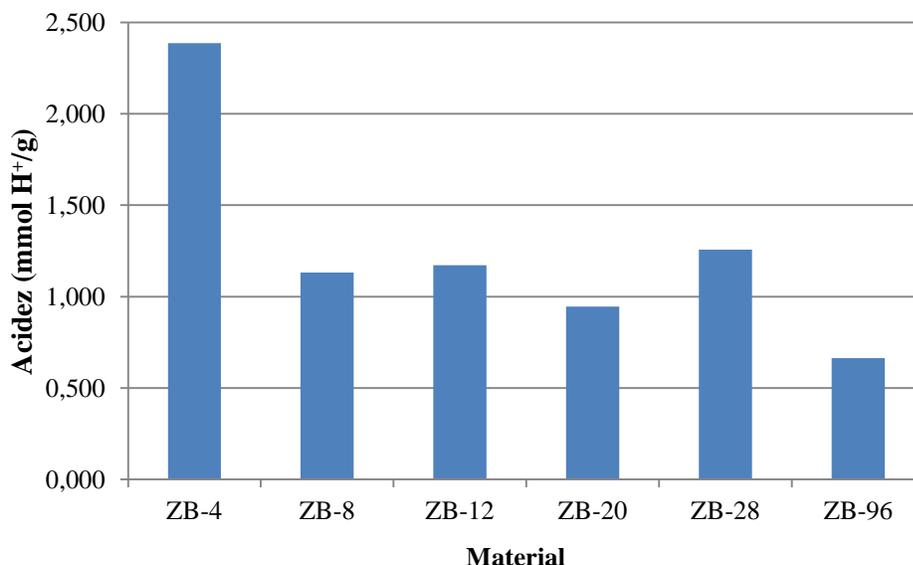


Figura 53. Medidas de acidez en función del tiempo de cristalización de los materiales zeolíticos.

En la figura 53 se observa que la acidez disminuye conforme aumenta el tiempo de cristalización. Para el material ZB-96 se puede inferir que la presencia de una cantidad importante de la zeolita *MFI*, como la obtenida a 96 horas de reacción, influye en la disminución de la acidez del material. Morgado y colaboradores [143] reportan la acidez de la zeolita *MFI* con diversas relaciones de Si/Al. Los valores son 0,554 mmol H⁺/g (Si/Al=15), 0,366 mmol H⁺/g (Si/Al=25) y 0,311 mmol H⁺/g (Si/Al=40). Dichos valores pueden fortalecer la interpretación del comportamiento dado por la disminución de la acidez del material ZB-96.

Por otro lado, la disminución de la acidez pudiera ser explicada debido al aumento en el tamaño de los cristalitas, lo cual puede implicar una posible restricción en la eficiente difusión del ion amonio (NH₄⁺) como contraion en el intercambio iónico. Aunado a ello, el tiempo de cristalización pudiera tener un efecto sobre la relación Si/Al por la incorporación del Al en el entramado zeolítico de la otra fase generada, la zeolita *MFI*. Así mismo, el tiempo de contacto del material zeolítico con la solución básica en el tratamiento sintético conlleva a la extracción del Al por disolución de la zeolita que no se deposita o recristaliza nuevamente en el material sintetizado [97].

5.5.1.2. Método 1: Síntesis directa con el precursor de la zeolita

En la tabla 25 se muestran los resultados tabulados de la acidez de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico. Se observa que los materiales obtenidos por este método presentan valores de acidez ligeramente inferiores a los encontrados para los materiales obtenidos por el tratamiento hidrotérmal en un solo paso del gel de la zeolita beta.

Tabla 25. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico.

Material	Acidez (mmol H ⁺ /g)
ZM1-25-20	(0,708±0,006)
ZM1-25-48	(0,703±0,008)
ZM1-18-20	(0,79±0,02)
ZM1-18-48	(1,28±0,02)
ZM1-12-20	(0,871±0,003)
ZM1-12-48	(1,026±0,003)

En la figura 54 se muestra un gráfico que representa la acidez obtenida para los diferentes materiales sintetizados por el método del precursor zeolítico. Se observan las variaciones que dependen de la relación molar CTAMBr/SiO₂ empleada y el tiempo del segundo tratamiento hidrotermal.

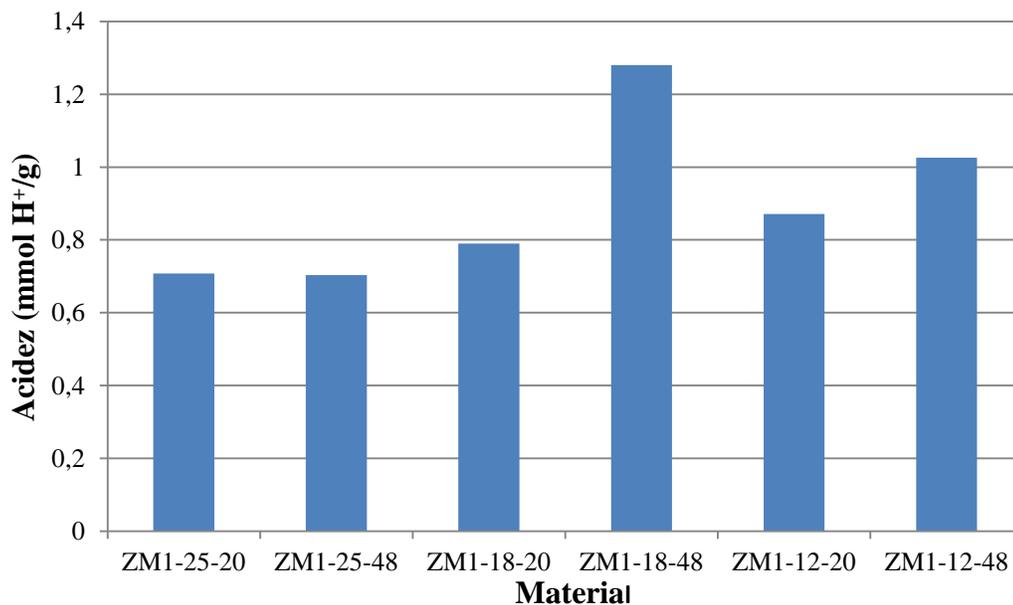


Figura 54. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor zeolítico.

Se observa que los materiales en los que se empleó una relación molar de CTAMBr/SiO₂ igual 0,25 presentaron los valores más bajos de acidez. Esto puede estar relacionado con la presencia de una fase mesoporosa en estos materiales. Por otro lado, se indica que los materiales con un tiempo hidrotermal secundario de 48 horas muestran mayor acidez con respecto a los de 20 horas. Esto puede estar relacionado con una mayor cristalinidad en estos materiales, tal como se muestra en la figura 32.

5.5.1.3. Método 2: Recristalización de la zeolita beta

En la tabla 26 se muestran los resultados de acidez de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

Tabla 26. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta.

Material	Acidez (mmol H ⁺ /g)
ZB-20	(0,946±0,005)
ZM2-02	(1,42±0,05)
ZM2-06	(0,91±0,02)
ZM2-12	(0,79±0,03)
ZM2-18	(0,95±0,01)

En la figura 55 se muestra un gráfico que relaciona la acidez en función de la concentración de hidróxido de sodio empleada para el tratamiento sintético de los materiales obtenidos por la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

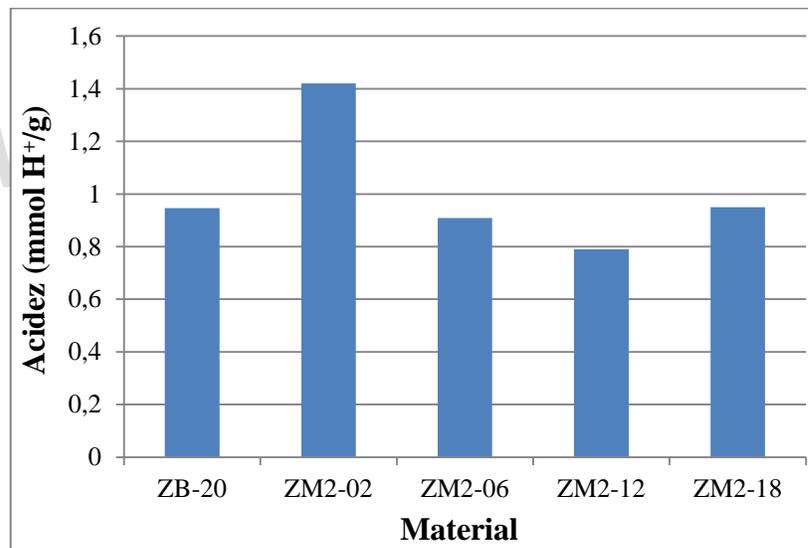


Figura 55. Valores de acidez de los materiales obtenidos por el método de la recristalización de la zeolita beta en medio básico.

Se observa una tendencia que muestra la disminución de la acidez de los materiales en función del aumento de la concentración de hidróxido de sodio. La disminución de la acidez puede estar asociada con la presencia de fases microporosas en proporciones más bajas en los materiales ZM2-06, ZM2-12 y ZM2-18 con respecto al material ZM2-02, tal como se muestra en el patrón de difracción de esta serie de materiales de la figura 33. Por otro lado, se observa un aumento de la acidez en el material ZM2-02 con respecto al de partida (ZB-20) de acuerdo al tratamiento básico e hidrotermal realizado.



Capítulo 6. Conclusiones y Recomendaciones

6.1. Conclusiones

- * Se preparó la zeolita beta (*BEA*) por síntesis hidrotérmica con un tiempo óptimo de cristalización de 20 horas. Con tiempos de cristalización igual o superiores a 28 horas se encuentra que la zeolita *MFI* compete con la zeolita beta como un producto de reacción adicional. El análisis cristalográfico computacional arrojó el indexado de dos fases para la zeolita *BEA* con celda tetragonal para una y monoclinica para la otra.
- * La difracción de rayos X en polvo permitió la identificación de fases microporosas (zeolitas *BEA*, *MFI*, *GIS* y *ANA*). Por otro lado, se logró identificar mediante DRX a ángulos bajos una fase ordenada con picos característicos asociados al material *MCM-41*.
- * Se logró identificar mediante espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF), un conjunto de vibraciones de tensión y deformación de los enlaces T-O-T presentes en los materiales zeolíticos y sílices mesoestructuradas. La técnica permite discernir entre un material zeolítico de aquel contenido de átomos T sin estructura regular o periódica (sílice alúmina amorfa)
- * Se logró determinar las características texturales de las series de materiales sintetizados en este trabajo. Los valores de área superficial y volumen de poro mostraron concordancia con los reportes en la literatura para los materiales zeolíticos y afines.
- * Se logró determinar la acidez de los materiales modificados implementando el análisis de *Kjeldahl* encontrándose similitud con valores reportados. Los materiales zeolíticos presentaron mayor acidez (0,950-1,450 mmol H⁺/g) que aquellos que presentan las fases microporosa y mesoporosa (0,700-0,950 mmol H⁺/g).
- * Los materiales obtenidos por el método de la síntesis directa con el precursor de la zeolita presentaron una fase asociada con la zeolita beta (*BEA*). Se propone que los materiales ZM1-25-20 y ZM1-25-48, obtenidos por dicho método, pueden presentar una fase mesoporosa en baja proporción con respecto a la fase microporosa (zeolita beta).
- * El material ZM2-06, obtenido por el método de la recristalización de la zeolita, está compuesto de una fase microporosa (zeolita *BEA*) y una fase mesoporosa (*MCM-41*), las propiedades texturales de este material son diferentes a las obtenidas para materiales convencionales.



6.2. Recomendaciones

- * Realizar a todos los sólidos sintetizados el Análisis Químico Elemental por medio de cualquier técnica analítica como Absorción Atómica (AA), Emisión Atómica (EA), Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (*ICP*), Fluorescencia de Rayos X, Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos X (*EDX*). Dicho análisis permitirá conocer la composición química y la relación de Si/Al en cada material.
- * Aplicar metodologías para remover el Agente Director de Estructura (*ADE*), tanto de la fase microporosa y mesoporosa, que permitan su recuperación como el método de extracción con solvente o fluidos supercríticos.
- * Aumentar el tiempo de contacto en el proceso de intercambio iónico.
- * Realizar mezclas mecánicas de zeolita *BEA* y el material *MCM-41* en diferentes proporciones con la finalidad de establecer posibles comportamientos texturales y además, evaluar cristalográficamente este comportamiento.
- * Realizar Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (*TPD-NH₃*) a los materiales en forma ácida con el objeto de comparar los resultados de acidez obtenidos por el método *Kjeldahl*.
- * Analizar los materiales por Microscopía Electrónica de Transmisión (*MET*) y Difracción de Electrones a fin de verificar la presencia de la zeolita en la pared del mesoporo.

www.bdigital.ula.ve



Glosario

Agente Director de Estructura (ADE): Es cualquier especie química que, durante la síntesis de un material, contribuye a la formación y estabilidad de una estructura potencialmente porosa por un efecto de plantilla.

Cristalización: Es aquel proceso químico en el cual, ya sea a partir de un gas, un líquido o una disolución, los iones, átomos o moléculas se asocian por interacciones eléctricas para formar una red cristalina.

Material: Es una sustancia (elemento o, más comúnmente, un compuesto químico con una distribución atómica definida) que presenta alguna propiedad útil, sea mecánica, eléctrica, óptica, térmica o magnética.

Material Compuesto: Es un material formado por dos o más sustancias que presentan diferentes propiedades físicas y/o químicas y que, al combinarlas, producen un material con características diferentes de los componentes individuales.

Material *MCM-41*: Es una estructura tipo óxido de silicio que forma poros hexagonales unidireccionales y están dispuestos en una estructura tipo panal. Los poros son uniformes lo cual genera distribuciones estrechas del tamaño de los poros. Las paredes de los poros presentan un espesor entre 1,0 y 1,5 nm. El material presenta un área superficial de hasta 1200 m²/g y un volumen de poro que puede alcanzar 1 cm³/g.

Material mesoporoso: Es cualquier material, cuyos poros tienen un diámetro en el rango de 2 hasta 50 nm.

Material microporoso: Es cualquier material, cuyos poros tienen un diámetro inferior a 2 nm.

Material micro/mesoporoso: Es un material compuesto constituido por múltiples niveles de porosidad (microporos y mesoporos) conectados adecuadamente.

Material poroso: Es cualquier material que contiene cavidades, canales o intersticios más profundos que anchos.

Método sintético con precursores zeolíticos: Es cualquier estrategia sintética que utiliza especies precursoras de zeolitas (semillas o partículas nano-zeolíticas) como unidades de construcción para auto-organizarse en matrices mesoporosas en presencia de un agente director de estructura.

Método sintético por recristalización de la zeolita: Es una ruta de síntesis que involucra la disolución parcial o completa en medios alcalinos de cristales de zeolita y que, cuyas especies disueltas interactúan con algún agente director de estructura para la formación de una fase mesoporosa sobre la cual se recristalizan o se depositan nuevamente.

Síntesis hidrotermal de zeolitas (*Zeolitización*): Es una reacción que se lleva a cabo bajo condiciones de alta temperatura (>80°C) y alta presión (>1 atm) en un sistema cerrado; en el cual están presentes compuestos que proveen al medio de reacción, especies de silicio, aluminio y cationes metálicos alcalinos y/o alcalinotérreos. En muchos casos, está presente una molécula (comúnmente orgánica) que se conoce como agente director de estructura.



Zeolita: Es cualquier aluminosilicato con una estructura cristalina definida que puede ser descrita en base a tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$), los cuales están unidos por un átomo de oxígeno que se ubican en los vértices de los tetraedros, cuya conexión forma una estructura tridimensional con una geometría particular que está conformada por canales y cavidades.

Zeolita beta (*BEA*): Es una zeolita sintética con contenido alto de silicio ($Si/Al=5-100$) conformada por un sistema de tres canales, los cuales están interconectados por poros de 12 átomos de oxígeno clasificándose como una zeolita de poro grande.

www.bdigital.ula.ve



Apéndices

Apéndice A. Determinación de la cristalinidad relativa

El cálculo de la cristalinidad relativa, asociado con los materiales sintetizados (**sección 4.2.1**) variando el tiempo de cristalización del gel de síntesis con la composición molar 0,0036NaCl; 0,0019KCl; 0,024TEAOH; 0,047SiO₂; 0,0009Al₂(SO₄)₃; 0,33H₂O, se realizó determinando el área debajo de la curva (adc) de cada pico de difracción del difractograma registrado y dividiendo por la sumatoria de todas las áreas debajo de las curvas de todos los picos de difracción ($\sum adc$). El cociente obtenido se multiplica por 100%. La expresión empleada se muestra a continuación:

$$\% \text{ Cristalinidad Relativa} = \frac{(adc)_i}{\sum_{i=1}^n (adc)_i} * 100 \%$$

El cálculo de la cristalinidad relativa se realizó para ambos sistemas cristalinos propuestos, el tetragonal y el monoclinico. El sistema tetragonal con un conjunto de 9 líneas de difracción y en el monoclinico se empleó el área debajo de la curva de 7 picos de difracción.

Apéndice B. Determinación de la acidez de los materiales por el método de *Kjeldahl*

- Preparación de soluciones

Preparación de la solución de biftalato de potasio (KHP)

Se disolvió 0,2584 g de biftalato de potasio en 250 mL de agua destilada (0,00506 M).

Preparación de la solución de hidróxido de sodio (NaOH)

Se disolvió 0,2314 g de NaOH en 100 mL de agua destilada (concentración nominal 0,05785 M)

De la solución anteriormente preparada, se tomó una alícuota de 10 mL y se diluyó a 100 mL con agua destilada. Se obtuvo una solución de NaOH con concentración nominal de 0,005785 M.

Preparación de la solución de ácido clorhídrico (HCl)

Se tomó 140 mL de una solución de HCl preparada (concentración nominal 0,05 M) y se diluyó a 1000 mL con agua destilada (concentración nominal de HCl 0,007 M).

- Estandarización de las soluciones

Estandarización de la solución de NaOH

Se valoró 10 mL de la solución de biftalato de potasio 0,00506 M con la solución de NaOH preparada. La experiencia se realizó por triplicado. Para la estandarización de la concentración de NaOH se aplicó la expresión:



$$M_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{KHP}} V_{\text{KHP}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{(0,00506 \text{ M})(0,01\text{L})}{V_{\text{NaOH}}(\text{L})}$$

Donde el $V_{\text{NaOH}}(\text{L})$ es el volumen de la solución de NaOH (en litros) usada para la detección del punto final. Se usó rojo de metilo como indicador ácido-base. En la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos de la estandarización de la solución de hidróxido de sodio.

Tabla 27. Puntos finales hallados para la estandarización de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una solución de biftalato de potasio (KHP) 0,00506 M.

Titulación	Volumen NaOH (mL)	Concentración NaOH (M)
1	13,40	0,003776119
2	13,25	0,003818868
3	13,15	0,003847909
(Promedio \pm S)		(0,00381 \pm 0,00004)

S = desviación estándar

Estandarización de la solución de HCl

Se valoró 10 mL de una solución de NaOH (0,00381 \pm 0,00004) M con la solución de HCl preparada (concentración nominal de 0,007 M). La experiencia se realizó por triplicado. Para la estandarización de la concentración de la solución de HCl se aplicó la expresión:

$$M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{(0,00381 \text{ M})(0,01\text{L})}{V_{\text{HCl}}(\text{L})}$$

Donde $V_{\text{HCl}}(\text{L})$ es el volumen de la solución de ácido clorhídrico (en litros) usada para la detección del punto final. Se usó rojo de metilo como indicador ácido-base. En la tabla 28 se muestran los resultados obtenidos de la estandarización de la solución de ácido clorhídrico.

Tabla 28. Puntos finales hallados para la estandarización de una solución de ácido clorhídrico (HCl) con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,00381 M.

Titulación	Volumen HCl (mL)	Concentración HCl (M)
1	5,55	0,006864865
2	5,45	0,006990826
3	5,50	0,006927273
(Promedio \pm S)		(0,00692 \pm 0,00006)

S = desviación estándar

Referencias Bibliográficas

- [1] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, W., Everett, D., Haynes, J., Unger, K. (1994), Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem*, 66 (8), 1739-1758.
- [2] Enterría González, M. (2013). *Materiales de carbono micro-mesoporosos obtenidos mediante nanomoldeo*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. España.
- [3] McCusker, L. (2005). IUPAC Nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to Non-zeolite microporous mineral phases. *Rev. miner. geo.* 57, 1-16.
- [4] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapur. John Wiley & Sons (Asia).
- [5] Chen, C., Li, H., Davis, M. (1993). Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of *MCM-41*. *Microporous Mater.* 2, 17-26.
- [6] Lu, Q., Gao, F., Komarmeni, S., Mallouk, T. (2004). Ordered *SBA-15* Nanorod Arrays Inside a Porous Alumina Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8650-8651.
- [7] Boissiere, C., Larbot, A., Kooyman, P., Prouzet, E. (2000). A New Synthesis of Mesoporous *MSU-X* Silica Controlled by a Two-Step Pathway. *Chem. Mater.* 12, 2902-2913.
- [8] Hernández, D. (2009). *Estudio de cristales y cuasicristales fotónicos basados en silicio macroporoso*. Proyecto Final de Carrera. Universidad Politécnica de Cataluña. España.
- [9] Bruno, M., Cotella, N., Miras, M., Barbero, C. (2004). Síntesis y Caracterización de Carbones Vítreos Macroporosos. En congreso binacional. Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales de Chile y las Jornadas Argentinas de Materiales. Coquimbo, Chile.
- [10] Čejka, J., Mintova, S. (2007). Perspectives of Micro/Mesoporous Composites in Catalysis, *Catalysis Rev.* 49 (4), 457-509.
- [11] Jacobsen, C., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I., Carlsoon, A. (2000). Mesoporous zeolite single crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7116-7177.
- [12] Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Beck, J. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712.
- [13] Maschmeyer, T. (1998). Derivatized mesoporous solids. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3, 71-78.
- [14] Bekkum, H., Flanigen, E., Jacobs, P., Jansen, J. (2001). *Introduction to zeolite science and practice*. (2da edición). Holanda. ELSEVIER.
- [15] Auerbach, S., Carrado, K., Dutta, P. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. (1^{ra} edición). EUA. Marcel Dekker Inc.
- [16] Gianneto, G., Montes, A., Rodríguez, G. (2000). *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. (2^{da} edición). Venezuela. Innovación tecnológica.
- [17] Yoshikawa, M., Wagner, P., Lovallo, M., Davis, M. (1998). Synthesis, Characterization, and Structure Solution of *CIT-5*, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve. *J. Phys. Chem. B.* 102, 7139-7147.
- [18] Wessels, T., Baerlocher, C., McCusker, L., Creyghthon, E. (1999). An Ordered Form of the Extra-Large-Pore Zeolite *UTD-1*: Synthesis and Structure Analysis from Powder Diffraction Data. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 6242-6247.
- [19] Baerlocher, C., McCusker, L., Jahn, E., Bulow, M. (1991). The triple helix inside the large-pore aluminophosphate molecular sieve *VPI-5*. *Zeolites.* 11, 308-313.
- [20] Estermann, M., Baerlocher, C., McCusker, L., Kessler, H. (1991). A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening. *Nature.* 352, 320-323.
- [21] McCusker, L., Baerlocher, C., Yoshikawa, M., Davis, M. (1996). Synthesis optimization and structure analysis of the zincosilicate molecular sieve *VPI-9*. *Microporous Mater.* 6, 295-309.
- [22] Rohrig, C., Gies, H. (1995). A New Zincosilicate Zeolite with Nine-Ring Channels. *Angew. Chem. Int. Ed.* 34(1), 63-65.
- [23] Rohrig, C., Gies, H., Marler, B. (1994). Rietveld refinement of the crystal structure of the synthetic porous zincosilicate *VPI-7*. *Zeolites.* 14, 498-503.
- [24] Baerlocher, Ch., McCusker, L., Olson, D. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*. (6^{ta} edición). ELSEVIER.
- [25] Flanigen, E., Bennett, J., Grose, R., Cohen, J., Patton, R., Kirchner, R. (1978). Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature.* 271(9), 512-516.
- [26] Yu, J. (2007). Synthesis of Zeolites. EN. *Introduction to zeolite science and practice*. (3^{ra} edición, pág 39-61). Amsterdam, Holanda: ELSEVIER.
- [27] Cornils, B., Herrmann, W., Huey, C., Zanthoff, H.W. (2013). *Catalysis from A to Z*. (4^{ta} edición). Singapur. Wiley.
- [28] Sano, T., Lu, B., Tsuda, T., Teranishi, T. (2004). Effect of Aluminum Source on Hydrothermal Synthesis of High-Silica Mordenite in Fluoride Medium, and It's Thermal Stability. *Chem. Mater.* 16(2), 286-291.
- [29] Kacirek, H., Lechert, H. (1976). Rates of crystallization and a model for the growth of sodium-Y zeolites. *J. Phys. Chem.* 80(12), 1291-1296.
- [30] Ciric, J. (1968). Kinetics of zeolite A crystallization. *J. Colloid Interface Sci.* 28(2), 315-324.
- [31] Niethammer, B. (2008). Effective Theories for Ostwald Ripening. Recuperado el 26 de mayo de 2017 en el sitio web:

- [32] Davis, M., Lobo, R. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem. Mater.* 4(4), 756-768.
- [33] Breck, D. (1964). Crystalline molecular sieves. *J. Chem. Educ.*, 41(12), 678.
- [34] Breck, D. (1974). Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York.
- [35] Kerr, G. (1966). Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of Zeolite A. *J. Phys. Chem.* 70(4), 1047-1050.
- [36] Ciric, J. (1968). Kinetics of zeolite A crystallization. *J. Colloid Interface Sci.* 28(2), 315-324.
- [37] Zhdanov, S. (1974). Some problems of zeolite crystallization. *Adv. Chem. Ser.* 101, 20-43.
- [38] Takako, N., Takuji, I., Abe, C., Takaki, H. (2012). Solvothermal Synthesis of LIT-type Zeolite. *Cryst. Growth Des.* 12(4), 1752-1761.
- [39] Parnham, E., Russel, M. (2007). Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids. *Acc. Chem. Res.* 40 (10), 1005–1013.
- [40] Benoit, L., Lioubov, K. (2004). Synthesis of ZSM-5 zeolite in fluoride media: an innovative approach to tailor both crystal size and acidity. *Microporous Mesoporous Mater.* 74, 171–178.
- [41] Cambor, M., Corma, A., Valencia, S. (1998). Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta. *J. Mater. Chem.* 8, 2137-2145.
- [42] Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Hojo J. (2005). Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel.* 84(12-13), 1482-1486.
- [43] Sung, K., Chang, J., Hwang, J., Kim, J. (2004). Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* 68, 77–82.
- [44] Lee, S., Shantz, S. (2005). Zeolite Growth in Nonionic Microemulsions: Synthesis of Hierarchically Structured Zeolite Particles. *Chem. Mater.* 17(2), 409–417.
- [45] Rao, P., Matsukata, M. (1996). Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA. *Chem. Commun.* 12, 1441-1442.
- [46] Akporiaye, D., Dahl, I., Karlsson, A., Wendelbo, R. (1998). Combinatorial Approach to the Hydrothermal Synthesis of Zeolites. *Angew. Chem.* 37 (5), 609-611.
- [47] Petranovskii, V., Hernandez, M. (2014) Zeolita-una roca útil. *RD-ICUAP*.
- [48] Mumpton, F. (1999) La rocamagica: uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96, 3463-3470.
- [49] Ozin, G., Kuperman, A., Stein, A. (1989) Advanced Zeolite Materials Science. *Adv Mater.* 3, 69-86.
- [50] Barrer, R. (1991). Zeolites as membranes: The role of the gas-crystal interface, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, 257-273
- [51] Ribeiro, F., Rodriguez, A., Rollman, D., Naccache, C. (1984). *Zeolites: Science and technology*. NATO ASI series, series E: Applied Sciences, No 80. NATO Scientific Affairs Division. Holanda.
- [52] Satterfield, C. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. (2^{da} edición). EUA. Mc Graw-Hill.
- [53] Moliner, M. (2012). Direct synthesis of functional zeolitic materials, *Review article. International Scholarly Research Network, Review article.* Article ID 789525, 24 pages.
- [54] Luo, J., Bhaskar, V., Yeh, Y., Gorte, R. (2014). *n*-Hexane cracking at high pressures on H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR, and USY for endothermic reforming. *Appl. Catal. A.* 478, 228-233.
- [55] Zissis, D., Murat, G., Ma, Y. (1996). High-Temperature, High-Pressure *in Situ* Reaction Monitoring of Heterogeneous Catalytic Processes under Supercritical Conditions by CIR-FTIR. *J. Catal.* 159 (1), 204-211.
- [56] Murat, S., Zissis, D., Ma, Yi., Moser, W., An *in Situ* CIR-FTIR Study of *n*-Heptane Cracking over a Commercial Y-Type Zeolite under Subcritical and Supercritical Conditions. *J. Catal.* 162 (2), 320-326.
- [57] Corma, A., Martínez, J., Valencia, S., Lacombe, S., (2002). IM-5: A Highly Thermal and Hydrothermal Shape-Selective Cracking Zeolite. *J. Catal.* 206, 125–133.
- [58] Hamaguchi, K., Hattori, H. (1997). Preparation of mesoporous silica-alumina derived from fsm-16 and its catalytic activity for cumene cracking. *React. Kinet. Catal. Lett.* 61(1), 13-19.
- [59] Jong, K., Friedrich, H., Bulut, M., Kenmogne, R., Fajula, F. (2010). Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts. *Angew. Chem.* 122(52), 10272-10276.
- [60] Denayer, J., Baron, G., Jacobs, P. (1997). Hydrocracking of *n*-Alkane Mixtures on Pt/H–Y Zeolite: Chain Length Dependence of the Adsorption and the Kinetic Constants. *Ind. Eng. Chem. Re.*, 36 (8), 3242–3247.
- [61] Asensi, M., Corma, A., Martínez, A. (1996). Skeletal Isomerization of 1-Butene on MCM-22 Zeolite Catalyst. *J. Catal.* 2, 561-569.
- [62] Thibault, F., Vimont, A., Fernandez, C., Gilson, J. (2000). 2D correlation IR spectroscopy of xylene isomerisation on H-MFI zeolite. *Chem. Commun.* 12, 1003-1004.
- [63] Fujimoto, K., Maeda, K., Aimoto, K. (1992). Hydroisomerization of *n*-pentane over hybrid catalysts containing a supported hydrogenation catalyst. *Appl. Catal. A.* 2, 81-86.
- [64] Aguayo, A., Gayubo, Ana., Vivanco, R. (2005). Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins, *Appl. Catal. A.* 283 (1-2), 197-207.

- [65] Corma, A., Martínez, V., Schoneveld, E. (2000). Alkylation of benzene with short-chain Olefins over MCM-22 zeolite: Catalytic behaviour and kinetic mechanism. *J. Catal.* 192, 163-173.
- [66] Trombetta, M., Gutierrez, A., Ramirez, J., Busca, G. (2000). An FT-IR study of the reactivity of hydrocarbons on the acid sites of H-ZSM-5 zeolite. *Appl Catal. A.* 198 (1-2), 81-93.
- [67] Arsenova, N., bludau, H., Haag, W., Karge, H. (1998). In situ IR spectroscopic study of the adsorption behaviour of ethylbenzene and diethylbenzenes related to ethylbenzene disproportionation over HY zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 23,1-10.
- [68] Geobaldo, F., Spoto, G., Bordiga, S., Lamberti, G., Zecchina, A. (1997). Propene oligomerization on H-mordenite: Hydrogen-bonding interaction, chain initiation, propagation and hydrogen transfer studied by temperature-programmed FTIR and UV-VIS spectroscopies. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 1243-1249.
- [69] Bordiga, S., Ricchiardi, G., Spoto, G., Areat, C. (1993). Acetylene, methylacetylene and ethylacetylene polymerization on H-ZSM5: A spectroscopic study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89, 1843-1855.
- [70] Voskoboinikov, T., Coq, V., Fajula, F., Couturier, J. (1998). An in situ diffuse reflectance FT-IR study of the cyclodimerization of 1,3-butadiene over Cu-exchanged zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 24, 89-99.
- [71] Wadlinger, R., Kerr, G., Rosinsky, E. (1967). *Catalytic Composition of a crystalline zeolite. N° 3,308,069.* EUA: United states patent office.
- [72] Higgins, J., R., Schlenker, J., Kerr, G. (1988). The framework topology of zeolite beta. *Zeolites*, 18, 446-452.
- [73] Newsam, J., Treacy, M., Koetsier, W., De Gruyter, C. (1988). Structural Characterization of Zeolite Beta. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 420, 375-405.
- [74] Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 125, 170-223.
- [75] Chiola, V., Ritsko, J., Vanderpool, C. (1971). *Process for producing low-bulk density silica. N° 3,556,725.* Estados Unidos de América: United states patent office.
- [76] Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C. (1990). The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63(4), 971-975.
- [77] Collart, O., Cool, P., Van Der Voort, P., Van Tendeloo, G. (2004). Aluminum Incorporation into MCM-48 toward the Creation of Brønsted Acidity. *J. Phys. Chem. B.* 108, 13905-13912.
- [78] Sjöblom, J., Feldman, e., Stocker, M. (1999). Dielectric properties and Fourier transform IR analysis of MCM-48, Al-MCM-48 and Ti-MCM-48 mesoporous materials. *Colloid. Polym. Sci.* 278: 517-523.
- [79] Torbjørn, V., Istad, G., Stocker, M., Sjöblom, J. (2007). Synthesis of comparable Co-MCM-48 and Co-MCM-41 materials containing high cobalt contents. *Microporous Mesoporous Mater.* 104, 10-17.
- [80] Rodriguez, E., Jimenez, A., Maireles, P., Storaro, L. (2003). Textural and structural properties and surface acidity characterization of mesoporous silica-zirconia molecular sieves. *J. Solid State Chem.* 175, 159-169.
- [81] Liu, S., Cool, P., Lu, L., Jiang, M. (2005). Influence of the initial iron concentration on the iron-loading in MCM-41 and thermal decomposition of the supported iron complexes. *Microporous Mesoporous Mater.* 79, 299-305.
- [82] Cai, Q., Lin, W., Xiao, F., Pang, W., Chen, X., Zou, B. (1999). The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Micro. Mesoporous Mater.* 32, 1-15.
- [83] Corma, A., Kan, Q., Navarro, M., Rey, F. (1997). Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameters without Addition of Auxiliary Organics. *Chem. Mater.* 9, 2123-2126.
- [84] Sayari, A., Yang, Y. (1999). Expanding the Pore Size of MCM-41 Silicas: Use of Amines as Expanders in Direct Synthesis and Postsynthesis Procedures. *J. Phys. Chem.* 103, 3651-3658.
- [85] Salager, J. (2002). Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. Cuaderno FIRP S122-N. Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Recuperado el 11 de diciembre de 2016 del sitio web: <http://www.firp.ula.ve/site/es/cuadernos-firp-gratuitos>
- [86] Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J., Schlenker, J. (1992). A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
- [87] Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R., Stucky, G., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., Chmelka, B. (1993). Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science.* 261, 1299-1303.
- [88] Huo, Q., Margolese, D., Ciesla, U., Demuth, D., Feng, P., Gier, T., Sieger, P., Firouzi, A., Chmelka, B., Schuth, F., Stucky, G. (1994). Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into nanocomposite biphasic Arrays. *Chem. Mater.* 6, 1176-1191.
- [89] Huo, Q., Margolese, D., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P., Schuth, F., Stucky, G. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature.* 368, 317-321.
- [90] Chen, C., Li, H., Burkett, S., Davis, M. (1993). Studies on mesoporous materials. II. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials.* 2, 27-34.
- [91] Inagaki, S., Fukushima, Y., Kurodab, K. (1993). Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 680-682.

- [92] Attard, G., Glyde, J., Goltner, C. (1995). Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*. 378, 366-368.
- [93] Göltner, C., Henke, S., Weissenberger, M., Antonietti, M. (1998). Mesoporous Silica from Lyotropic Liquid Crystal Polymer Templates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (5), 613-616.
- [94] Leite, F., Bueno, C., Da Róz A., Ziemath, E., Oliveira, O. (2012). Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *Int. J. Mol. Sci.* 13, 12773-12856.
- [95] López, C., Sazo, V., Urbina, C., García, M. (2009). Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión. *Avances en Química*. 4 (3), 113-125.
- [96] Ivanova, I., Knyazeva, E. (2013). Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. *RSC: Chemical Society Review*. 42, 3671-3688.
- [97] Vu, X., Armbruster, U., Martin, A. (2016). Micro/Mesoporous Zeolitic Composites: Recent Developments in Synthesis and Catalytic Applications. *Catalysts*. 6, 1-23.
- [98] Vernimmen, J., Meynen, V., Cool, P. (2012). Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2, 785-801.
- [99] Ivanova, I., Kasyanov, I., Maerle, A., Zaikovskii, V., (2014). Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 189, 163-172.
- [100] Kasyanov, I., Maerle, A., Ivanova, I., Zaikovskii, V. (2014). Towards understanding of the mechanism of stepwise zeolite recrystallization into micro/mesoporous materials. *J. Mater. Chem. A*. 2, 16978-16988.
- [101] Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Bordiga, S. (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catal. Today*. 34, 307-327.
- [102] Dinnebier, R., Billinge, S. (2008). Principles of Powder Diffraction. En (Dinnebier, R.). *Powder Diffraction: Theory and Practice*. (1^{ra} edición, 1-19). EUA: Springer.
- [103] Langfordy, J., Louer, D. (1996). Powder Diffraction. *Rep Prog Phys*. 59, 131-234.
- [104] Li, C., Wu, Z. (2003). Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies. EN. Handbook of zeolite science and technology. (1^{ra} edición). EUA. Marcel Dekker Inc.
- [105] Lowell, S., Shields, J., Thomas, M., Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. (4^{ta} edición). Holanda. Springer Science + Business media, LLC.
- [106] Brunauer, S., Deming, L., Deming, W., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732.
- [107] Sing, k., Everett, D., Haul, R., Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57(4), 603-619.
- [108] Kjeldahl, J. (1883). Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Korpen. *Anal. Chemie*. 22, 366-382.
- [109] Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2008). *Fundamentos de Química Analítica*. (8^{va} edición). EUA. Thomsom.
- [110] s.a. (2017). Método Kjeldahl. Recuperado el 26 de febrero de 2017 del sitio web: https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9todo_Kjeldahl
- [111] Verdini, R. (2016). Análisis del contenido de proteínas en los alimentos. Recuperado el 26 de febrero de 2017 del sitio web: http://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/124179/mod_resource/content/3/QA-2016-PROTEINAS-METODOS.pdf
- [112] Li, Q., Guo, W., Xiong, C., Huang, L. (2001). Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. *J. Mater. Chem.* 11, 1886-1890.
- [113] Bagshaw, S., Baxter, N., Yuntong, N., Brew, D. (2006). Highly ordered mesoporous MSU-S_{BEA}/zeolite Beta composite material. *J. Mater. Chem.* 16, 2235-2244.
- [114] Triantafyllidis, K., Lappas, A., Wang, H., Pinnavaia, T. (2007). Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 99, 132-139.
- [115] Ordonsky, V., Murzin, V., Zubavichus, Y., Ivanova, I. (2007). Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 101-110.
- [116] Sosa, E. (2011). *Síntesis y Caracterización de Aluminosilicatos Micro y Mesoporosos a partir de Caolín Venezolano*. Tesis de Post-Grado. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- [117] Javadian, H., Taghavi, M. (2014). Application of novel Polypyrrole/thiol-functionalized zeolite Beta/MCM-41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg²⁺ from aqueous solution and industrial wastewater: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 289, 487-494.
- [118] Pérez, J., Cambor, M. (2001). Zeolite beta (BEA). EN: *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. (2^{da} edición, 115-117). EUA. ELSEVIER.
- [119] Roisnel, T., Rodríguez, J. (2000). A windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 118-123.
- [120] Boultif, A., Louer, D. (2004). Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns-Variation of Parameters by Successive Dichotomy. *J. Appl. Cryst.* 37, 724-731.

- [121] Banco de datos SIEve+ 2016 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. Recuperado el 11-01-2016 del sitio web: <http://www.icdd.com/products/pdf4-supportsoft.htm>
- [122] Rao, P., Matsukata, M. (1996). Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA. *Chem. Commun.* 12, 1441-1442.
- [123] Xu, W., Dong, J., Li, J., Li, J., Wub, F. (1990). A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 10, 755-756.
- [124] De Wolff, P. (1968). A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing. *J. Appl. Cryst.* 1, 108-113.
- [125] Smith, G., Snyder, R. (1979). FN: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing. *J. Appl. Cryst.* 12, 60-65.
- [126] Liu, X. (2001). Infrared and Raman Spectroscopy. En: Chester, A., Derouane, E. *Zeolite Characterization and Catalysis*. (5^{ta} ed, 197-222). New York, EUA: Springer.
- [127] Shcherban, N., Barakov, R., Yaremov, Y., Solomakha, V., Gryn, S., Khaynakova, O., Ilyin, V. (2014). Template synthesis, structure, sorption properties and acidity of micro-mesoporous materials obtained from sol-precursor of zeolite BEA. *J Porous Mater.* 21 (3), 355-363.
- [128] Alfaro, S. Valenzuela, M. (2013). Cristalización de zeolita beta mediante conversión asistida por vapor: Influencia de los parámetros de síntesis. *Quim. Nova*, 36(7), 984-988.
- [129] Rodríguez, P. (2016). Valoración de la corriente C₅ (n-pentano) mediante Deshidrogenación Oxidativa/Síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos tipo *MCM-41* y *SBA-15* modificados con ácido tungstofosfórico. Tesis Doctoral. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.
- [130] Ward, J. (1976) Infrared studies of zeolite surfaces and surface reactions. En: Rabo, J. (ed) *Zeolite chemistry and catalysis*. ACS Monograph, American Chemical Society. 171, 118-284. Washington, EUA.
- [131] García, J. (s.f). *Fragmento de "Adsorción e intercambio iónico en zeolitas"*. Recuperado el 30 de enero de 2017 del sitio web de la Universidad de Alicante. <http://publicaciones.ua.es/publica/Detalles.aspx?fndCod=LJ9788479089146&idet=621>
- [132] Prokesova, P., Mintova, S., Cejka, J., Zilkova, N., Zukal, A. (2006). Porosity of micro/mesoporous composites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 92, 154-160.
- [133] Pazos, M. (2004). *Contribución a la síntesis hidrotérmica de zeolita beta y sus posibles modificaciones con galio*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- [134] S.n. (2016). *AEROSIL 200, Hydrophilic fumed silica*. Recuperado el 31 de enero de 2017 del sitio web de la compañía Evonic Resource Efficiency GmbH. <https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-200-EN.pdf>.
- [135] García, A. (2004). *Síntesis de compósitos exfoliados arcilla-sílice con propiedades ácidas, mediante intercambio catiónico de la arcilla con polímeros*. Tesis Doctoral. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C. Chihuahua, México.
- [136] Venkatesha, Y., Bhat, B., Prakash, J. (2016). Dealuminated BEA Zeolite for selective synthesis of five-membered cyclic acetal from glycerol under ambient conditions. *RSC Adv.* 6, 18824-18833.
- [137] Jae, J., Tompsett, G., Foster, A., Hammond, K., Auerbach, S., Lobo, R., Huber, G. (2011). Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *J. Catal.* 279, 257-268.
- [138] Wan, T., Zhang, H., Yan, Y. (2015). Preparation and characterization of novel porous zeolite beta coating/PSSF composite in fluoride media. *RSC Adv.* 5, 86620-86624.
- [139] Corma, A., Rey, F., Valencia, S., Jordá, J., Rius, J. (2003). A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity. *Nature Materials.* 2, 493-497.
- [140] Galarneau, A., Lefevre, L., Cambon, H., Coasne, B., Valange, S., Gabelica, Z., Bellat, J., Di Renzo, F. (2008). Pore-Shape Effects in Determination of Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas by Mercury Intrusion. *J. Phys. Chem. C.* 112, 12921-12927.
- [141] Kruk, M., Antochshuk, V., Jaroniec, M., Sayari, A. (1999). New Approach to Evaluate Pore Size Distributions and Surface Areas for Hydrophobic Mesoporous Solids. *J. Phys. Chem. B.* 103, 10670-10678.
- [142] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 9-10, 1051-1069.
- [143] Morgado, A., Gomes, M., Berthout, D. (2014). *NH₃ adsorption/desorption modeling in a fixed bed reactor*. Recuperado el 02 de marzo de 2017 del sitio web: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1689244997255299/article.pdf>