



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5
PREPARADA CON DIFERENTE CONTENIDO DE AI A PARTIR DE
DESECHOS INDUSTRIALES (CENIZA DE CÁSCARA DE ARROZ)”.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

NÉSTOR RAFAEL ORTEGA RODRIGUEZ

MÉXICO, D.F.

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Sigfrido Escalante Tovar

VOCAL: Profesor: Francisco López Serrano Ramos

SECRETARIO: Profesor: Graciela Pacheco Malágon

1er. SUPLENTE: Profesor: María Guadalupe Lemus Barajas

2° SUPLENTE: Profesor: María Kenia Zamora Rosete

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS
APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET).

ASESOR DEL TEMA: GRACIELA PACHECO MALÁGON

SUPERVISOR TÉCNICO: NORMA A. SÁNCHEZ FLORES

SUSTENTANTE (S): NESTOR RAFAEL ORTEGA RODRIGUEZ

INDICE

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIAS

INTRODUCCIÓN.....	1
1. CAPÍTULO I GENERALIDADES	
1.1 Desarrollo histórico de las zeolitas.....	4
1.2 Clinoptilolita en México.....	7
1.3 Estructura de las zeolitas.....	8
1.3.1 Zeolita del tipo MFI (ZSM-5).....	13
1.3.2 Clinoptilolita.....	17
1.4 Propiedades de las zeolitas.....	18
1.5 Acidez de la zeolita ZSM-5.....	23
2. CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	25
2.1 Difracción de rayos X	28
2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	32
2.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	35
2.4 Fluorescencia de rayos X.....	36
2.5 Análisis de Área Superficial.....	37
2.6 Acidez Total.....	41
2.7 Termodesorción Programada de Piridina.....	42
3. CAPÍTULO III ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	46
4. ANEXOS.....	50
5. BIBLIOGRAFIA.....	62

AGRADECIMIENTOS.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme desarrollar este trabajo en sus instalaciones.

Al CONACYT- SENER HIDROCARBUROS 144141 por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

En primer lugar expreso mis agradecimientos a mis directoras de tesis Dra. Norma Angélica Sánchez Flores y la Dra. Graciela Pacheco Malágon, por haber confiado en mi para este proyecto y por su amistad y el apoyo brindado para la culminación del mismo.

Agradezco también el apoyo brindado a la Dra. Patricia Pérez Romo del Instituto Mexicano del Petróleo por los análisis de Resonancia magnética nuclear, y Termodesorción programada de piridina por transformada de Fourier.

Al Dr J.Fripiat por sus valiosos consejos, colaboración y amistad.

Agradezco a la Dra. Silvia Bulbulian por el apoyo mostrado durante mi estancia en el CCADET.

Agradezco a la M en C Adriana Tejeda del Instituto de Materiales de la UNAM por su apoyo en la obtención de los análisis de rayos X.

A la Dra. Patricia Girón del Instituto de Geología por sus análisis en la Fluorescencia de rayos X.

Al Dr. Jorge Alcaraz por su apoyo en los análisis de Acidez total.

Al Dr. José Ocotlán Flores por sus valiosos conocimientos compartidos y por su ayuda en el manejo de los equipos del laboratorio de Materiales y Nanotecnología.

A mis amigos de juego de cartas: Gabriel, Carlos Ávila, Sergio Morales, José Luis, Carlos Cerón, Felipe, Samuel, Víctor, Ernesto, Leonardo León por los momentos agradables que aun pasamos.

Un particular agradecimiento al M en C Ricardo Reséndiz, Ing. Eduardo Bernal y al Dr. Asur Guadarrama, por su amistad, enseñanzas y buenas experiencias que tuve la oportunidad de compartir.

A mis amigos del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología: Miriam, Marevna, Diana, Adriana, Juan Luis, Fermín, Viridiana, Alberto, Toño, Raúl, Juan Carlos.

A Hugo Sánchez Flores por su apoyo brindado en la parte técnica y por los momentos que compartimos juntos.

DEDICATORIAS.

A Dios por no permitirme caer y seguir adelante en los momentos que difíciles que tuve.

A mi padre Socorro Ortega Claudio (q.e.p.d) que desde el cielo estará contento al ver culminado su deseo.

A mi madre Guillermina Rodriguez y mis hermanos Irene, Alejandro, Omar y a mis sobrinos.

A la Familia Ortega Campos por brindarme su apoyo y abrirme las puertas de su casa muchas Gracias.

A mi tío Carmelo Ortega por su apoyo y siempre buenos consejos y ser un ejemplo para mi.

A la Familia González Ramírez por permitirme ser su amigo y por vivir muchas experiencias juntos.

A Blanca Mayorga y a su familia por su apoyo y amistad.

.

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas que existen en la producción de Diesel de Ultra Bajo Azufre es la presencia de compuestos orgánicos nitrogenados (CON) en los gasóleos utilizados en dicha producción. De aquí la necesidad de buscar materiales que puedan utilizarse en la eliminación de los CON, lo cual es el objetivo del proyecto SENER-HIDROCARBUROS- CONACYT titulado “Desarrollo de un proceso de Adsorción y/o extracción para reducir el contenido de compuestos orgánicos nitrogenados de la carga a unidades de hidrodesulfuración para obtener diesel de ultra bajo azufre”.

Entre los diferentes materiales potenciales que se pueden utilizar en la eliminación de compuestos nitrogenados se encuentra la zeolita ZSM-5. Esta zeolita es un material cristalino microporoso que por la presencia de aluminio en su estructura genera una deficiencia de carga, que al ser compensada por iones H^+ produce sitios ácidos que pudieran favorecer la adsorción de los CON.

Como en la mayoría de los procesos de purificación, la búsqueda de materiales funcionales y económicos es fundamental. De aquí la iniciativa de utilizar un material sintetizado a partir de un desecho agroindustrial, la cáscara de arroz.

Según SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación) la producción de arroz con cáscara mostró un crecimiento mundial, pasando de 579.18 millones de toneladas en 1998 a 685.01 millones de toneladas en 2008, siendo la participación de México, en comparación con el resto de países, mínima (0.05 % del volumen mundial ó 342.5 mil toneladas). De dicha producción se genera, como subproducto principal, cáscara de arroz equivalente al 20% del total arroz producido (137 millones de toneladas a nivel mundial y 68.5 mil toneladas en México). La cascarilla de arroz al ser sometida a calcinación produce gran cantidad de ceniza, aproximadamente un 29% del peso inicial, la cual presenta un alto contenido de sílice.

Con la finalidad de darle un valor agregado a un residuo agroindustrial como la cáscara de arroz, en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México, se han venido utilizando las cenizas de cáscara de arroz como fuente de silicio en la síntesis de materiales zeolíticos.

Las cáscara de arroz de Jojutla, Morelos, México al ser calcinada a $500^{\circ}C$ produce cenizas con un contenido de sílice superior al 90%. Sin embargo, en el caso de la zeolita ZSM-5 se requiere, para su síntesis, una fuente de silicio y una fuente de

aluminio. De aquí la necesidad de buscar un material de desecho natural que funcione como fuente de aluminio, la clinoptilolita una zeolita natural.

Al calentar una mezcla de cenizas de cáscara de arroz y clinoptilolita, en presencia de glicerol, se produce un gel de silicio y aluminio. Este gel al entrar en contacto con un director de estructura, hidróxido de tetrapropilamonio, permite el ordenamiento del silicio y el aluminio en un armazón tridimensional cristalino, la zeolita ZSM-5.

A diferencia de una zeolita sintetizada a partir de una fuente de silicio puro la zeolita ZSM-5, sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz, no solo presenta carácter microporoso sino además presenta carácter mesoporoso que podría permitir la difusión de los CON.

La zeolita ZSM-5 con una relación Si/Al de 40 fue el primer material sintetizado a partir de cenizas de cáscara de arroz y clinoptilolita en el CCADET. Sin embargo, un estudio sistemático de la síntesis de la zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio no había sido reportado.

De aquí que el objetivo de este trabajo de tesis fue el de : **Sintetizar la zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio con el fin de obtener un material que pudiera ser viable de utilizarse en la adsorción de diferentes compuestos nitrogenados.**

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

Siendo el objetivo principal de este trabajo el sintetizar una zeolita, es importante conocer a las zeolitas de una forma general, por lo que se realizó una búsqueda bibliográfica del tipo de zeolitas que se han sintetizado a lo largo de los años. Además se ofrece una visión general de la estructura y propiedades de las mismas, enfatizando de forma particular a la zeolita ZSM-5.

1.1 Desarrollo histórico de las zeolitas.

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por el mineralogista sueco Alex Fredrick Cronsted [1]. Este material fue el mineral estilbita, que dio lugar a una nueva clase de materiales: las zeolitas. Cronsted definió a las zeolitas como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de zeolita con el que designó a estos minerales deriva de dos palabras griegas; zeo “que ebulle” y lithos “piedra” y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contiene mediante calentamiento. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares.

En 1862 St Claire Deville [2] describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita la levynita y desde entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas.

En 1925 Weigel y Steinhoff [3] comprobaron que las zeolitas poseían propiedades de adsorción selectiva de sustancias, pero fue Mc Bain [4] en 1932 quien introdujo el término tamiz molecular para definir a estos materiales sólidos porosos que actúan como tamices en una escala molecular.

Barrer [5] realizó en 1945 la primera clasificación de zeolitas basada en consideraciones de tamaño molecular, y publicó en 1948 la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita. Milton basándose en los trabajos de Barrer, inició estudios de síntesis de zeolitas para secado y purificación de gases. Así entre 1949 y 1954 Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Posteriormente en 1956, Breck y col.[6] publicaron la estructura de la zeolita A. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

El primer proceso importante de separación molecular utilizando la selectividad de un tamiz molecular fue comercializado por la compañía Unión Carbide (EE.UU.) en 1959, con el cual era posible la separación de parafinas lineales y ramificadas. En el mismo año se comercializó un catalizador para isomerización basado en la zeolita Y. En 1962 investigadores de la compañía Mobil Oil introdujeron el uso de la zeolita X como catalizador de craqueo.

Las primeras modificaciones químicas realizadas sobre zeolitas, con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica, se realizaron en 1969 por investigadores de la compañía Grace (EE.UU.) y consistieron en un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. El material resultante poseía mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultraestable.

También por aquella época, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron las primeras síntesis de zeolitas con alto contenido en Si como la zeolita Beta o la ZSM-5. A partir de entonces la investigación se orientó hacia la obtención de materiales con mayor contenido en Si, bien desde el proceso de síntesis, o bien mediante modificaciones químicas de los materiales sintetizados. Las modificaciones químicas que se desarrollaron fueron, además del ya conocido tratamiento con vapor de agua a elevadas temperaturas, tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, con SiCl_4 a alta temperatura ó con F_2 a baja temperatura.

Otras aplicaciones surgieron en 1974 al comenzar a sustituir los detergentes tipo fosfatos por la zeolita A no contaminante y en 1977 cuando investigadores de Unión Carbide introdujeron las zeolitas para separaciones de intercambio iónico.

En la década de los 80 el interés se centró en la síntesis de materiales zeolíticos en los que el silicio o el aluminio eran total o parcialmente sustituidos por otros elementos como el Galio (Ga), Boro (B), Germanio (Ge), Titanio (Ti). Aunque las primeras sustituciones isomórficas son de los años 50 [7]. La sustitución isomórfica del silicio por fósforo ha conducido a la síntesis de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos: aluminofosfatos [8] y silicoaluminofosfatos [9].

En 1985 Massina y col.[10] desarrollaron una serie de metalaluminofosfatos que denominaron MeAPO y contenían en su estructura fósforo, aluminio y un tercer elemento de carácter metálico.

A principio de los años 90 se prestó mucha atención al desarrollo de las “zeolitas mesoporosas” que proporcionan poros más grandes para permitir la conversión de moléculas grandes y para superar así las limitaciones de zeolitas microporosas.

Una de estas zeolitas mesoporosas [11] que han despertado mucho interés en la investigación es la FSM-16 (Folded Sheet mesoporous material) y MCM-41 que fueron sintetizadas por investigadores japoneses junto con los de la compañía Mobil [12]. Barrer y Denny [13] describieron el efecto que provocaba en la síntesis de estos materiales la introducción de moléculas orgánicas como las de cationes de amonio cuaternario.

Desde la aparición de la primera zeolita los trabajos de investigación han crecido exponencialmente y 133 estructuras sintéticas son conocidas en la actualidad, incluyendo tanto zeolitas propiamente dichas (aluminosilicatos) como diversos zeotipos, de materiales en los que el Al y/o Si están remplazados total o parcialmente por otros elementos [14].

1.2 Clinoptilolita en México.

Las zeolitas de origen natural pueden ser de origen ígneo y presentarse en veta, o de origen sedimentario y presentarse como rocas. Los minerales zeolíticos, ígneos o no, están distribuidos de manera no uniforme en la naturaleza. La clinoptilolita, la mordenita, la filipsita, la chabacita, la analcima y la laumontita son muy comunes, mientras que la ofretita, la paulingita, la barrerita y la mazzita, por ejemplo, son mucho más raras, y a veces se encuentran en un solo lugar [15].

En 1972 Mumpton realizó el primer descubrimiento en México de un depósito de zeolitas sedimentarias (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del Río Atoyac a 15 kilómetros del noroeste de la ciudad de Oaxaca, 3 kilómetros al norte del poblado de Etlá. Posteriormente a este descubrimiento se conoce que existen diferentes depósitos de zeolitas naturales en una gran parte del país (Tabla 1).

Tabla 1. Manifestaciones de diversas zeolitas en la República Mexicana.

ZEOLITA	ESTADOS DONDE EXISTEN DEPOSITOS.
Analcima	Baja California Norte, Hidalgo, Jalisco.
Clinoptilolita	Chihuahua , Guanajuato ,Guerrero ,Hidalgo , Jalisco ,Michoacán , Oaxaca , Puebla , San Luis Potosí , Sinaloa , Sonora , Tlaxcala y Veracruz.
Chabasita	Baja California Norte Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca.
Escolecita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas.
Estilbita	Chihuahua , Estado de México, Guanajuato ,Guerrero ,Hidalgo , Jalisco ,Michoacán , San Luis Potosí , Sinaloa , Sonora , Zacatecas.
Erionita	Sonora.
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco Oaxaca.
Modernita	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora.

1.3 Estructura de las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan en el cristal una estructura porosa con diámetros de poro en un intervalo de 0.3 a 1.2 nanómetros (3 a 12 Å). En su estructura se forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y el proceso de deshidratación-hidratación de agua (Figura 1).

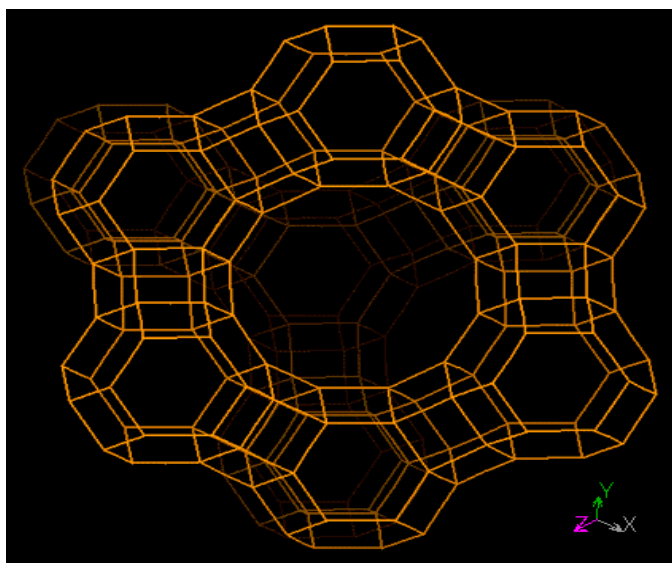
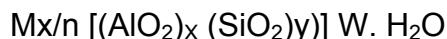


Figura 1. Estructura de una zeolita tipo Faujasita.

Generalmente, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que contienen elementos del grupo I y II de la tabla periódica, elementos tales como sodio, magnesio, potasio y calcio. La fórmula estructural de una zeolita se puede representar como:



donde n es la valencia de los cationes M que suelen pertenecer al grupo I y II de la tabla periódica. Estos cationes se encuentran contenidos dentro de los canales y cavidades de las zeolitas para compensar la carga negativa que se genera cuando los átomos de Al (trivalente) sustituyen a los átomos de Si (tetravalente) en la unidad tetraédrica TO_4 . Los subíndices “ x ” e “ y ” representan el número de tetraedros por celda unidad y W es el número de moléculas de agua por celda unidad.

Estructuralmente las zeolitas están clasificadas dentro del grupo de aluminosilicatos conocidos como tectosilicatos. En general en las zeolitas se pueden distinguir dos tipos básicos de estructuras [16].

- Una constituida por un sistema de poros internos formado a partir de la interconexión de muchos huecos.
-
- Otra en la que se distingue un sistema uniforme de canales; canales similares se interceptan y dan lugar a sistemas de canales bi ó tridimensionales.

El elemento básico de su estructura son tetraedros de silicio o aluminio. La estructura cristalina de las zeolitas se forma a partir de unidades tetraédricas TO_4 (T= Si ó Al) que están unidos entre sí por la compartición de los cuatro átomos de oxígeno, ubicados en los vértices de un tetraedro, dando lugar a poros y cavidades uniformes con dimensiones moleculares (Figura 2).

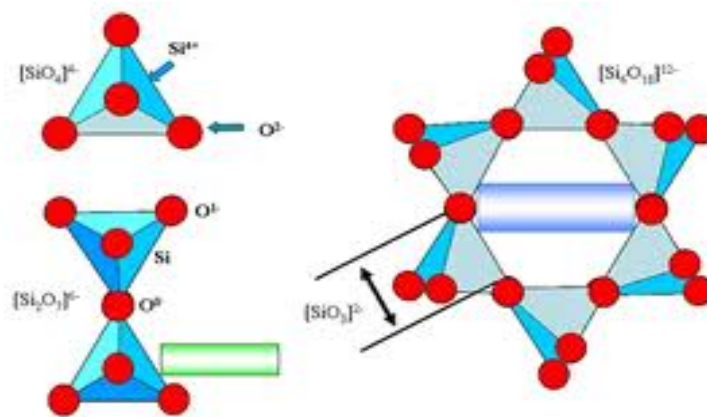


Figura 2. La unidad básica primaria son los tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$.

La unión de un pequeño número de tetraedros genera las cavidades secundarias de construcción SBU (Secondary Building Units) que pueden ser, entre otros, anillos formados por 3 y 14 tetraedros, dobles anillos o incluso estructuras poliédricas (Figura 3). La estructura final viene determinada por el modo en que se enlazan las SBU.

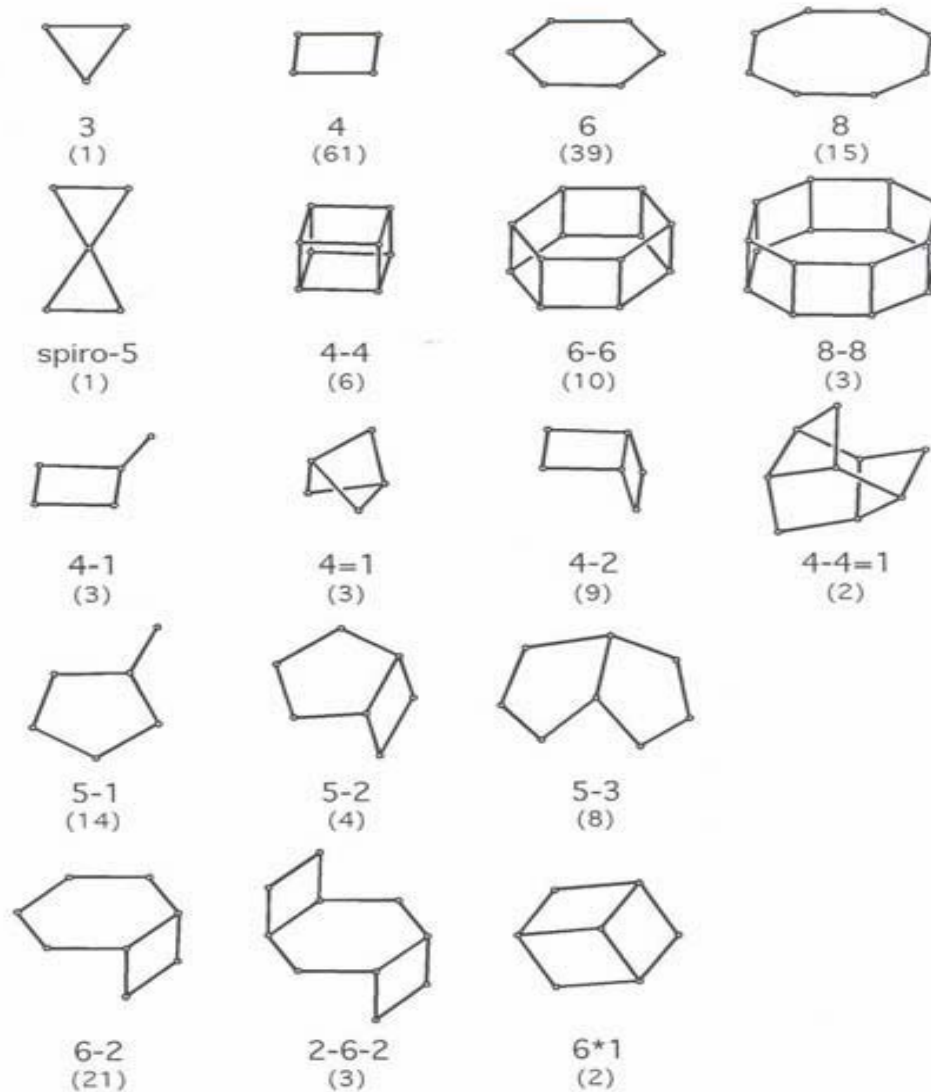


Figura 3. Estructura de las subunidades secundarias de construcción. Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T, el número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en la estructura zeolítica.

Dependiendo de las distintas maneras en que estas subunidades secundarias se ensamblen entre sí se podrán generar diferentes redes microporosas (Figura 4).

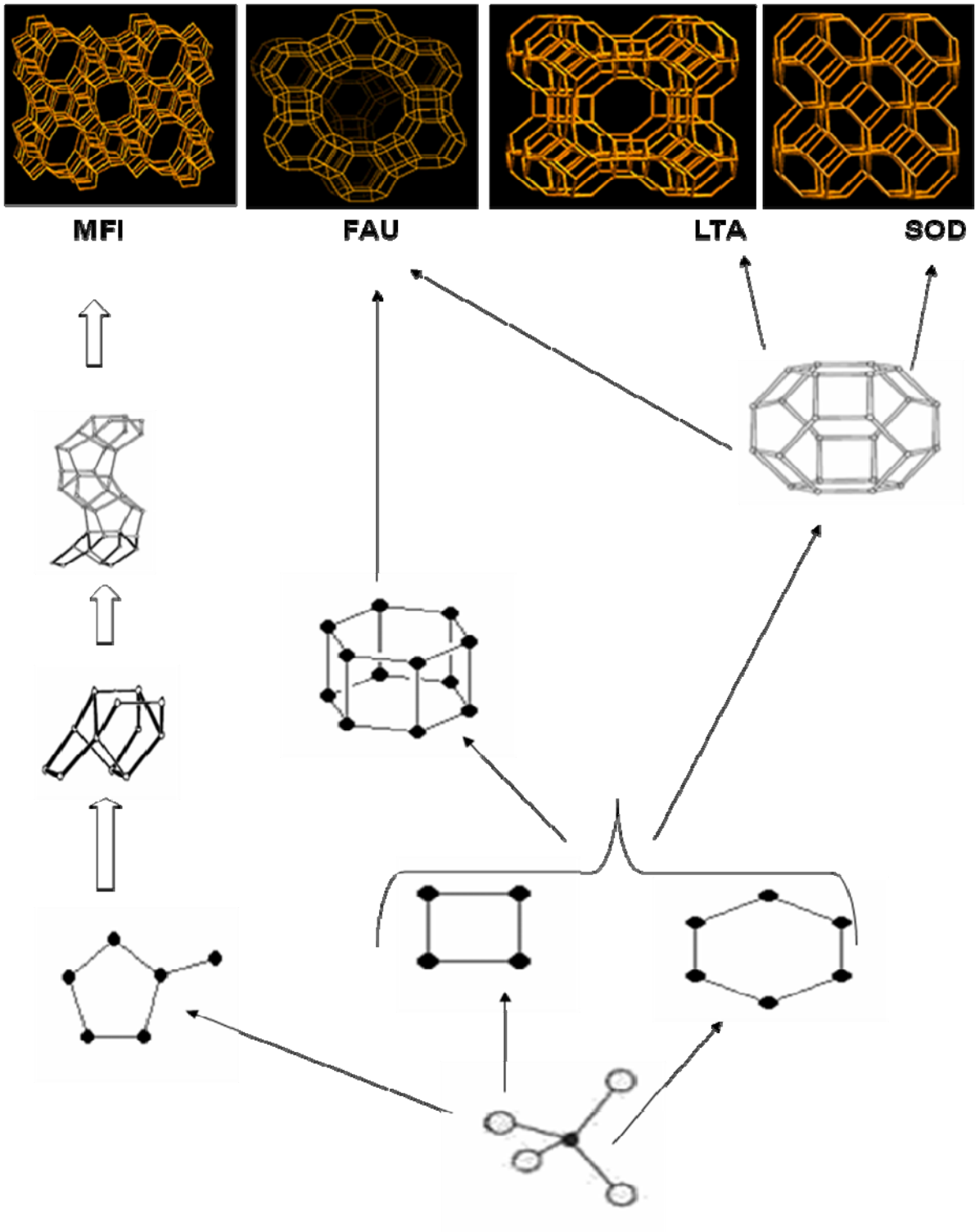


Figura 4. Procesos de construcción de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias y secundarias de construcción.

Hoy en día el término zeolita engloba a un gran número de minerales y materiales sintéticos que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no solo aparecen átomos de Si y Al sino también átomos de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P, Zn y otros metales.

El diámetro de poro de las zeolitas viene dado por el número de átomos que forman los anillos de los canales de la estructura (Tabla 2). Según el número de átomos de los anillos, las zeolitas pueden clasificarse en:

Zeolitas de poro pequeño: Presentan un tamaño de poro comprendido entre 3,5 y 4,5 Å. Sus canales están constituidos por anillos de 8 átomos T, pudiendo ser circulares o elípticos. Los miembros de este grupo adsorben moléculas de diámetro efectivo pequeño como n-parafinas de bajo peso molecular y alcoholes primarios. A este grupo pertenecen las zeolitas de tipo A, chabazita, erionita y phillipsita. El sistema de poros de estas zeolitas contiene huecos interconectados, causantes en gran medida de su desactivación, cuando moléculas policíclicas formadas en ellos no pueden salir a través de la estructura fina de los canales.

Zeolitas de poro medio: En este grupo los canales se forman por la unión de anillos poliédricos, constituidos por diez átomos T, mediante átomos de oxígeno. Incluye las zeolitas de la familia pentasil (ZSM-5, ZSM-11, etc) entre otras. Presentan un tamaño de poro comprendido entre 4.5 y 6 Å. Casi todas las zeolitas de este grupo son sintéticas, entre ellas cabe destacar las zeolitas ZSM-5, ZSM-11- ZSM-23, ferrierita, etc. Solamente las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 tienen canales bidireccionales interconectados y son marcadamente estables como catalizadores ácidos. Concretamente la zeolita ZSM-5, a diferencia de otras, tiene poros de dimensión uniforme y no posee grandes cavidades.

Zeolitas de poro grande: Son zeolitas con canales interconectados formados por anillos de ocho y doce átomos o bien de ocho y diez átomos, de las que un ejemplo es la mordenita. Presentan un tamaño de poro comprendido entre 6 y 8 Å. Como catalizadores ácidos, el sistema de canales interconectados de dos tamaños diferentes se desactiva rápidamente por formación de coque.

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro.

Zeolita.	Átomos de oxígeno en la abertura.	Diámetro del poro (Å)	Ejemplos.
Poro Extra grande	≥ 14	$9 < \theta$	AIPO ₄ , VPI-5
Poro Grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω Mordenita.
Poro Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro Pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Heroinita, A.

Según Breck [17] las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
- La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
- Por su habilidad de absorber gases y vapores.
- Por sus propiedades catalíticas.
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å.
- Superficie interna: Varios cientos de m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq /100g.
- Capacidad de adsorción: < 0.35 cm³ /g.
- Estabilidad térmica: Desde 200 °C hasta más de 1000 ° C.

1.3.1 ZEOLITA DEL TIPO MFI (ZSM-5).

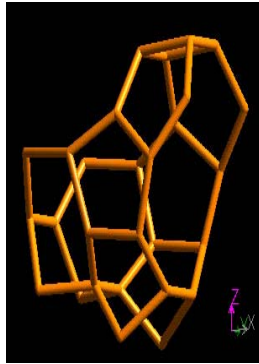
En 1972, Mobil Oil Corporation introdujo una zeolita designada como ZSM-5, la cual posee un alto contenido en sílice, donde ésta ha ganado una gran importancia como un catalizador de alto potencial en un número de reacciones comercialmente de mucha importancia como: conversión de metanol y etanol, conversión de gasolinas y aromáticos, isomerización de xilenos, desproporcionamiento de tolueno, alquilación de benceno y tolueno, aromatización de olefinas y otras.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética sin análogo natural, la cual es el miembro más representativo de la familia de zeolitas de tipo pentasil. También esta zeolita puede ser identificada como de tipología MFI, clasificación otorgada por International Zeolite Structure Commission.

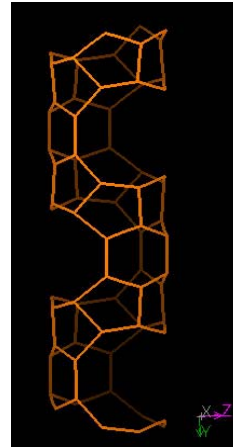
Las características de la zeolita ZSM-5, desde el punto de vista catalítico son las siguientes:

- El diámetro de sus microporos es alrededor de 5,4 -5,6 Å, los cuales están cercanos a la molécula de benceno (5,29 Å). Sin embargo, las zeolitas tipo pentasil pueden distinguir los isómeros orto, meta y para de los derivados de este compuesto. Por esta razón, son llamadas catalizadores con selectividad de forma.
- La relación Si/Al puede variar entre 6 a ∞ . Sin embargo, su acidez y el balance de hidrofiliidad/hidrofobicidad pueden ser controlados libremente.
- La resistencia al calor es alta alcanzando valores mayores de 700° C, por su estructura altamente silícea.
- Es posible la sustitución isomorfa de átomos que forman parte de la estructura por metales de transición como Ti, Zr, Fe y Co, formando metalosilicatos.
- Debido al intercambio iónico con los cationes de compensación, se puede controlar el balance ácido-base de la zeolita.
- Por su alta cristalinidad, puede ser objeto de caracterizaciones estructurales.

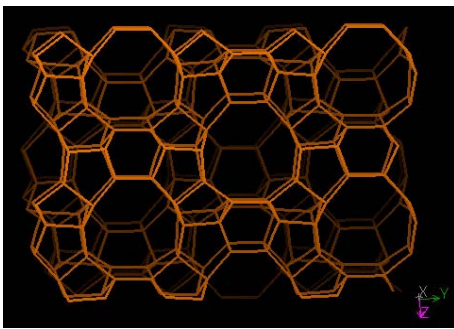
La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato sintético [18] cuya unidad estructural contiene doce unidades fundamentales de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ enlazados a través de los átomos de oxígeno tal como se muestra en la (Figura 5a). Estas unidades se unen por las aristas, formando primero cadenas (Figura 5.1 b) y luego mediante una operación de inversión, planos estructurales (Figura 5.1 c) que, a su vez se unen hasta formar la estructura tridimensional definitiva (Figura 6).



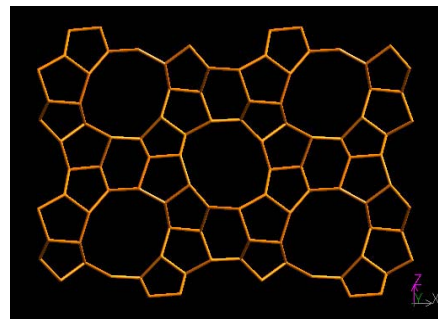
a) Unidad estructural



b) Cadenas

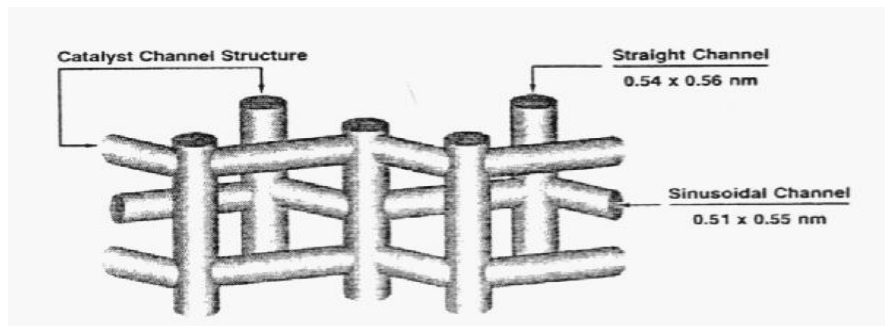


Plano visto a lo largo de (100)



Plano visto a lo largo de (010)

c) Planos.



d) Sistemas de Canales.

Figura 5. Estructura de la zeolita ZSM-5.

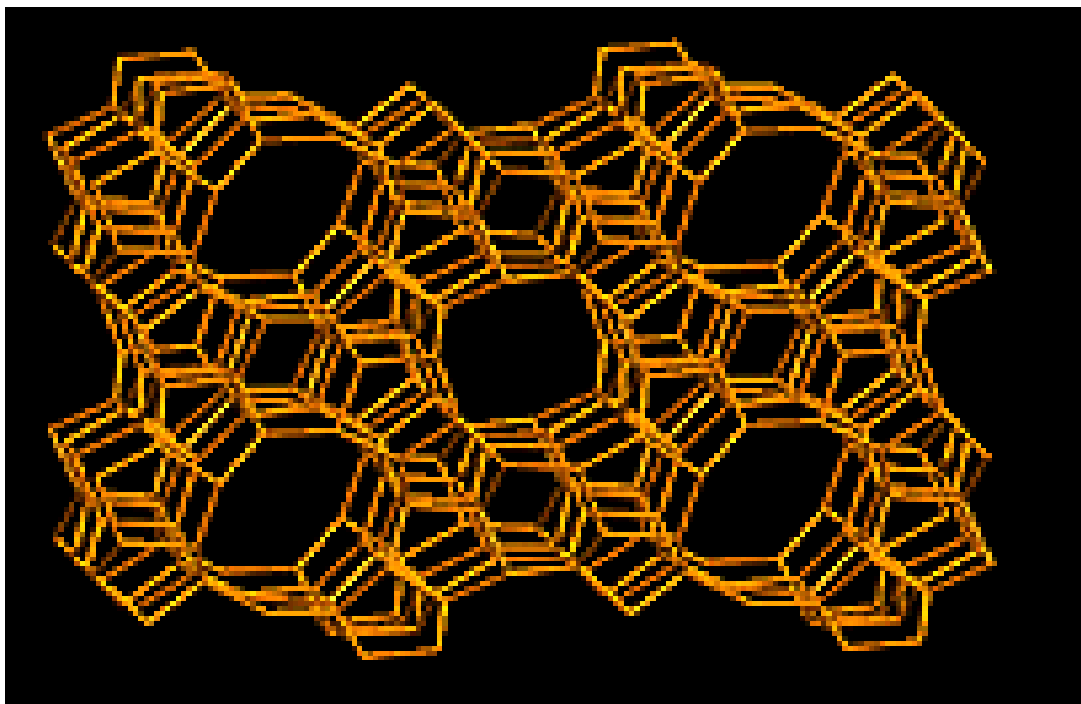


Figura 6. Estructura de la zeolita tipo MFI.

La zeolita ZSM-5 posee dos sistemas de canales que se cruzan: uno recto, paralelo a la dirección (010), de sección elíptica (5.7 x 5.1 Å) y otro en zig-zag de sección casi circular (5.4 x 5.6 Å) que discurre en la dirección (001), [19] (Figura 5d), aunque tal y como lo muestra Csicsery [20], el diámetro efectivo en sus aplicaciones catalíticas oscila entre 6.9 y 7.2 Å. En la tabla 3 se muestran algunos detalles cristalográficos de esta zeolita tipo MFI.

Debido a la apertura del poro de anillos de 10 átomos T, las propiedades de selectividad de forma y adsorción son muy diferentes lo que hace que tenga grandes aplicaciones en catálisis y otros procesos [21].

Tabla 3. Detalles cristalográficos de la zeolita ZSM-5 tipo MFI.

Composición de la celda unitaria ZSM-5	$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \sim 16\text{H}_2\text{O}$ donde $n < 27$
Sistema cristalino	Ortorrómico
Parámetros de celda	$a=20$ $b=19.9$, $c=13.4$, Å $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
Grupo espacial	Pnma
Forma y diámetro de los canales	Ovalado, 5.1x 5.5 Å Recto 5.4 x 5.6 Å
Estructuras isotópicas	Silicalita

1.3.2 CLINOPTILOLITA.

De las 40 especies existentes de minerales zeolíticos, la clinoptilolita es la más abundante en suelos y sedimentos. La clinoptilolita, es el mineral zeolítico de la familia de la heulandita. Estos tipos de minerales son muy porosos y se encuentran en los suelos ácidos débiles y alcalinos fuertes. La estructura microporosa de la clinoptilolita presenta tres canales huecos: Un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de diez miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm. Figura 7 y Tabla 4.

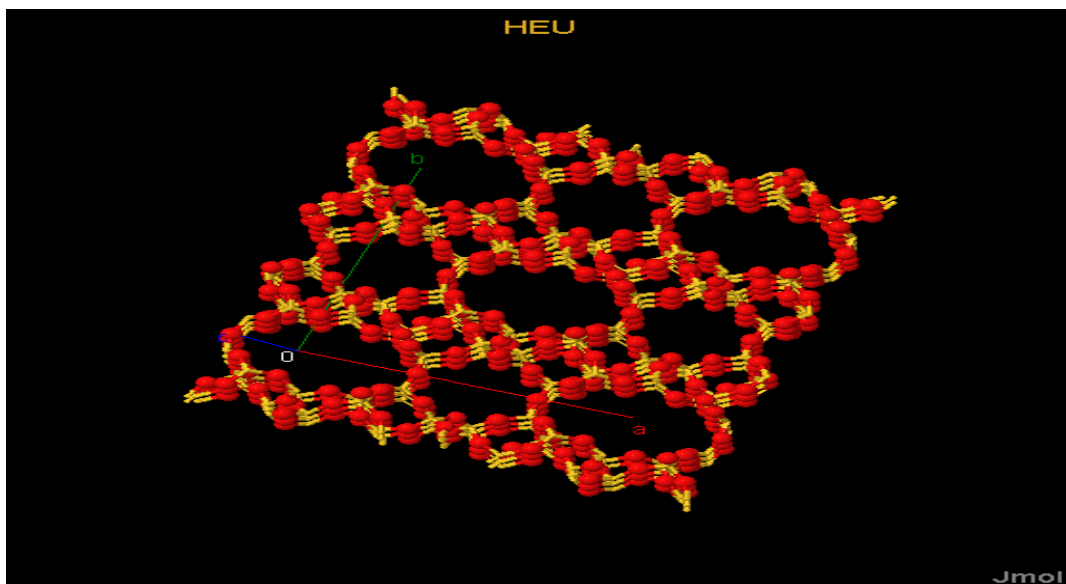


Figura 7. Estructura de la Clinoptilolita – Heulandita.

Tabla 4. Características de los canales y sitios de la clinoptilolita.

Canal	Número de anillos del tetraedro	Eje del canal	Sitio del catión	Mayoría del catión	Dimensiones de los canales (nm x nm).
A	10	C	M(1)	Na,Ca	0.76 x 0.30
B	8	C	M(2)	Ca, Na	0.47 x 0.26
C	8	A	M(3)	K	0.33 x 0.46
D	10	C	M(4)	Mg	0.76 x 0.30

1.4 Propiedades de las Zeolitas.

Las zeolitas sintéticas presentan normalmente el aspecto de polvos cristalinos de color blanco. Solo se obtienen zeolitas coloreadas si estas contienen metales de transición como impurezas o si han sido modificadas mediante procesos de intercambio iónico que permitan la introducción de dichos metales.

En general las propiedades químicas de las zeolitas, de acuerdo a Mumpton [22] se pueden enumerar como:

a) Estabilidad térmica: En general las zeolitas tienen buena estabilidad térmica, aspecto que se modifica con el tipo de estructura de la zeolita, con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la naturaleza de los cationes. Un ejemplo de esta variación de la estabilidad térmica en función de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra al comparar una zeolita NaX de bajo contenido en silicio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2.5) y su estructura equivalente con mayor contenido en silicio, una zeolita NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5.0). La zeolita de bajo contenido en silicio es estable hasta 660°C mientras que la zeolita con alto contenido en silicio mantiene su estructura hasta 700°C . Por tanto, cuanto menor sea el contenido de Al y por tanto mayor el de silicio en la zeolita mayor será su estabilidad térmica, soportando temperaturas más altas sin modificar su estructura.

b) Propiedades de Adsorción: Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación y cationes intercambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas a adsorber tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que éstas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que les confieren características especiales como adsorbentes. Poseen una distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de diferentes tamaños [7]. Adsorben preferentemente sustancias polares o no polares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio.

c) Deshidratación – Rehidratación. Basado en el comportamiento de deshidratación, las zeolitas pueden clasificarse en:

i) Aquellas que muestran cambios estructurales no mayores durante la deshidratación y exhiben continua pérdida de peso como una función de la temperatura.

ii) Aquellas que sufren mayores cambios estructurales, incluyendo colapsos durante la deshidratación y exhiben discontinuidades en la pérdida de peso.

d) Propiedades de Intercambio Catiónico. En general, el intercambio catiónico se puede efectuar por tres diferentes procedimientos:

- Intercambio en contacto con una solución acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- Intercambio con una sal fundida. Por ejemplo una zeolita del tipo A originalmente con calcio se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos a 350°C.
- Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo una zeolita faujasita Y originalmente en su forma sódica se pone en contacto con HCl anhídrido o NH₃ a 250°C.

e) Propiedades ácido-base: En el caso de las zeolitas, cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido potencial. En los materiales zeolíticos se pueden generar dos tipos de centros ácidos, de tipo Lewis y del tipo Brönsted. Un centro Lewis que es un centro de aceptor de electrones como por ejemplo un átomo de aluminio tricoordinado. Un centro Brönsted comprende un grupo hidroxilo que forma un puente entre un átomo de Silicio y otro de Aluminio, confiriendo al material la capacidad de donar un protón (H⁺) (Figura 8). Este tipo de centros se crean cuando los cationes de compensación de carga de la red aniónica son protones H⁺.

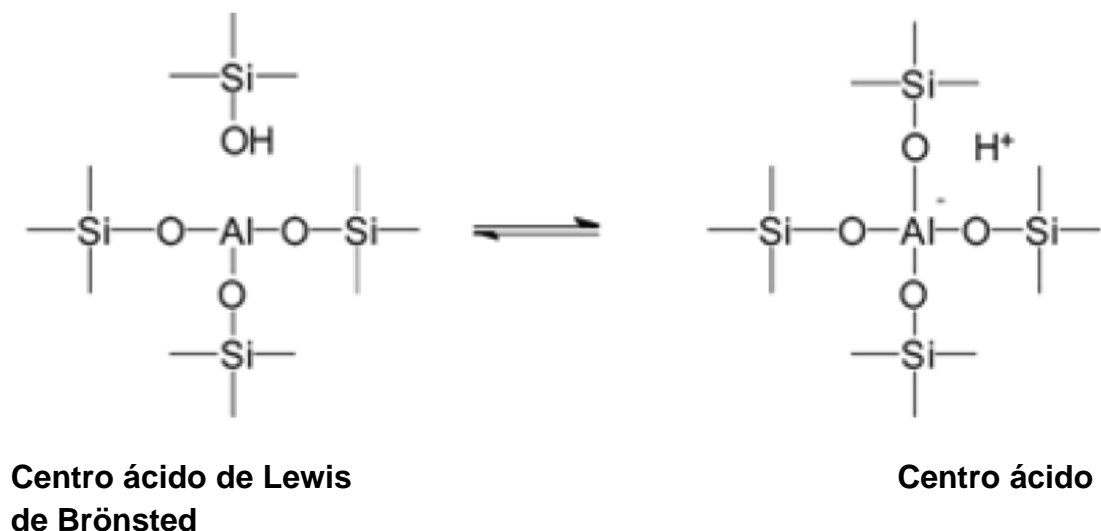


Figura 8. Centros ácidos de tamices moleculares.

f) Propiedad catalítica: La elevada superficie específica, la facilidad de generar centros ácidos en el interior de sus canales y cavidades y las

restricciones que el tamaño de éstos impone a reactivos, productos y estados intermedios (selectividad de forma) [23] convierte a los materiales zeolíticos en catalizadores activos y selectivos en multitud de procesos, siendo ésta su principal aplicación. La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que éstas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica [24,25].

Las zeolitas son probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocrqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación del agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermediarios y productos de elevado poder añadido (Química Fina) [26,27].

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- ❖ La estructura de la zeolita determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- ❖ El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- ❖ La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- ❖ La relación Silicio/Aluminio, que puede afectar la actividad y selectividad.
- ❖ La presencia de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis de interés para aquellas reacciones que precisen este tipo de centros.
- ❖ La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares existe una selectividad de forma. Ésta consiste en el tamaño y la forma de los reactivos, los intermediarios y los productos. En la figura 9 se presenta un esquema orientativo de los distintos tipos de selectividad de forma que pueden ejercer los materiales zeolíticos como catalizadores.

En función de sus características estructurales, pueden limitar el acceso al interior de sus canales a cierto tipos de reactivos, y por tanto condicionar el tipo de reacción que tendrá lugar (Figura 9a, selectividad a los reactivos).

Por otra parte, en algunas estructuras zeolíticas el tamaño interno de los canales es mayor que el de entrada debido a la presencia de cavidades formadas por cruces de canales o a la forma lobular de los mismos. La presencia o no de estos elementos estructurales, así como su localización en los canales, puede permitir

que un determinado estado de transición, de todos los posibles en una determinada reacción, se forme ó no, dependiendo de su tamaño, o bien que cuando compiten en una reacción unimolecular y otra bimolecular se favorezca la primera al no poderse formar el intermedio bimolecular, de mayor tamaño. Esta selectividad de forma se denomina selectividad al estado de transición (Figura 9b).

Finalmente, una vez que la reacción tiene lugar en el interior de los canales del material poroso, es necesario que los productos formados se puedan difundir al exterior. Las limitaciones estéricas que las dimensiones y disposición de los canales ejercen en este sentido son también muy importantes. Es posible que aunque una reacción pueda tener lugar, si el producto obtenido es demasiado voluminoso, no se podrá difundir al exterior de los canales, obteniéndose finalmente el producto que más rápidamente se difunda. Este tipo de selectividad se denomina selectividad al producto (Figura 9c).

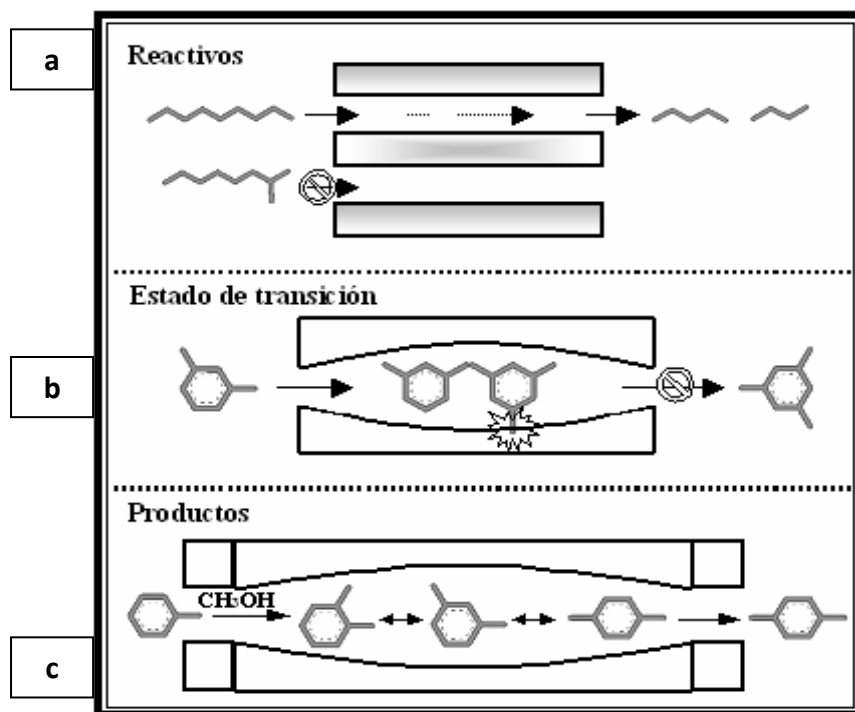


Figura 9. Esquemas orientativos de la selectividad de forma de los materiales zeolíticos a los reactivos (a), al estado de transición (b) ó a los productos (c).

Adicionalmente, las zeolitas presentan una selectividad de naturaleza energética o electrostática. El origen de dicha selectividad son las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran el espacio intracristalino. La composición química de las zeolitas afecta la polaridad de la superficie interna

porosa, siendo menor su naturaleza hidrofílica cuando la relación Si/Al se incrementa. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas y la misma es la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación tales como la deshidratación del gas natural, el secado de gases refrigerantes, la adsorción del CO₂ en el gas natural, separación de mezclas olefínicas, etc [28,29]. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas [30].

a) Propiedades Industriales. Algunos ejemplos de procesos industriales en los cuales se utilizan las zeolitas se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Ejemplos de aplicación industrial de las zeolitas.

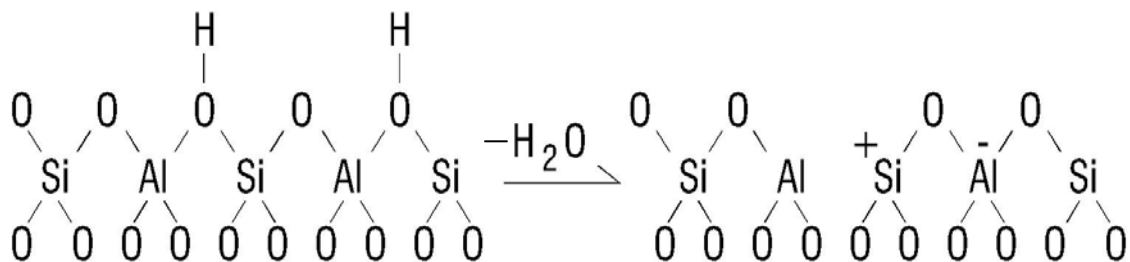
Adsorbentes	Remoción de azufre del gas natural.
	Adsorción de CO ₂ y agua.
	Separación de NO ₂ y O ₂ .
	Adsorción de NO _x y SO _x .
	Separación de Hidrocarburos lineales de ramificados.
	Separación de Olefinas.
Intercambiadores Iónicos	Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción Cr, Ca, Mg y otros metales pesados).
	Eliminación de iones NH ₄ ⁺ de aguas.
	Almacenamiento de desechos radiactivos.
Catalizadores y Soportes	Craqueo catalítico.
	Hidrocraqueo.
	Hidroisomerización.
	Transformación de metanol en gasolina.
	Isomerización de aromáticos C ₈ .
	Deshidrogenación.
	Hidrogenación.

1.5 Acidez en la zeolita ZSM-5.

En general la acidez de una zeolita está relacionada con los átomos de aluminio presentes en su red cristalina. Sin embargo, no todos los centros ácidos de la zeolita poseen igual actividad, y por tanto, no todos son capaces de catalizar una reacción química dada. La fuerza de un centro ácido asociado a un átomo de Al de la red depende del entorno que le rodea, admitiéndose que la carga positiva sobre un átomo de hidrógeno y por tanto su acidez, aumentan cuanto menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en sus proximidades, es decir, cuanto mayor es la relación Si/Al de la zeolita ([31,32]).

En el caso de la zeolita ZSM-5 y a diferencia de otros tipos de zeolitas, la concentración de átomos de aluminio es muy baja y se puede modificar en varios órdenes de magnitud simplemente por variación de las condiciones de síntesis, sin necesidad de recurrir a técnicas de desaluminización.

El tratamiento de la zeolita a temperaturas elevadas provoca una deshidroxilación de una parte de los centros ácidos, originándose una estructura con átomos de silicio tricoordinado que actúan como centros de Lewis:



La estequiometría de la reacción de deshidroxilación y la menor acidez de los centros generados explican la pérdida de actividad catalítica que suelen experimentar las zeolitas en el transcurso de este proceso.

Otra diferencia importante entre los dos tipos de centros antes mencionados es su disposición espacial. Los centros Brönsted están situados en la parte exterior de la estructura mientras que los centros Lewis se localizan en el interior de la red cristalina como se presenta esquemáticamente en la Figura 10, [33].

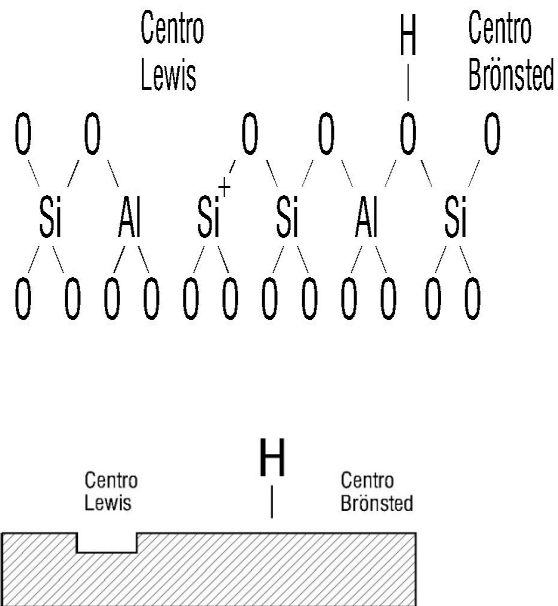


Figura 10. Localización de los centros de Brønsted y Lewis en la zeolita.

Dado que los centros ácidos fuertes asociados a átomos de aluminio de la red están situados en la zeolita ZSM-5 en las intersecciones de los canales, se ha propuesto que la probabilidad de existencia de especies de aluminio extra red se incrementa notablemente para contenidos en aluminio superiores a cuatro átomos por celda unitaria.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

En este trabajo se sintetizaron diferentes muestras de zeolita ZSM-5 a partir de diferentes proporciones de cenizas de cáscara de arroz y clinoptilolita. En base a la cristalinidad obtenida, de las muestras obtenidas se eligieron cuatro muestras que denotaremos como RHZSM -1, -2, -3, -4 (Tabla 6).

Como fuente de silicio se utilizó ceniza de cáscara de arroz y como fuente de aluminio, Clinoptilolita. Para la obtención de la ceniza de cáscara de arroz se calcina la cáscara a 500°C por 24 horas. La cáscara de arroz utilizada fue donada por la empacadora “San José” de Jojutla, Morelos y la Clinoptilolita es una zeolita natural proveniente de San Luis Potosí. La composición elemental de estos materiales fue obtenida por medio de Fluorescencia de rayos X (Tabla 7).

El proceso de síntesis utilizado es el descrito por Sánchez Flores y colaboradores [34]. En general éste consiste en preparar una mezcla de ceniza de cáscara de arroz con Clinoptilolita (Tabla 6) y glicerol ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$, Glicerol Anhidro J.T Baker). La mezcla se calienta a 200°C, con agitación constante, durante 2 horas una temperatura de 200°C. Finalmente se agrega una solución de hidróxido de tetrapropilamonio 1M ($\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$, Sigma-Aldrich) y se agita nuevamente hasta homogenizar la solución. Se vierte la mezcla en un reactor metálico de acero inoxidable, se cierra herméticamente y se coloca en una estufa a 135° C durante 72 horas.

Después de las 72 horas se saca el reactor de la estufa y se centrifuga el residuo durante 10 minutos a 5000 rpm, el líquido obtenido se coloca en los residuos y al sólido restante se le agrega agua destilada, se agita vigorosamente para que se lave. Este procedimiento se repite 2 veces más.

El sólido obtenido se seca a 100°C y posteriormente se calcina a 500°C por 24 h.

Tabla 6. Relación de mezcla utilizada para la síntesis de las diferentes muestras sintetizadas.

Muestras de zeolita sintetizadas.	Cantidad utilizada de ceniza de cáscara de arroz (g)	Cantidad utilizada de Clinoptilolita. (g)
RHZSM-1	2	0.33
RHZSM-2	2	0.50
RHZSM-3	2	0.66
RHZSM-4	2	1.00

Nomenclatura: RH de Rice Hull Ashes (Ceniza de cáscara de arroz), ZSM de Zeolita Socony Mobil, -1,-2-,3,-4 consecutivo del número de muestra.

Tabla 7. Análisis por Fluorescencia de Rayos X de las cenizas de cáscara de arroz (RHA) y de la clinoptilolita.

Material	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)
RHA	94.01	0.014	0.414	0.136	0.067	0.171	0.493	0.074	1.304	0.314
Clinoptilolita	69.23	0.16	11.27	1.42	0.03	0.6	2.11	0.64	4.69	0.037

Una vez sintetizadas las muestras se procedió a su caracterización. Así, con el fin de identificar la estructura cristalina de cada muestra se recurrió a la difracción de rayos X, mientras que para identificar las bandas de vibración típicas del armazón estructural de una zeolita se utilizó la espectroscopía infrarroja. Por otra parte, con la resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de spin del ²⁷Al (ver anexo F) pudimos verificar la inserción del aluminio en el armazón estructural. Adicionalmente, el contenido total de silicio y aluminio en cada muestra se determinó por fluorescencia de rayos X.

Una vez identificada la fase cristalina, en las muestras sintetizadas, como zeolita ZSM-5 se procedió a cuantificar propiedades tales como las texturales y de acidez. Para esto, se cuantificó el área superficial y la porosidad de las muestras.

Además, siendo la acidez una característica importante en la zeolita ZSM-5 se recurrió tanto a la adsorción de amoníaco, para medición de acidez total, como a la termodesorción de piridina, para la determinación del tipo de acidez.

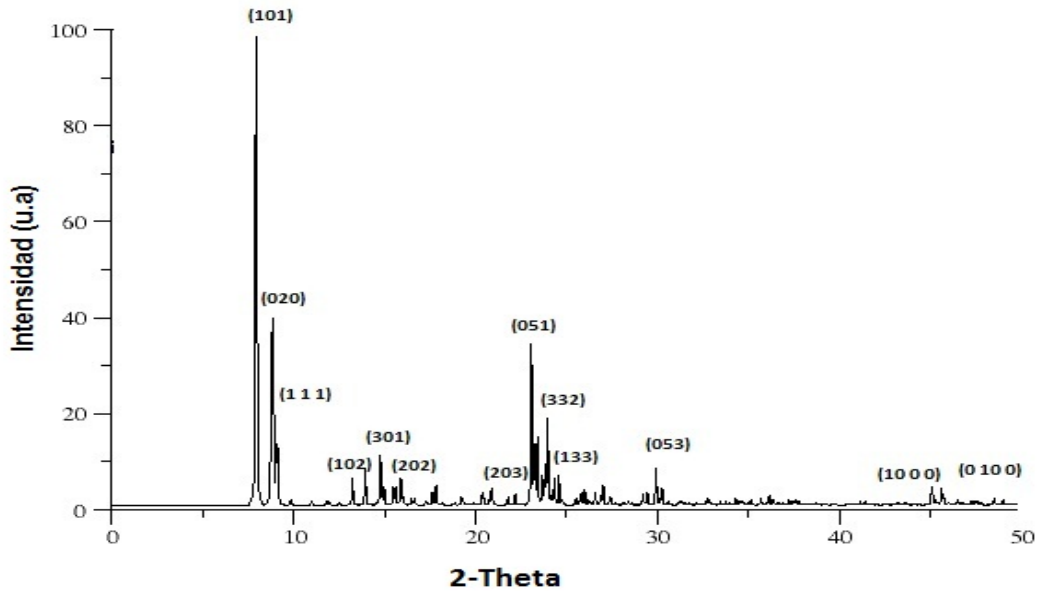
2.1 DIFRACCION DE RAYOS X.

Para poder identificar la estructura cristalina de las zeolitas sintetizadas, así como los cambios de la misma se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un aparato Siemens D500 utilizando radiación $\text{CuK}\alpha 1$, un voltaje de operación de 34 Kv , una corriente de 25mA y una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$. Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo A.

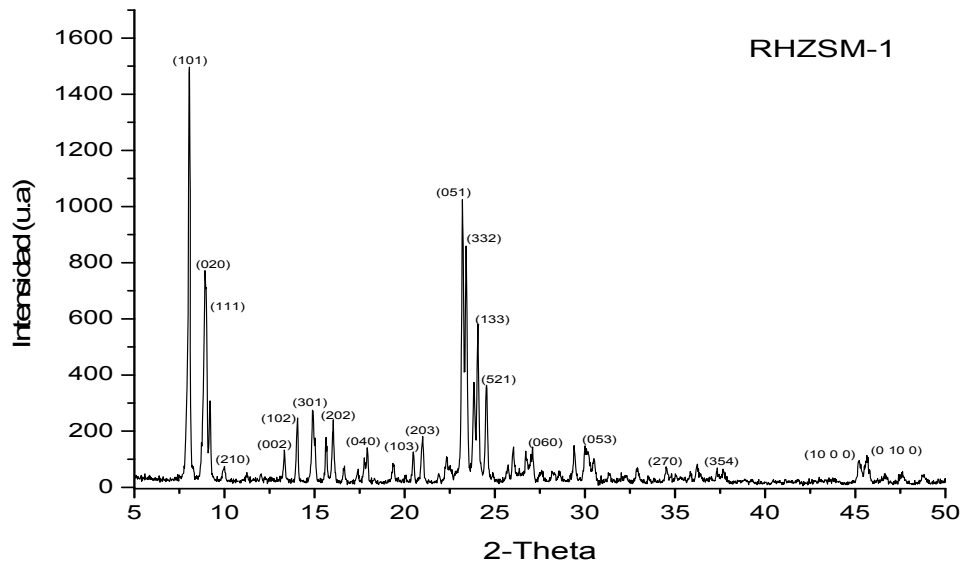
Con el fin de verificar la formación de la estructura cristalina de las muestras sintetizadas, se tomó como referencia el patrón de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-5, reportado por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) (Gráfica 1). Los difractogramas obtenidos para las muestras sintetizadas con diferente contenido de aluminio, RHZSM-1,-2,-3 y 4, presentaron el mismo patrón de difracción que la referencia, (Gráfica 2, se muestra sólo la RHZSM-1 por simplicidad). Adicionalmente, a partir de los difractogramas obtenidos se obtuvo el porcentaje de cristalinidad de cada una de las muestras, por la sustracción del área de la parte amorfa del difractograma total (Tabla 8).

Una vez verificada la formación de la fase cristalina, ZSM-5, se observó la presencia de pequeños máximos correspondientes a la clinoptilolita. De aquí que se procedió a insertar los índices de Miller correspondientes a la zeolita ZSM-5 y a la clinoptilolita con el fin de verificar su presencia en las muestras (Gráfica 3). Para poder llevar a cabo esta indexación se tomaron los valores reportados por la JCPD (Journal Commite on Powder Diffraction, por sus siglas en inglés) en la ficha cristalográfica para la clinoptilolita (25-1349) y para la zeolita ZSM-5 (44-0003). Debido a que en la mayor parte del difractograma se traslapan las señales de las fases cristalinas, se busca un intervalo en que se puedan diferenciar claramente ambas fases, encontrándose que dicho intervalo es de 25 a 35 $^\circ 2\theta$ (Gráfica 4), encontrándose trazas de señales correspondientes a la clinoptilolita.

De aquí que podemos establecer que el método de síntesis utilizado nos permite sintetizar zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio manteniendo un buen grado de cristalinidad. Sin embargo, también podemos observar que conforme se incrementa el contenido de clinoptilolita en la mezcla inicial el grado de cristalinidad va disminuyendo.



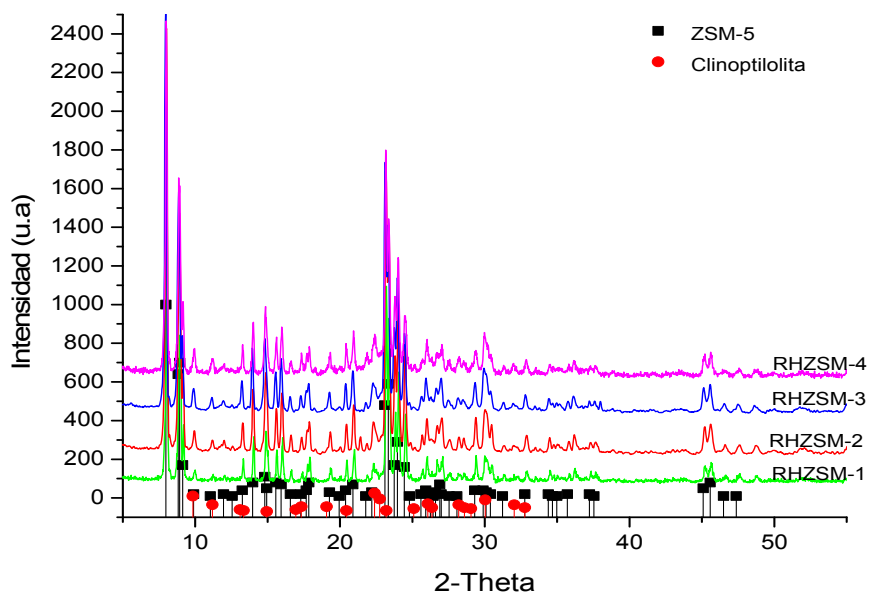
Gráfica 1. Espectro de Difracción de rayos X de la zeolita tipo MFI (ZSM-5) calcinada, reportado por la International Zeolite Asociation (IZA).



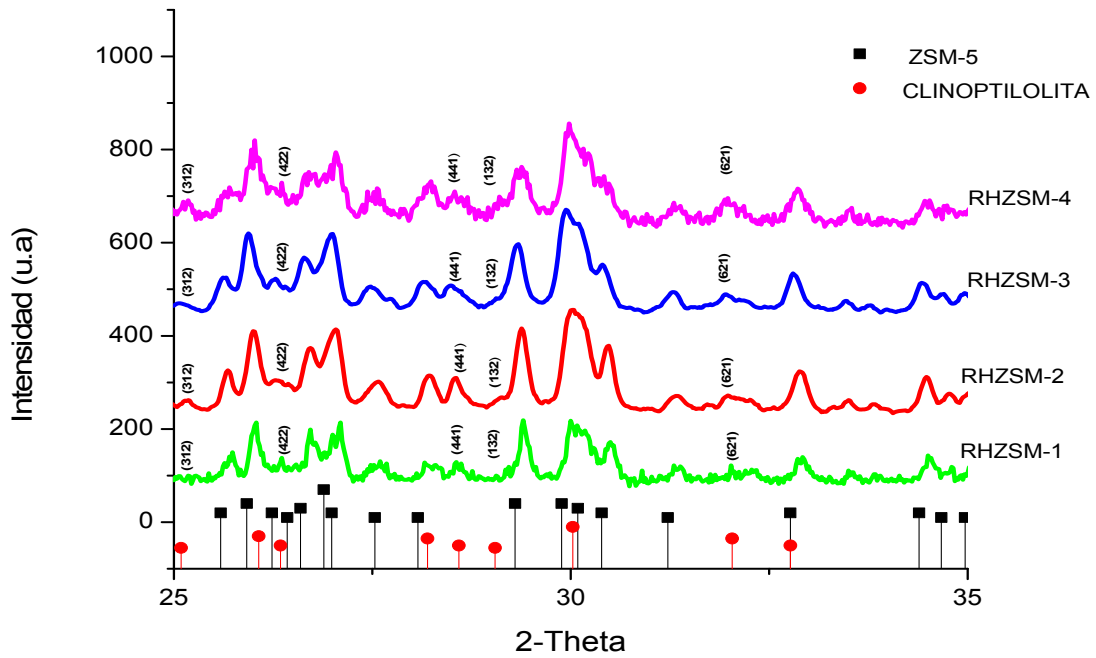
Gráfica 2. Espectro de Difracción de rayos X de la muestra RHZSM-1.

Tabla 8. Grado de cristalinidad obtenido por difracción de rayos X para cada una de las muestras sintetizadas.

Muestra	Cristalinidad (%)
RHZSM-1	73.44
RHZSM-2	71.68
RHZSM-3	68.47
RHZSM-4	67.49



Gráfica 3. Espectro de difracción de rayos X de las muestras RHZSM-1,-2,-3 y 4 con la indexación de los máximos correspondientes de la ZSM-5 y de la clinoptilolita.



Gráfica 4. Intervalo 25-35° 2θ donde se muestran los índices correspondientes a la clinoptilolita.

2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

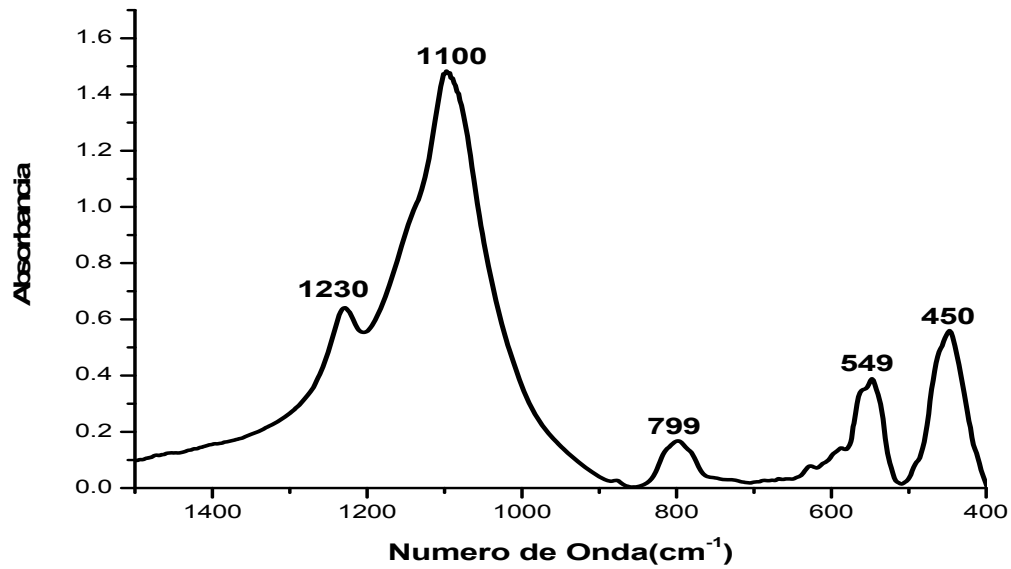
Para obtener los espectros infrarrojo se prepararon pastillas utilizando una mezcla de 0.01 g de KBr con 0.0001 g de muestra, a una presión de 3000 psias. Se analizaron las muestras por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670 con óptica de Csl, llevándose a cabo 32 barridos por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de de barrido de $1400\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo B.

Las zeolitas, en general, presentan un espectro infrarrojo característico con bandas de vibración que se atribuyen a los diferentes movimientos de vibración de los tetraedros TO_4 . En la gráfica 5 se muestra el espectro infrarrojo de una zeolita ZSM-5 comercial, mientras que en la gráfica 6 se muestran los espectros obtenidos para las diferentes muestras sintetizadas, RHZSM-1,-2, -3 y -4. De aquí que podemos observar que la presencia de las 5 bandas de vibración presentes en la muestra de referencia se presentan también en las muestras sintetizadas.

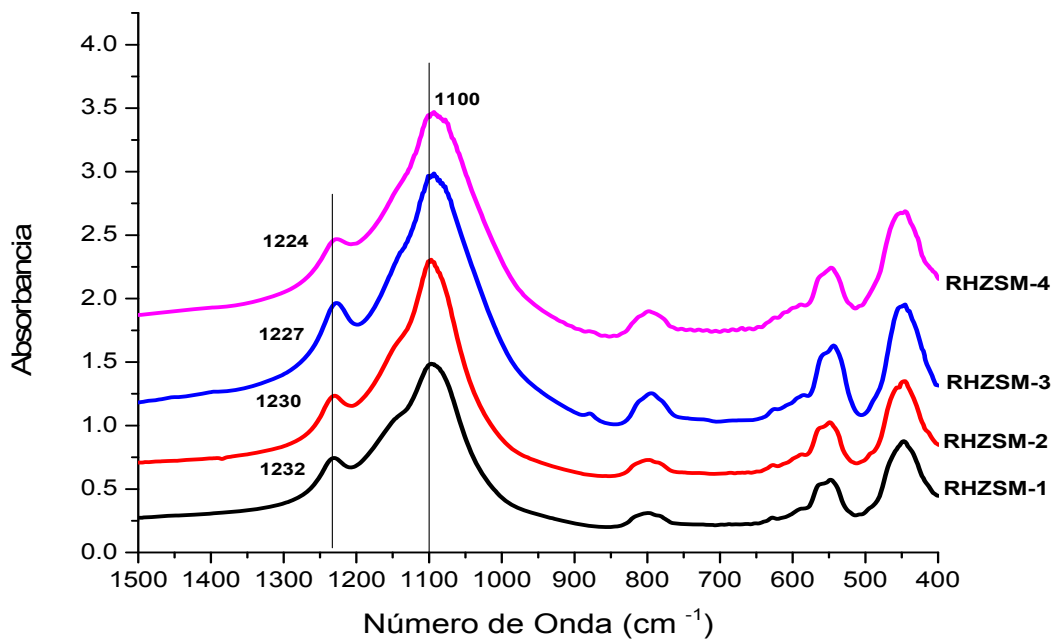
El espectro infrarrojo de una zeolita se presenta en longitudes de onda entre $1400\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$ siendo las bandas de vibración características de la zeolita ZSM-5 las descritas en la tabla 9 (Ver anexo B).

En general, podemos decir que las bandas cercanas a $1230\text{ y }1100\text{ cm}^{-1}$ generalmente cambian a número de onda mayor con el incremento en la relación Si/Al, lo que podemos constatar en la banda que se presenta a 1232 cm^{-1} en la muestra RHZSM-1. Mientras que la banda a 1100 cm^{-1} solo experimenta cambios pequeños.

Por otra parte las bandas de absorción a $543\text{ y }450\text{ cm}^{-1}$ son características de la estructura cristalina ZSM-5.



Gráfica 5. Espectro infrarrojo región de la zeolita ZSM-5 de referencia (CBV 5020 de Zeolyst International).



Gráfica 6. Espectro Infrarrojo de las muestras RHZSM-1,-2,-3 y 4.

Tabla 9. Bandas principales de vibración en el espectro FTIR correspondientes a los grupos funcionales característicos de la zeolita MFI.

Grupo Funcional.	Vibración	v (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)	v (cm ⁻¹)
		RHZSM-1	RHZSM-2	RHZSM-3	RHZSM-4
Doble anillo de 5 miembros	Alargamiento asimétrico externo	1232	1230	1227	1224
Acoplamiento Si - O - T	Alargamiento asimétrico interno	1100	1100	1097	1097
Si - O-Si	Alargamiento simétrico externo	800	799	799	794
Anillo Doble de 5 miembros	Alargamiento simétrico externo	550	549	548	545
T - O	Doblamiento del tetraedro interno	450	450	445	449

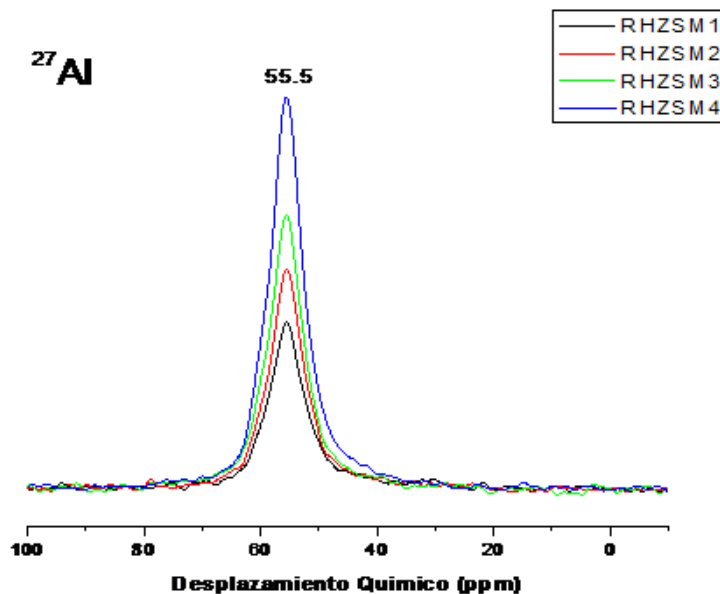
T: Si ó Al.

2.3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Con el fin de conocer la coordinación del Al presente en la zeolita se recurrió a la resonancia magnética nuclear (RMN) con ángulo mágico de spin (MAS) (ver anexo F).

Los espectros RMN- MAS- ^{27}Al de un pulso se obtuvieron a una frecuencia de 104.229 MHz con una frecuencia de giro de 10 KHz y con un pequeño ángulo de punta menor a $\pi/6$ con el fin de permitir la cuantificación del aluminio minimizando el contenido de aluminio no visible. La duración del pulso fue de $0.45\mu\text{s}$ y el tiempo de reciclo fue de 1s. Se acumularon 500 barridos. Como referencia para el desplazamiento químico se utilizó una solución de $\text{Al}(\text{NO})_3$.

En la gráfica 7 se observan los espectros obtenidos RMN-MAS del ^{27}Al de las muestras RHZSM-1,-2,-3 y 4. En el espectro podemos observar sólo un máximo a 55.5 ppm que corresponde al aluminio tetracoordinado y en consecuencia incorporado a la estructura zeolítica. Cuando el aluminio se encuentra hexacoordinado, aluminio extrarreticular, se manifiesta un máximo a 0 ppm.



Gráfica 7. Espectro de resonancia magnética nuclear del ^{27}Al .

2.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Con el fin de conocer la composición elemental de las muestras sintetizadas, éstas se sometieron a un análisis por fluorescencia de rayos X. El equipo utilizado fue un equipo FRX Siemens SRS300 con tubo de Rh y ventana de Be de 125 µm. Para la medición se utilizaron perlas de vidrio obtenidas a partir de la fusión de 0.8 g de muestra con 3.6 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y 3.6 g de LiBO_2 . Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo C.

De los resultados obtenidos podemos observar que el contenido de aluminio se incrementa conforme incrementamos el contenido de clinoptilolita en la mezcla inicial de síntesis (Tabla 10). Sin embargo, al incrementar el contenido de clinoptilolita se incrementa la presencia de potasio en 1.37%, de la muestra RHZSM-1 a la muestra RHZSM-4, mientras que el resto de los elementos se mantiene en un porcentaje inferior al 1%.

Debido a que la relación Si/Al nos indica el grado de sustitución que se tiene de los tetraedros de silicio por tetraedros de aluminio en la estructura cristalina, se procedió a calcular dicha relación. Como era de esperarse podemos observar que la relación Si/Al disminuye conforme se incorpora progresivamente una mayor cantidad de aluminio en el armazón.

Tabla 10. Análisis químico por fluorescencia de rayos X para las muestras sintetizadas .

Muestra	SiO₂ (%)	TiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	F₂O₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	P₂O₅ (%)	Si/Al
RHZSM-1	92.095	0.015	1.966	0.326	0.051	0.392	0.465	0.052	1.299	0.202	40
RHZSM-2	89.909	0.028	2.529	0.402	0.059	0.399	0.749	0.093	1.708	0.281	30
RHZSM-3	88.319	0.033	2.950	0.471	0.063	0.438	0.861	0.044	2.015	0.343	25
RHZSM-4	88.364	0.045	3.729	0.061	0.061	0.433	0.983	0.153	2.669	0.251	20

2.5 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL.

Se utilizó un equipo AUTOSORB-1/ASWin de la marca QUANTACHROME INSTRUMENTS en el cual se utilizó nitrógeno líquido como adsorbato a 77 °K y las condiciones siguientes para cada una de las muestras:

Tiempo de desgasificación: ~ 10 horas.

Temperatura de desgasificación: 350°C.

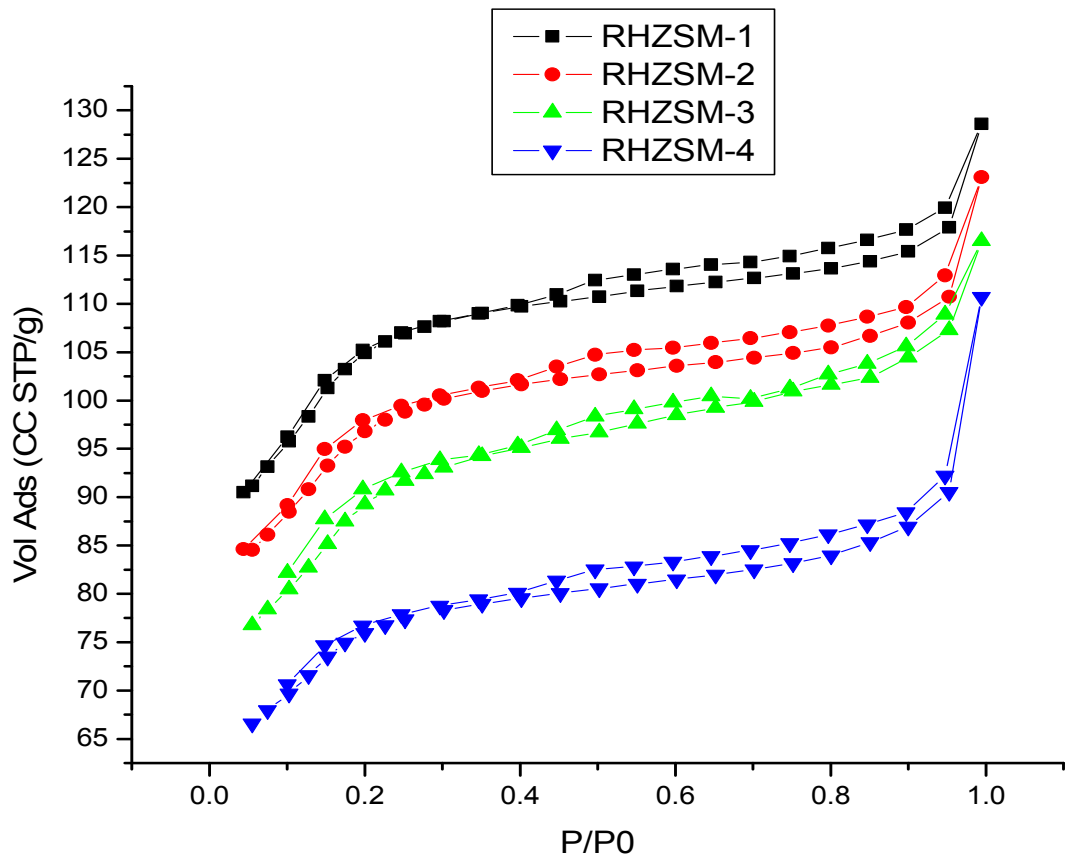
El análisis textural fue realizado para las cuatro muestras sintetizadas, siendo las variantes del análisis: isotermas de adsorción-desorción, volumen total de poro y distribución de tamaño de poro. Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo D.

La gráfica 8 muestra las isotermas de adsorción-desorción de las muestras RHZSM-1,-2,-3, y 4. En estas isotermas se observa que las muestras de zeolita presentaron isotermas del tipo I que corresponden a sólidos microporosos, sin embargo durante el proceso de desorción presentan histéresis, lo cual es indicio de la presencia de mesoporos. Los microporos se relacionan con los canales estructurales del armazón de la zeolita, mientras que la presencia de mesoporos se relaciona con la parte amorfa de las muestras.

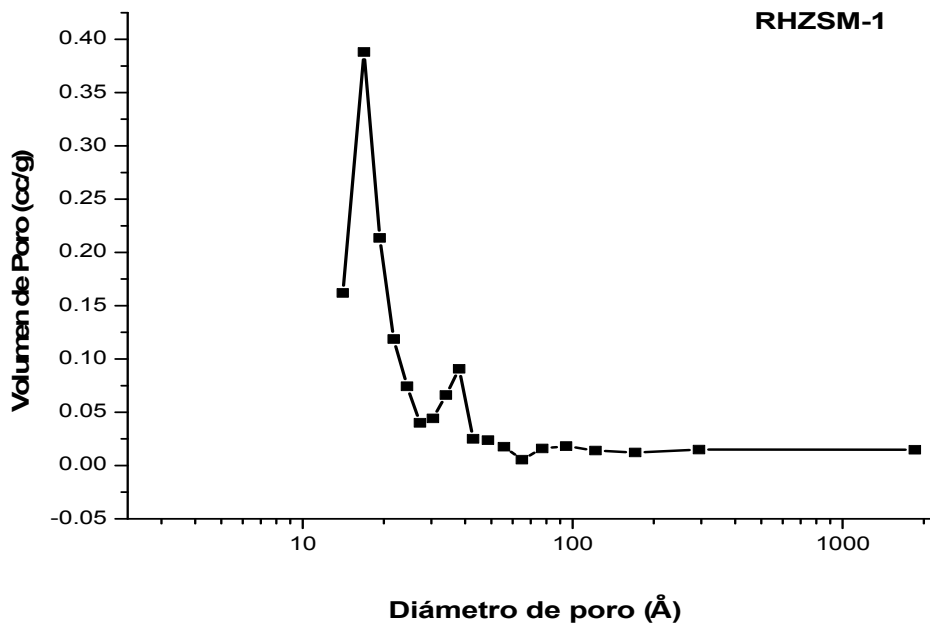
En la tabla 11 se reportan los valores del área superficial calculados mediante la isoterma de Langmuir, además del volumen total y el tamaño promedio de poro. La muestra RHZSM-4 con área superficial de 358.7 m²/g es menor en comparación con las muestras RHZSM-1,2 y 3, sin embargo su tamaño promedio de poro es mayor. En las gráficas de distribución de tamaño de poro podemos observar la presencia de micro y mesoporos que es variable dependiendo de la muestra (gráfica 9 a 12).

Tabla 11. Características texturales de las zeolitas sintetizadas determinadas por fisisorción de N₂.

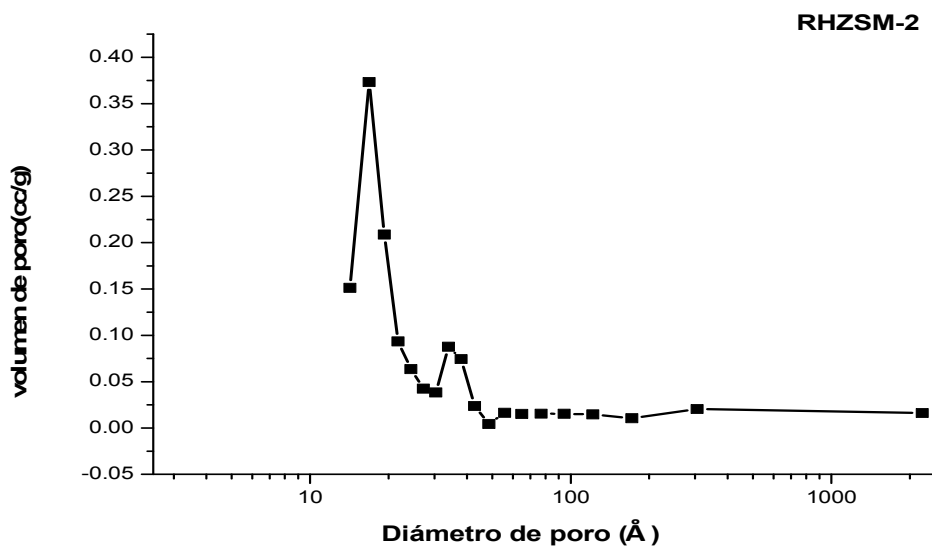
Muestra	Area superficial Langmuir (m²/g)	Volumen total de poro (cc/g)	Tamaño promedio de poro (Å)
RHZSM-1	496.5	0.1404	16.89
RHZSM-2	460.6	0.1312	16.84
RHZSM-3	453.0	0.127	16.89
RHZSM-4	358.7	0.133	17.54



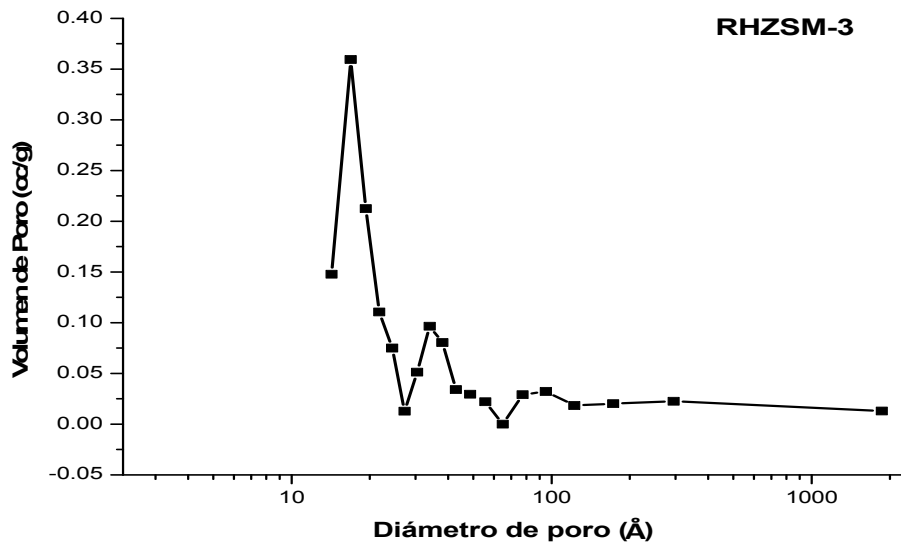
Gráfica 8. Isothermas de adsorción de las muestras RHZSM-1, RHZSM-2, RHZSM-3 y RHZSM-4.



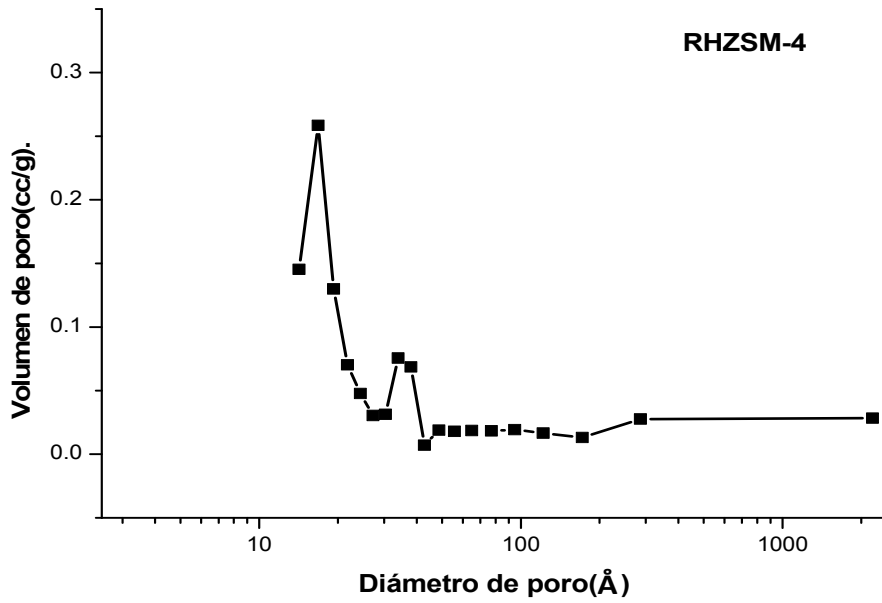
Gráfica 9. Distribución de tamaño de poro, muestra RHZSM-1.



Gráfica 10. Distribución de tamaño de poro, muestra RHZSM-2.



Gráfica 11. Distribución de tamaño de poro, muestra RHZSM-3.



Gráfica 12. Distribución de tamaño de poro, muestra RHZSM-4.

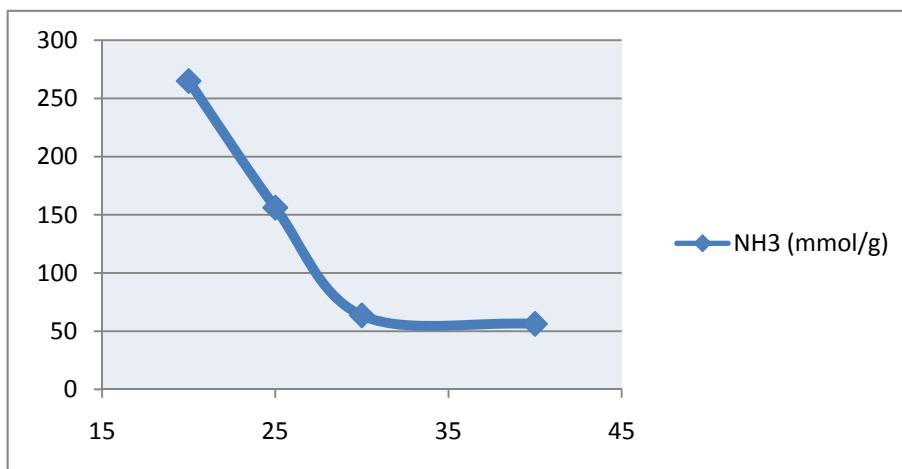
2.6 ACIDEZ TOTAL.

La adsorción de amoníaco es una técnica utilizada para determinar la acidez superficial ó acidez total. Para llevar a cabo este análisis se hace un pretratamiento (degasificación) con el objeto de eliminar el agua adsorbida por la zeolita a una temperatura de 150 °C. Posteriormente se hacen las mediciones de amoníaco adsorbido en un equipo AUTOSORB QUANTOCROME a una temperatura de 35°C con un flujo de NH₃ constante.

La cantidad de amoníaco adsorbido por las muestras RHZSM-1,-2,-3 y 4 se muestran en la Tabla 12. De aquí podemos ver que la acidez total se incrementa conforme la relación Si/Al disminuye (Gráfica 13).

Tabla 12. Acidez total, adsorción de amoníaco de las muestras RHZSM-1, -2, -3, y -4.

Muestra	NH₃ (mmol/g)
RHZSM-1	56.3
RHZSM-2	63.6
RHZSM-3	156.2
RHZSM-4	265



Gráfica 13. Acidez total respecto a la relación Si/Al de las muestras RHZSM-1, -2, -3, -4.

2.7 TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE PIRIDINA.

La termodesorción de piridina acoplada a la espectroscopía infrarroja, es una técnica que se utiliza para dar información de la cantidad de sitios ácidos Brönsted (hidroxilos ácidos) y Lewis (contenido de aluminio en el sólido).

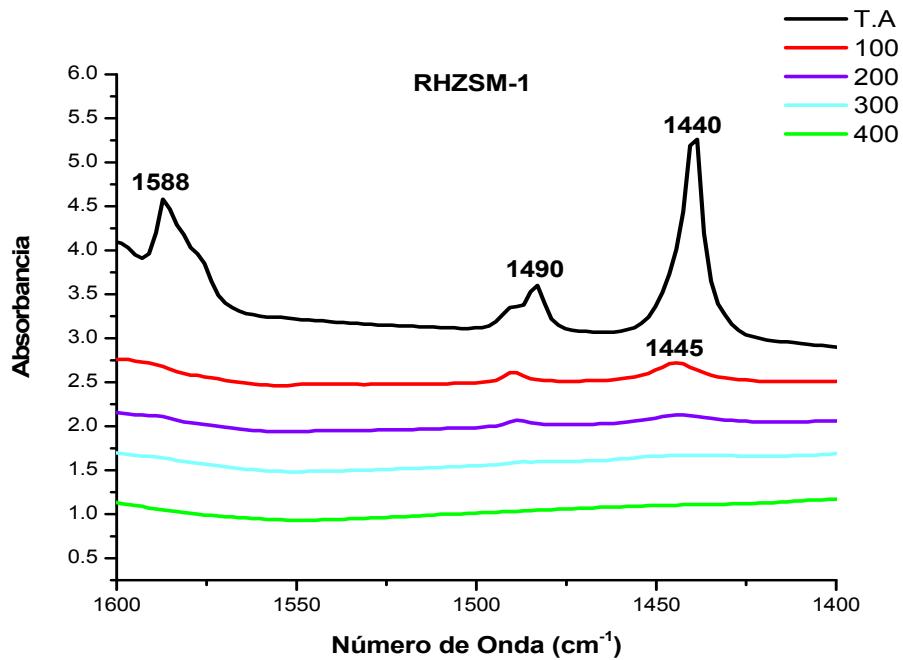
Se analizaron las muestras por FTIR utilizando piridina como molécula sonda para determinar sus propiedades ácidas. Para llevar a cabo el análisis, las muestras se analizan en forma de pastillas autosoportadas, sometidas previamente a la activación *in situ* con vacío a 400° C antes de adsorber la piridina. Todos los análisis se llevaron a cabo en un equipo marca NICOLET FTIR modelo MAGNA 560 con resolución de 4 cm⁻¹ y 50 barridos.

La ventaja de esta técnica es que permite distinguir las diversas coordinaciones de la piridina con el sólido bajo estudio, es decir se producirán bandas a una frecuencia determinada debida a los modos de vibración que presenta la piridina cuando se coordina a uno de estos sitios, permitiendo diferenciar un sitio ácido Brönsted de uno Lewis [44]. La piridina al adsorberse en los sitios ácidos de Lewis presentan bandas características a 1450, 1580 y 1650 cm⁻¹ mientras que cuando se adsorbe en los sitios Brönsted se presentan a 1540 y 1640 cm⁻¹ [44].

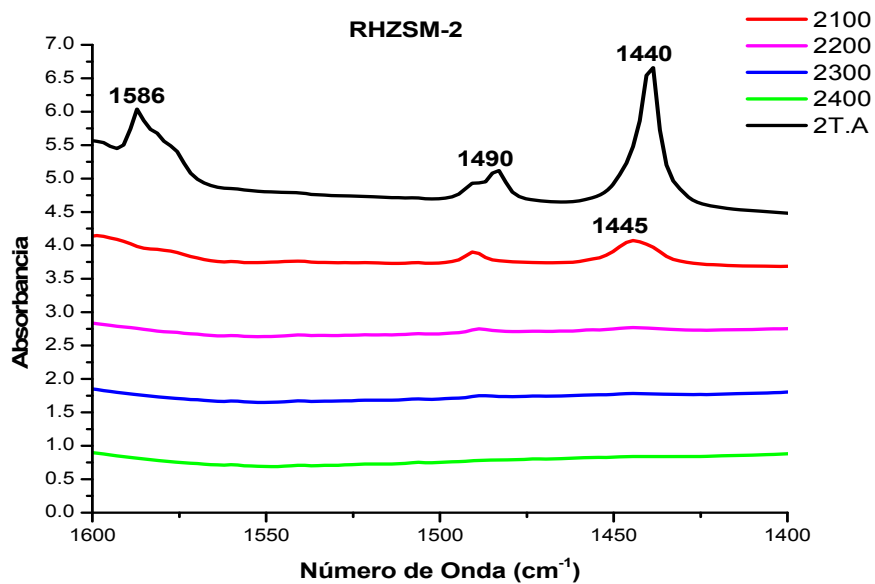
Los espectros obtenidos de las muestras RHZSM-1, -2, -3 y -4 se muestran en las gráficas 14 a 17. En las gráficas se muestra en la parte superior el espectro de la piridina adsorbida a temperatura ambiente (T.A). Posteriormente y en forma descendente se muestran los espectros obtenidos al iniciar la desorción de piridina a 100 ° C, 200 °C, 300 °C y finalmente el espectro de la muestra desorbida a 400 °C.

En general los espectros obtenidos presentan un comportamiento similar, predominan los sitios Lewis y las bandas de vibración de la piridina desaparecen mayoritariamente a los 100°C. En las muestras RHZSM-1, RHZSM-2 Y RHZSM-3 no se manifiestan sitios ácidos de Brönsted. En la muestra RHZSM-4, la banda característica de los sitios tipo Brönsted (~ 1545 cm⁻¹) se observa de baja intensidad.

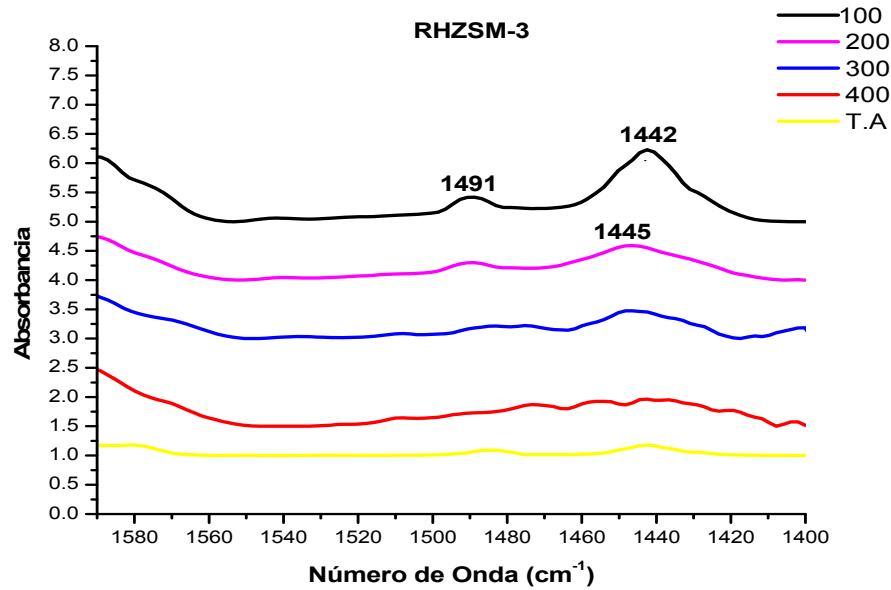
Considerando que la cantidad de piridina adsorbida por los sitios Lewis y Brönsted es igual a la cantidad de la piridina añadida, entonces es posible conocer la cantidad de piridina en los sitios ácidos (Tabla 13).



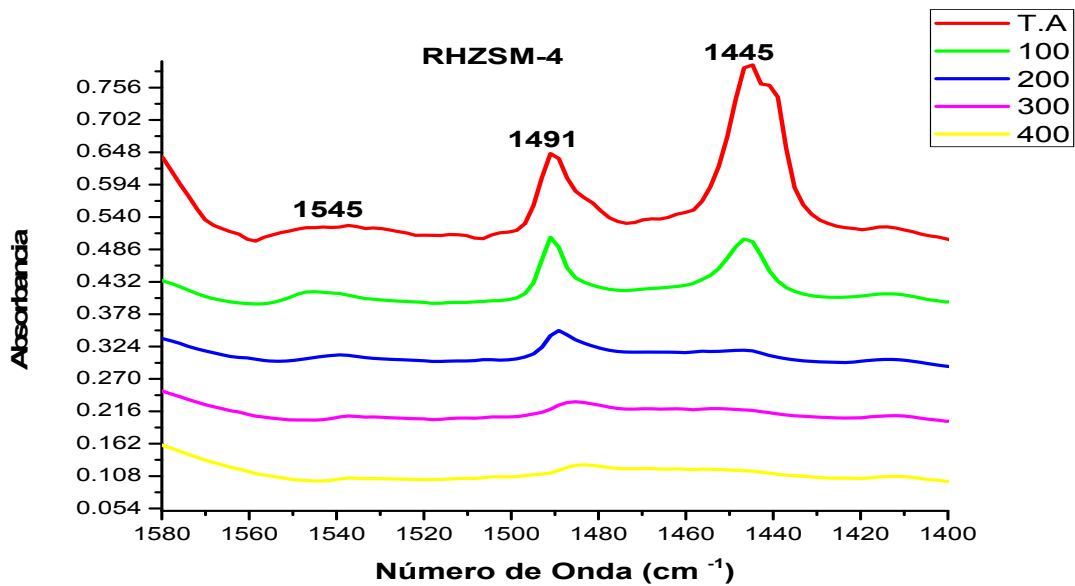
Gráfica 14. Espectro FT-IR de piridina adsorbida y el efecto de la temperatura, muestra RHZSM-1.



Gráfica 15. Espectro FT-IR de piridina adsorbida y el efecto de la temperatura, muestra RHZSM-2.



Gráfica 16. Espectro FT-IR de piridina adsorbida y el efecto de la temperatura, muestra RHZSM-3.



Gráfica 17. Espectro FT-IR de piridina adsorbida y el efecto de la temperatura, muestra RHZSM-4.

Tabla 13. Reporte de la cuantificación de sitios ácidos en cada muestra, en base a la espectroscopía FT-IR de adsorción y termodesorción de piridina.

Muestra	Temperatura (° C)	Brönsted (μmoles/g)	Lewis (μmoles/g)	Total (μmoles/g)
RHZSM-1	50	1	881	882
RHZSM-2	50	0	969	969
RHZSM-3	50	0	1183	1183
RHZSM-4	50	2	271	273
RHZSM-1	100	2	104	106
RHZSM-2	100	0	212	212
RHZSM-3	100	0	568	568
RHZSM-4	100	5	76	81
RHZSM-1	200	3	45	48
RHZSM-2	200	0	26	26
RHZSM-3	200	0	266	266
RHZSM-4	200	0	11	11
RHZSM-1	300	0	21	21
RHZSM-2	300	0	13	13
RHZSM-3	300	0	233	233
RHZSM-4	300	0	5	5
RHZSM-1	400	0	2	2
RHZSM-2	400	0	8	8
RHZSM-3	400	0	114	114
RHZSM-4	400	0	5	5

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se sintetizaron cuatro muestras de zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio, RHZSM-1 (Si/Al=40), RHZSM-2 (Si/Al=30), RHZSM-3 (Si/Al=25) y RHZSM-4 (Si/Al=20), teniéndose que la muestra con menor contenido de aluminio se denota como RHZSM-1 y la de mayor contenido como RHZSM-4. Cada una de las muestras se analizó por diferentes técnicas para su caracterización. De los difractogramas obtenidos pudimos determinar que el material cristalino obtenido corresponde a la formación de la fase cristalina de la zeolita ZSM-5, cuya cristalinidad disminuye conforme se incrementa el contenido de aluminio. Junto con la fase cristalina ZSM-5 podemos apreciar la presencia trazas de clinoptilolita (Gráficas 3 y 4).

Por otra parte, cuando observamos el espectro infrarrojo de las muestras sintetizadas, podemos apreciar que conforme se incrementa el contenido de aluminio en cada muestra la posición de la banda de vibración, correspondiente al alargamiento simétrico externo, se corre a un número de onda menor (Tabla 9).

Con ayuda de la resonancia magnética nuclear pudimos constatar que el Al se incorpora en el armazón estructural la cantidad de aluminio se incrementa, la relación Si/Al disminuye (Tabla 10).

En general las muestras obtenidas muestran un área superficial que disminuye conforme disminuye su cristalinidad, manteniéndose el tamaño promedio de poro (16.8 Å), a excepción de la muestra RHZSM-4 en la que su valor es mayor (17.5 Å) (Tabla 11). Además, la distribución de tamaño de poro muestra tanto la presencia de microporos como de mesoporos de entre 30 y 40 Å (Gráficas 9 a 12).

Respecto a la acidez de las muestras, podemos apreciar que ésta se incrementa conforme se disminuye la relación Si/Al, es decir conforme se incrementa su contenido de aluminio (Gráfica 13). Sin embargo, la termodesorción de piridina nos indica que la fuerza ácida es baja ya que podemos apreciar la desaparición casi completa de las bandas de vibración de la piridina asociadas a los sitios ácidos a 100°C, aunque para el caso de la muestra RHZSM-4 esta pérdida comienza a los 200° y desaparece casi totalmente hasta los 300°C (Gráficas 14 a 17).

La presencia de sitios Lewis predomina en todas las muestras, salvo una pequeña cantidad de sitios Brønsted asociada a las muestras RHZSM -1 y -4 que desaparece completamente a los 200°C para la muestra RHZSM-4 y a los 300°C para la muestra RHZSM-1 (Tabla 13). Resumiendo, podemos concluir que las cenizas de cáscara de arroz y la clinoptilolita son fuentes viables de silicio y aluminio respectivamente. Sin embargo, si estandarizamos al 100% el contenido total de los elementos determinados por fluorescencia (Tabla 7), debemos considerar que la clinoptilolita presenta ≈11% de elementos adicionales al Si y Al

mientras que las cenizas de cáscara de arroz solo presentan $\approx 3\%$. Así cabe la posibilidad de que la clinoptilolita sea un reactivo limitante para poder disminuir la relación Si/Al manteniendo la cristalinidad de la zeolita.

Las muestras obtenidas corresponden a una zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio, de aquí que se procedió a probarlas como adsorbentes de compuestos nitrogenados. Para lo cual las muestras fueron enviadas al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) para realizar las pruebas de adsorción las cuales se realizaron en base a una mezcla modelo que se definió considerando la presencia de compuestos nitrogenados de tipo básico (quinolina) y no-básico (carbazol e indol), típicos del gasóleo. Para esto se determinaron las concentraciones de los compuestos nitrogenados (mg/g) de las muestras obtenidas en las pruebas de adsorción, con un Analizador Antek Multitek (Tabla 14).

Tabla 14. Capacidad de adsorción de las muestras sintetizadas (reporte del IMP).

Muestra	Quinolina	Indol	Carbazol	Adsorción Total (mg/g)
RHZSM-1	9.5	4.2	7.3	20.9
RHZSM-2	11.7	4.9	7.7	24.2
RHZSM-3	13.3	6.0	3.4	22.6
RHZSM-4	13.1	5.7	8.5	27.3

De los resultados obtenidos podemos observar que la zeolita ZSM-5 muestra preferencia por la quinolina, sin embargo no discrimina ningún compuesto nitrogenado aún cuando sus dimensiones moleculares oscilan entre 6.6 (quinolina) y 7.4 Å (indol y carbazol).

De los resultados obtenidos podemos concluir que es posible sintetizar con este método zeolita ZSM-5 con diferente contenido de aluminio. Sin embargo, para poder incrementar este contenido será necesario buscar otra fuente de aluminio alternativa con una pureza mayor. Debido a que la cristalinidad y el área superficial están correlacionadas, se puede pensar en cambiar las condiciones experimentales de síntesis con el fin de incrementar la cristalinidad de las muestras obtenidas. El incremento en el contenido de aluminio favorece la capacidad de adsorción total de las muestras por los compuestos nitrogenados, disminuyendo su selectividad, lo que lo convierte en un adsorbente no selectivo idóneo como adsorbente en mezclas de compuestos. La capacidad de adsorción no presenta relación con el grado de cristalinidad de las muestras por lo que podemos establecer que la adsorción no se lleva a cabo en los microporos de la

estructura sino en la superficie de ésta. Sin embargo es necesario continuar con este estudio con el fin de entender el proceso que se lleva a cabo entre la zeolita ZSM-5 y los compuestos nitrogenados.

ANEXOS

ANEXO A.

DIFRACCION DE RAYOS X.

Los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda es cercana al Angstrom ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$), cubren la porción del espectro electromagnético comprendida entre el ultravioleta y los rayos δ . Los rayos X se producen cuando un haz de electrones, acelerado por un alto voltaje (unas cuatro decenas de kilovolts) incide sobre un blanco metálico

Históricamente la difracción de rayos X por cristales se ha tratado de dos maneras. La primera se debe a Von Laue, quien diseñó el primer experimento de difracción de rayos X y desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción por cristales en una forma compleja y difícil de aplicar. La segunda, basada en la ley de Bragg: presenta a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de reflexión.

La difracción de rayos X (DRX) o cristalografía de rayos X es una técnica que consiste en hacer incidir sobre una muestra un haz de rayos X, en la que la muestra presenta una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes. Este ordenamiento sigue una secuencia de planos separados por una distancia característica y el haz incidente experimenta fenómenos de difracción. La radiación incidente se refleja en la secuencia de planos espaciados por la distancia d , con ángulo de incidencia igual al ángulo de difracción Θ (figura A1) y se producen fenómenos de interferencia entre los distintos haces reflejados. Solo si el ángulo de incidencia satisface la ley de Bragg la interferencia será constructiva. Para los demás ángulos las interferencias son destructivas.

$$\text{Ley de Bragg } n\lambda = 2d \text{ sen } \Theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y Θ es el ángulo que se forma entre el haz incidente y el haz difractado.

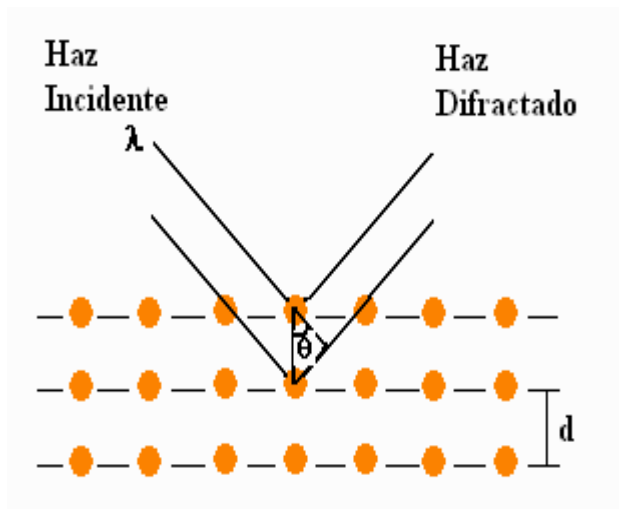


Figura A1. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos.

De aquí que la difracción de rayos X se utilice ampliamente en la caracterización de materiales cristalinos como las zeolitas. A partir del patrón de difracción de rayos X característico es posible obtener información tanto cualitativa como cuantitativa.

Cualitativamente: para identificar el material cristalino y/o detectar la existencia de otras formas cristalinas.

Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de celda unitaria.

Aunque es una de las técnicas más utilizadas en evaluaciones cuantitativas, la DRX presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la zeolita en cuestión con las de una muestra patrón la cual se considera perfectamente pura y cristalina. Para una evaluación cuantitativa debe tenerse sumo cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse ya que algunas señales especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita.

ANEXO B.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. Se suele considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0.75 a 1000 μm (número de onda $[\nu]$ de 13000 a 10 cm^{-1}). Este intervalo se divide a su vez en varias regiones, IR cercano (NIR, de sus siglas en inglés) con una longitud de onda que está comprendida entre 0.7 y 2.5 μm . (ν entre 14300 y 4000 cm^{-1}), IR medio (MIR) cuya longitud de onda está comprendida entre 2.5 y 25 μm (ν entre 4000 y 400 cm^{-1}) y es la región más comúnmente utilizada por corresponder a las frecuencias de vibración de las moléculas. Por último el IR lejano (FIR) con longitudes de onda comprendidas entre 25 y 1000 μm (ν entre 400 y 10 cm^{-1}).¹

La espectroscopia FT-IR es la medición de la absorción de la luz infrarroja por una muestra, técnica que permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas o gaseosas además de ser una de las técnicas más versátiles, económicas y rápidas de identificación molecular. En la actualidad, la mayoría de los espectrómetros utilizan la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), para seleccionar la longitud de onda adecuada.

Los componentes más destacados de un equipo FTIR son la fuente, el detector y el interferómetro de Michelson. El interferómetro de Michelson (Figura B1) es un instrumento que emplea la interferencia de dos ondas de luz para medir con gran precisión longitudes de onda. Consiste en dos espejos planos perpendiculares entre sí, uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a una velocidad constante. Entre los dos espejos, se encuentra situado un separador o *Beamsplitter*, donde parte de la radiación se refleja hacia un espejo y parte se transmite hacia el otro. Una vez que los haces vuelven al separador, interfieren y de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. Así, los dos haces, con una diferencia de fase, que depende del camino óptico entre ambos, se dirigen al detector.

El patrón de interferencia generado, que se denomina interferograma, contiene la información espectral y depende de la posición del carro que contiene el espejo móvil. La señal que mide el detector para obtener el interferograma debe ser muestreada en intervalos iguales de diferencia de camino de una manera precisa, lo que se consigue mediante el uso de un laser He-Ne.

A partir de 1971, con la aparición de la propuesta por Flanigen, la espectroscopia infrarroja se generalizó como técnica de caracterización estructural de zeolitas, siendo hoy la más utilizada para este fin. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y conteniendo el mismo tipo de subunidades

estructurales tales como dobles anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y aperturas de poro.

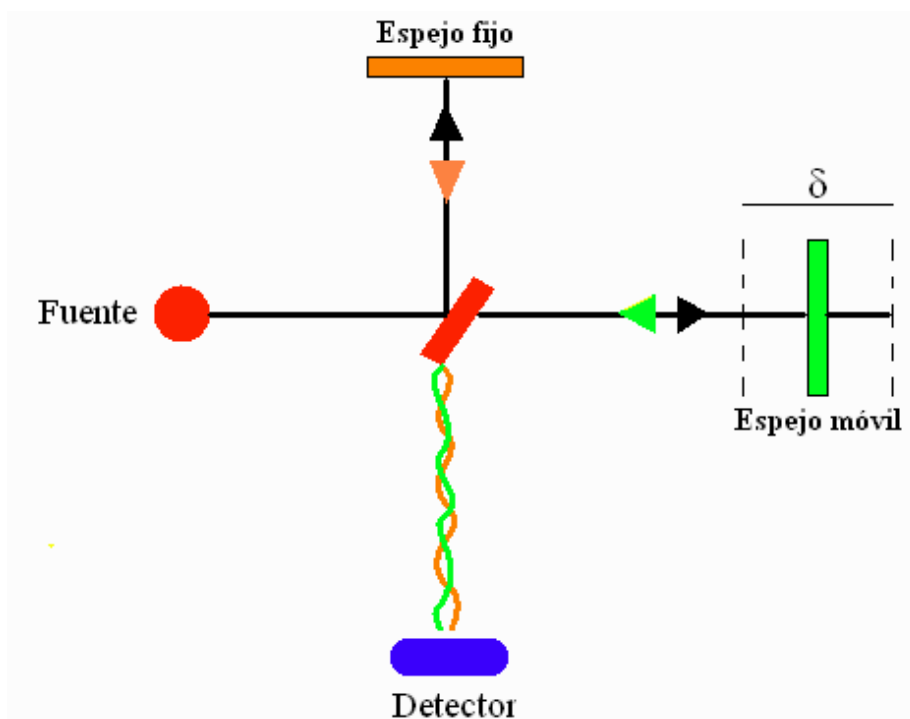


Figura B1. Esquema de un interferómetro de Michelson.

De acuerdo a Shirazi , [36] el espectro infrarrojo de la zeolita ZSM-5 en diferentes formas, sintetizada, calcinada o intercambiada se registra en el intervalo de $1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Las bandas de adsorción cercanas a 788 , 1084 y 1218 cm^{-1} han sido asociadas a la vibración interna del tetraedro TO_4 de la ZSM-5. Las bandas de 1218 y 1084 cm^{-1} generalmente cambian a número de onda mayor con el incremento en la relación Si/Al. Las bandas cercanas a 1218 y 543 cm^{-1} dan información sobre las diferencias entre la zeolita ZSM-5 y otros tipos de zeolitas. La vibración de alargamiento asimétrico externo cerca a 1218 cm^{-1} se ha asociado a la presencia de estructuras que contienen cuatro cadenas de anillos de 5 miembros, como en el caso de la estructura ZSM-5.

La banda alrededor de 1084 cm^{-1} es atribuida a la vibración de alargamiento asimétrico interno de las uniones Si-O-T y se ha observado que cambia hacia números de onda mayores con el incremento en la relación Si/Al de la zeolita. La banda cerca de 788 cm^{-1} se asocia al alargamiento simétrico de las uniones externas, y la banda cerca de los 543 cm^{-1} se asocia a la vibración de la red de anillos dobles de 5 de las uniones externas. La absorbancia a 450 cm^{-1} se debe a las vibraciones de doblamiento T-O del tetraedro interno TO_4 . Las bandas de absorción a 543 y 450 cm^{-1} son características de la estructura cristalina ZSM-5 y la relación de sus intensidades da un estimado del grado de cristalinidad de la muestra.

ANEXO C.

FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Cuando la energía de un fotón incidente sobre una muestra es mayor que la energía de ionización, de los átomos que constituyen la muestra, el fotón puede desprender electrones. El hueco originado en la capa interna de cada átomo se ocupa cuando un electrón de una capa externa se traslada hacia la interna y emite un fotón X de frecuencia inferior (figura C1). La radiación emitida se conoce como radiación fluorescente.

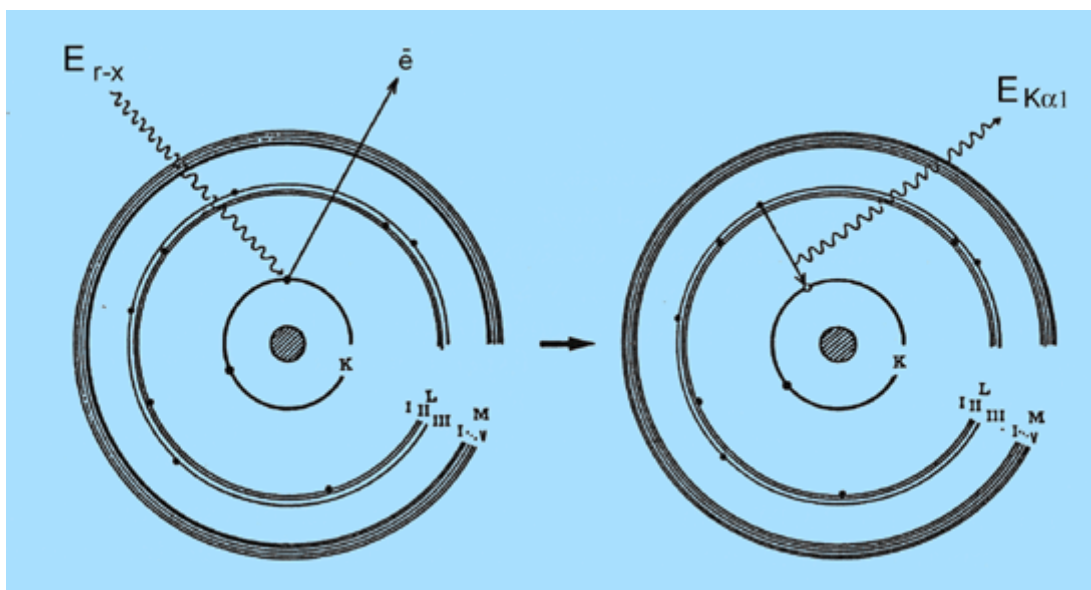


Figura C1. Mecanismos de emisión de los rayos X fluorescentes.

A la excitación producida por bombardeo de fotones, utilizando tubos de rayos X como fuente de radiación, se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Al proceso de excitación de la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X (FRX).

La FRX es la técnica empleada, normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental exacta de una sustancia, pues permite determinar todos los elementos del sistema periódico, desde el flúor hasta el uranio, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos. Además, mediante el uso de patrones adecuados, es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

Cuando bombardeamos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. Consideremos que los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en distintos niveles y subniveles de energía y que se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental.

El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

Al ser las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (se denominan $K\alpha$, $K\beta$, ...), siendo esta la serie de mayor energía (menor longitud de onda).

Los rayos X característicos se designan como K, L, M o N para denotar las capas donde se originaron. Además se utilizan alfa (α), beta (β) y gama (γ) como símbolos para distinguir los rayos X originados mediante la transición de los electrones más externos. Así un rayo $K\alpha$ se produce por la transición de un electrón de la capa L a la capa K pero uno $K\beta$ de la M a la K. dado que dentro de dichas capas hay múltiples subniveles correspondientes a electrones con mayor o menor nivel de energía hace falta determinar esta nomenclatura incluyendo α_1 , α_2 o β_1 , β_2 etc. Figura C2.

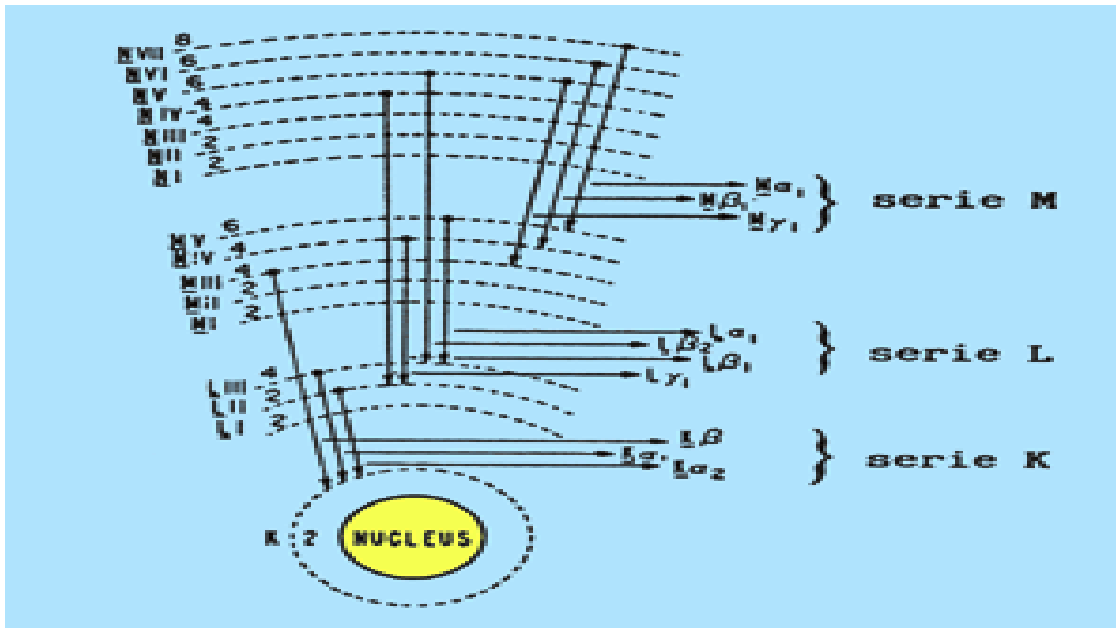


Figura C2. Emisión de rayos X fluorescentes α_1 , α_2 o β_1 , β_2 .

Cuando un espectrofotómetro se opera al aire, la región espectral mejor definida se encuentra en el intervalo de longitudes de onda de 0.4 a 3.0 Å. Esto quiere decir que los elementos con número atómico entre 21 y 55 se pueden detectar por sus espectros K, mientras los que sean de número atómico mayor de 55 se identifican mejor con sus espectros L. Para determinar la presencia de elementos con número atómico menor que 21 se requieren espectrofotómetros modernos en los que la absorción debida al aire se minimice trabajando en vacío.

Es importante destacar que el tipo de tubo de rayos X para los estudios por fluorescencia es diferente al utilizado para los estudios por difracción de rayos X ya que tienen que producir radiación “blanca” para que todas las longitudes de onda estén presentes y así sea igualmente probable la excitación de cualquier tipo de átomo.

La comparación con los espectros conocidos de los elementos de la tabla periódica permite la identificación de los átomos cuyos espectros de fluorescencia han sido detectados. Se puede decir que la intensidad de la radiación fluorescente de un constituyente de la muestra es proporcional al porcentaje del elemento, pero siempre a sabiendas de que dicha dependencia puede ser no lineal.

Si podemos identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, podemos conocer los elementos que componen la muestra y si podemos medir sus intensidades podremos conocer sus respectivas concentraciones. La técnica que se encargue de esta tarea recibe el nombre de espectrometría de fluorescencia de rayos X o, también, espectrometría de rayos X;

los equipos instrumentales que se utilizan para este fin son los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

En la figura C3 se muestra el esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X clásico o **espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda**. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos.

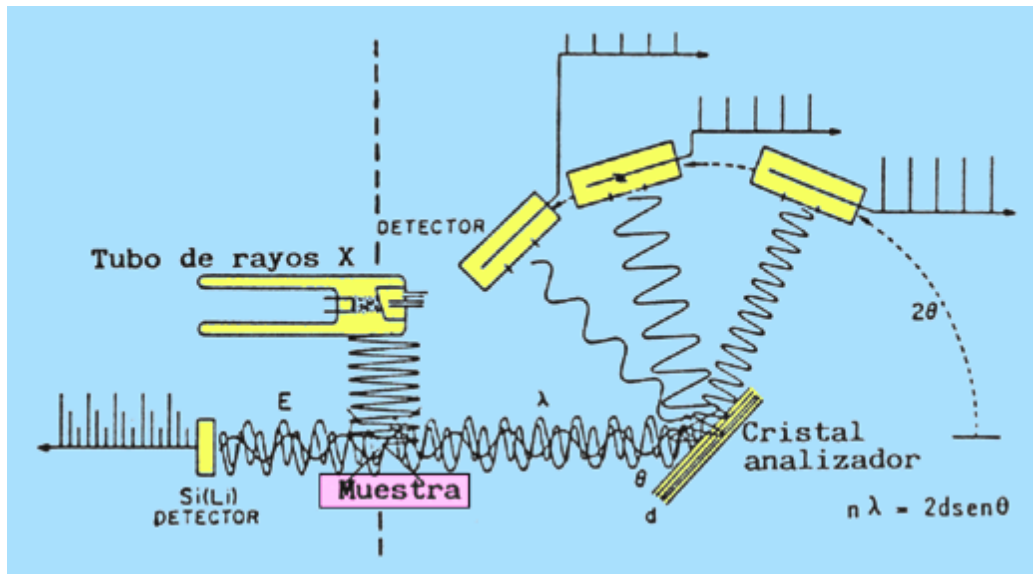


Figura C3. Equipo de fluorescencia de rayos X.

En los últimos años ha tenido un gran desarrollo la **espectrometría de rayos X de dispersión de energías**. Ésta surge de semiconductores, principalmente de Si (Li), como detectores de los rayos X. La relativamente elevada resolución de éstos (entre 160-180 eV) permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticas en función de la diferencia entre sus energías.

En un espectrómetro de rayos X de dispersión de energías (figura C3, parte izquierda), el detector recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

ANEXO D.

ANÁLISIS TEXTURAL.

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

Esta técnica tiene como principio la adsorción de gases sobre la superficie del sólido a estudiar para determinar posibles cambios en su estructura interna. El gas comúnmente utilizado para determinar áreas superficiales es el nitrógeno (N_2) A 77 K el cual forma una monocapa sobre el sólido adsorbente. Se mide entonces la cantidad de nitrógeno adsorbida a una temperatura dada en función de la presión (P) del gas en equilibrio con el sólido, esto está representado por la variación de peso que sufre el sólido luego de estar expuesto al gas a una presión dada.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas (P/P_0) de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. En la figura D1 se muestra un esquema de cada una de ellas.

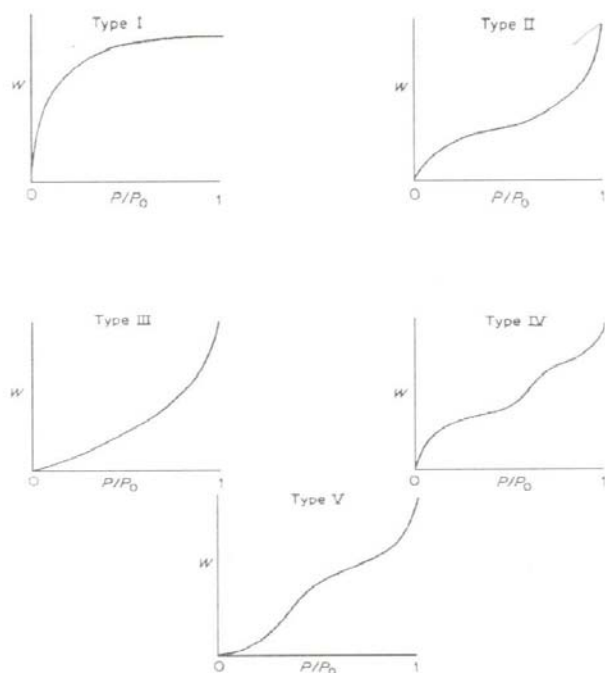


Figura D1. Esquema de los 6 tipos de Isotermas de adsorción.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macro porosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO.

Para determinar la distribución de tamaño de poro, se realiza el análisis de adsorción de nitrógeno hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atmósfera al punto de ebullición normal). A $P/P_0 \rightarrow 1$, donde P_0 es la presión de saturación, todo el volumen de espacios vacíos se llenan con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos, y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos puede graficarse el volumen desorbido en función del radio de poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del tamaño de poro.

VOLUMEN TOTAL DE PORO.

El volumen total de poro es derivado por la cantidad de vapor adsorbido a una presión relativa cercana a la unidad asumiendo que los poros están llenos del líquido adsorbato. Si el sólido no contiene macroporos la isoterma permanecerá casi horizontal en un rango de P/P_0 acercándose a la unidad y el volumen de poros está bien definido. Sin embargo en la presencia de macroporos la isoterma sube rápidamente cerca de $P/P_0 = 1$ y en límite de macroporos puede exhibir un aumento vertical. El volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ads}) puede convertir el volumen de nitrógeno líquido (V_{liq}) contenido en los poros usando la ecuación:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}$$

En la que P_a y T son a temperatura ambiente respectivamente y V_{ads} es el volumen molar del líquido adsorbato ($34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de nitrógeno).

ANEXO F.

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

El espectro de RMN obtenido nos puede dar información estructural muy valiosa del material estudiado. En él se registra la absorción de energía por los núcleos como una señal con altura (de la línea base promedio) y anchura (en la mitad de la altura) que es el reflejo de las características del sistema de espines. Cada señal se manifiesta a diferentes valores cuantificables de frecuencia conocido como **desplazamiento químico**. El desplazamiento químico es el fenómeno mediante el cual núcleos iguales absorben energía con frecuencias ligeramente distintas entre sí de acuerdo al medio electrónico que rodea a cada uno, permitiendo la distinción de su entorno químico.

La información básica y más importante en el estudio de las zeolitas por resonancia magnética nuclear de alta resolución se ha encontrado en el estudio del entorno tanto del Al como del Si estructural. Lo cual se ha facilitado enormemente con el surgimiento de la técnica del ángulo mágico spin (MAS), esto es, la colocación de la muestra a un ángulo θ de $54^{\circ}44'$ del campo magnético externo B_0 . Esto con el fin de eliminar la anisotropía y los acoplamientos dipolares de los núcleos que producen señales espectrales sumamente anchas. Entonces cuando θ tiene un valor de $54^{\circ}44'$, las interacciones dipolares se eliminan y las anisotropías del cambio químico se promedian a su valor isotrópico.

Para el caso de los espectros MAS NMR ^{27}Al se puede obtener información sobre la distribución de la carga local alrededor del núcleo de ^{27}Al , es decir, el número de coordinación y la simetría del poliedro AlOn en las zeolitas. Por tanto es posible distinguir claramente entre el Al con coordinación IV y VI en las unidades AlO_4 y AlO_6 presentes en los armazones zeolíticos, y seguir su evolución a lo largo de un tratamiento termoquímico. Los intervalos del desplazamiento observados son alrededor de + 50 a + 80 ppm para el AlO_4 , alrededor de -10 a + 20 ppm para el AlO_6 y de alrededor de +30 a + 40 ppm se han propuesto para las unidades AlO_5 relativamente raras. Además, cuando se obtienen señales características bien separados, es posible obtener cuantitativamente el Al tetraédrico y octaédrico presente en las muestras de forma directa, a partir de las intensidades de sus señales.

1.5 BIBLIOGRAFIA.

- [1] A.F Cronsted , Akad. Hand.Stockholm, 18 (1756) 120-30.
- [2] H. de St Claire – Deville Compt. Rend. 54 (1862), 324.
- [3] O. Weigel and E. Steinhoff, Z (Kristallogr., 61 (1925) 125-54.
- [4] J.W Mc Bain, The Sorption of Gases and Vapors by Solids , Ch. 5, Rutledge and Sons , London 1932.
- [5] R.M Barrer ; J. Soc Chem .Ind: 64 (1945) 130.
- [6] D.W Breck ,W.G, Eversole,R.M Milton, T.B Reed, T.L Thomas ; J.Am. Chem.Soc. 78(1956) 59-63.
- [7] Barrer,.R.M Meier: “Hydrothermal chemistry of the silicates.Part VIII. Low Temperature crystalgrowth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogues.” J.ChemSoc., 195 (1959).
- [8] Wilson, S.T., Lok, B.M., Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.310.440 (1982).
- [9] Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. y Flannigen, E.M.; U.S. Patent 4.440.871 (1984).
- [10] C.A Massina ,B.M Lok .E.M Flanigen ;U.S. Patent 4544(1985) 143.
- [11] H.Liu, X, Bao,W. Wei,G.Shi ; Microporous,Mesoporous Mat, 66(2003) 117.
- [12] T. Yanagisawa,T.Shimizu,K.Kuroda, K.Kato; Bull. Chem. Soc. Japan, 63 (1990) 988-1535.
- [13] R.M. Barrer; P.J. Denny; Journal of the Chemical Society; 1961, 971.
- [14] Atlas of Zeolite Framework Types, 5th; Ch. Baerlocher; L.B. McCusker, D.H. Olson (Eds), 2001, Elsevier.
- [15] Bosch Pedro ,etal. Zeolitas Naturales. Caracteristicas Propiedades y Usos . Universidad Nacional Autonoma de México (2011).
- [16] J.Perez-ParienteMaterialeszeoliticos: Sintesis y Propiedades y Aplicaciones (J.Garcia Martínez; J.Perez Pariente Eds) 2002 Publicaciones Universidad de Alicante pag 13.
- [17]D.W Breck ; “Zeolites Molecular Sieves”; Jhon Wiley , Sons.Inc(1974).

- [18] Argauer R. J ,Landolt, G.R. US Patent 3702886, 1972.
- [19] Olson D.H ; Kokotailo,G.T. J. Phys.Chem 85, 1238 (1981)
- [20]Csicsery S.M."The cause of shape selectivity of transalkylation in zeolite ZSM-5
".J. Catal(1971)
- [21] W.Baur, R.Fischer. MFI. Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry.
2 Ed. New York, Springer Berlin Heidelberg, 2006: p. 132-62.
- [22] Frederick. A. Mumpton,Fishman P.H." The application of natural zeolites in
animal science and aquaculture. State University College ,N.Y (1977).
- [23] Giuseppe Gianneto Pace; Zeolitas; 2da edición Año 2000; Editorial
InnovacionTecnologica; Facultad de Ingenieria UCV Caracas- Venezuela.
- [24] E.G Deruane, Intercalation Chemistry. M.S Whitthinham y A.J. Jacobsen (Eds)
Academic Press, New York (1982), 101.
- [25] Hölderich, W., Hesse, M., Näumann, F.; "Zeolites: Catalysts of organic
synthesis", ngew. Chem. Int. Ed. Encl., 27, 226 (1988).
- [26] Tanabe, K., y Hölderich, W.F.; "Industrial application of solid acid-base
catalysts"; Applied Catalysis A: General; 181, 399-434 (1999).
- [27] Chen, N.Y., Degnan, T.E.; "Industrial catalytic applications of zeolites.
Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are
more stable and gasoline-selective than silica-alumina", Chem. Eng.
Prog.,february, 32 (1988).
- [28] Weitkamp, J.; "Zeolites and catalysis", Solid State Ionics, 131, 175-188 (2000).
Weitkamp, J.; "Catalysis and Adsorption by zeolites" (Öhlmann et al.,Eds).
- [29] G. Giannetto y M. Guisnet , Rev. Soc. Venezolana de Química, 10, 1987.
- [30] D. Barthomuef ,ActualiteChimique, Soc. Chim.Francia. 1986.
- [31] C. Miradatos y D. Barthomuef, J. Catal., 93 1985, pag 246.
- [32] D. Barthomuef. Beaumont. R. " X e Y Aluminium – Deficient and Ultrastable
Faujasite Type Zeolites. Catalytic Activity". J. Catal, 1973 , 30, 288-297.
- [33] Senchenya ,I.N ; Kasansky. V.B and Beran. S. " Quantum Chemical study of
the effect of the structural characteristics of zeolites on the properties of the their
Bridging OH groups ". J. Phys. Chem 1986, 90 ,4857 – 4859.

[34] Norma A. Sanchez Flores. G Pacheco Malagon. J.Saniger Blesa. P,Perez Romo. " New synthesis technique of supported ZSM-5 using órgano-alumino-silicic gels.

[35] A. Corma. Chem Rev. 95 (1995) 559.

[36] L.Shirazi,E.Jamshidi. "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology acidity and crystal size" Cryst.Res. Technol.43.No,12, 1300-1306 (2008).

REFERENCIAS GENERALES.

R.M Barrer. "Hydrothermal Chemistry of Zeolites".Academic Press. 1982.

E. M. Flanigen, H.Van Bekkum, J.C Jansen. Introduction to Zeolite Science and Practice.Vol 58, Elsevier.

Valverde Palomino Jose Luis. Tesis Doctoral " Alquilación de Tolueno con Metanol mediante catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados. Universidad Complutense de Madrid (1991). Pags 15-32.] Pedro Bosch y Schiffter (2003). Zeolita. Una piedra que hierve, Editorial, La ciencia para todos. Vol 55, pags 1-84.

Martin Gomez Jose Maria. Tesis Doctoral. " Síntesis, Caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Universidad Complutense de Madrid (2001).

Handbook of Zeolite Science and Technology. 1 ed. New York: Marcel Dekker,Inc., 2003.

International Zeolite Association. Database International Zeolite Association.

www.iza.structure.

S. Murcia-Mascarós; en Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales (M. Faraldos; C. Goberna, Eds) **2002**, CSIC, Madrid, pág. 404.

Pedro Bosch Giral, Victor .H Lara Corona; Difracción Y fluorescencia de rayos X. Editorial Terracota pag 14.

A. López de Lacey; C. Márquez-Álvarez; en Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales; (M. Faraldos, C. Goberna, Eds.), 2002; C.S.I.C.,Madrid, pág. 153.

J. Morcillo; R. Madroñero; en Aplicaciones Prácticas de la Espectroscopía

Infrarroja (J. Morcillo; R. Madroñero, Eds), 1962, Facultad de Ciencias, Universidad de Madrid.

W.M. Grim III; W.G. Fateley; J.G. Grasseli; en Fourier Transform Infrared Spectroscopy (T. Theophanides, Ed), 1984, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, pág 35.

BERMUDEZ P. J., Teoría y Práctica de la Espectroscopía de Rayos X.. Primera Edición, Editorial Alhambra S.A., España. 1967.

WILLARD Hobart h., LYNNE L. Herrit, DEAN Jhon A., Métodos Instrumentales de Análisis, Compañía editorial S.A. México 1977.

SKOOG Douglas A., LEARY James J, Análisis instrumental, Cuarta edición, McGraw-Hill, España 2004, Pág. 436.

S.J. Gregg, K.S.W Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Londres (1967).

Langmuir. I.J Amer.Chem Soc.8 , 2221 (1916).

Hernandez Luna Martin. Herce Vigil. J.L. Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos. Universidad Nacional Autonoma de México.(1983).

Barrer,E.P; Joyner, L.G &Halenda,PP. (1951. " The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. J. Amer .Chem. Soc 73, 373-380.

E.M Flaningen; Zeolite Chemistry and Catalisys C.J.A Rabo, Eds ACS Monograph 171 , ACS Washington 1976 pag 80.

L. V. García: Transformación de aromáticos sustituidos sobre catalizadores zeolíticos, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, 1999, pp 20-37.

Rev. Per.Quim. Ing. Quim. Vol. 12 N°. 2, 2009. Págs. 49- 53.

P.A. Jacobs, H.K. Beyer and J. Cao, Microporous. Mat 4, 301 (1995).

http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1991/index.html.

Teresa Blasco Lanzuela : Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (Tesis)