



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESCALAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE UNA ZEOLITA TIPO MFI  
SINTETIZADA A PARTIR DE CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ.”**

**TESIS DE LICENCIATURA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**JUAN LUIS MACEDO SÁNCHEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



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: JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

**VOCAL:** Profesor: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

**SECRETARIO:** Profesor: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

**1er. SUPLENTE:** Profesor: JUVENAL FLORES DE LA ROSA

**2° SUPLENTE:** Profesor: FEDERICO DANIEL SANDOVAL IBARRA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA DEL CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET), UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES**

**SUPERVISOR TÉCNICO: GRACIELA PACHECO MALAGÓN**

**SUSTENTANTE: JUAN LUIS MACEDO SÁNCHEZ**

## AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado en el proyecto CONACYT – SENER HIDROCARBUROS 144141.

A la M. en C. Adriana Tejeda por su apoyo en la obtención de los análisis de difracción de rayos X.

A Viridiana Maturano y Hugo Sánchez por su disponibilidad y apoyo técnico.

A las doctoras Norma Angélica Sánchez Flores y Graciela Pacheco Malagón, por darme la oportunidad de trabajar con ustedes, por su apoyo, sus asesorías interminables, su paciencia conmigo y por impulsarme siempre a salir adelante.

Al Dr. José Ocotlán Flores por su compañerismo, por estar siempre dispuesto a ayudar, siempre con calma y buen humor. ¡Gracias coach!

A mis nuevas amigas: Adriana, Alejandra y Denisse. Por su compañía y apoyo, tanto en la vida y como en los entrenamientos, me motivan y alegran mis días.

A mis compañeros de la carrera, por las risas, las “reuniones”, las retas, los torneos, los proyectos, las confidencias, las aventuras y su amistad. Por formar parte de un lugar al cual llegar después de clases, un hogar en su momento: el hospicio.

A Diana Leticia Fernández Hidalgo, mi pequeña, Tú me enseñaste lo que es luchar, Tú me enseñaste lo que es ser amado incondicionalmente, a tu lado el tiempo no corría, soy enormemente bendecido por haberte encontrado. ¡Gracias!

A mi madre, por darme la vida, por darme tu cariño, por darme tu Alma. Solamente a ti te quiero hacer sentir orgullosa mamá, te mereces ver a tu hijo triunfar, te mereces esa satisfacción, te mereces esa columna en la cual apoyarte. ¡Te amo!

A mi hermano Carlos, tu compañía describe tu existencia en mi vida. Te quiero hermano, siempre estaré para ti. Si alguien supo entenderme, fuiste Tú.

A mi tía Pilar, gracias por tu apoyo incondicional. Sólo Tú.

A mi familia, lejana y cercana, porque a donde iba siempre era recibido con calor de hogar, a pesar de mis fallas nunca me han negado su apoyo y de alguna u otra manera he aprendido de ustedes. Sin su guía, no habría llegado hasta aquí.

## **DEDICATORIAS**

A mi abuela Cande, porque en mi etapa de estudiante no hubo un solo día en el que me faltara comida en la mesa, siempre estuviste atenta a mis necesidades y dispuesta a ayudar. Porque eres mi ejemplo a seguir por tu dedicación y constancia. Porque me has enseñado que siempre se puede aprender algo nuevo no importando la edad y perseverar hasta ser mejor. Gracias a ti tengo la meta de llegar a tu edad con tu salud, tu solvencia y tus hábitos. Eres mi ejemplo a seguir.

A la memoria de mi abuelo Aurelio, porque siempre me recibiste con una sonrisa al llegar a casa, por que junto con mi hermano a tu lado era con quien más disfrutaba pasar mi tiempo libre, tu simpleza de carácter y tu picardía son algo que tengo muy grabados en mi y que era lo que definía tu personalidad. Tu alegría por vivir y el fervor con el que agradecías e implorabas por un día más siempre los recordaré. Eras un amante de la vida y cuando pienso en ti te recuerdo con una gran sonrisa, gracias por enseñarme que a la vida siempre hay que sonreírle.

## ÍNDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO II. GENERALIDADES .....	5
Estructura de una zeolita tipo MFI .....	6
Propiedades y aplicaciones de una zeolita tipo MFI .....	14
Generalidades de los procesos de síntesis de una zeolita tipo MFI .....	19
Generalidades del escalamiento de procesos químicos .....	24
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	27
Procedimiento experimental.....	28
Caracterización de las muestras .....	36
CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	37
Caracterización por Espectroscopia Infrarroja .....	38
Caracterización por Difracción de rayos X .....	41
Caracterización de Análisis superficial por fisorción de N <sub>2</sub> .....	45
Discusión.....	50
CAPITULO V. CONCLUSIONES .....	57
ANEXOS .....	59
ANEXO A: Principios de las técnicas de caracterización.....	60
Espectroscopia Infrarroja.....	60
Difracción de rayos X .....	64
Análisis superficial por fisorción de N <sub>2</sub> [41].....	67
ANEXO B: Materiales, reactivos y equipos utilizados en este trabajo.....	75
ANEXO C: Memoria de cálculo del área superficial por fisorción de nitrógeno.....	76
BIBLIOGRAFÍA .....	80

# CAPITULO I.

## INTRODUCCIÓN

---

Debido a las nuevas regulaciones existentes a nivel mundial, la búsqueda de adsorbentes de compuestos nitrogenados, presentes en diesel y gasolina se ha retomado. De aquí el desarrollo de este trabajo como parte del proyecto SENER-CONACYT-HIDROCARBUROS 144141-- 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”.

Diferentes materiales han sido propuestos como adsorbentes de compuestos nitrogenados, sin embargo la eficiencia y el alto costo de los materiales hasta ahora utilizados han dirigido las investigaciones a la búsqueda de nuevos materiales. De aquí el interés de utilizar una zeolita tipo MFI sintetizada a partir de un material de desecho (cenizas de cáscara de arroz) con la finalidad de obtener un material adsorbente de bajo costo.

Trabajos previos, desarrollados en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM sustentan la base de este proyecto de tesis. Un método de síntesis novedoso para la obtención de silicalita-1 a partir de ceniza de cáscara de arroz permite la obtención de  $\approx 2$  g de silicalita-1 con un alto grado de cristalinidad [1]. Este método se basa en la formación de geles polialcóxidos que se puede esquematizar como una eterificación de un grupo hidroxilo del glicerol por un grupo silanol superficial débilmente ácido, lo que llamamos etapa de gelificación. Posteriormente, por la presencia de un director de estructura (hidróxido de tetrapropilamonio) y un tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo la cristalización de la zeolita, etapa de cristalización.

Sin embargo, la necesidad de utilizar cantidades entre 10 y 30 g por prueba de adsorción, condujo a llevar a cabo un proceso de escalamiento del método de síntesis utilizado. Esto con el fin de encontrar las condiciones experimentales mínimas que permitieran abatir costo y tiempo de preparación. Un estudio previo



de la primera etapa de síntesis, etapa de gelificación, permitió encontrar las condiciones óptimas para la preparación de un gel de a partir de 15 g de materia prima [2].

De aquí, que el objetivo del presente trabajo de tesis es encontrar las condiciones experimentales idóneas, en la etapa de cristalización, para obtener entre 10 y 30 g de silicalita-1 con una alta eficiencia y al menor costo. Para esto se tuvo que considerar tanto el incremento en masa de los reactivos como el incremento de capacidad del reactor utilizado. Por lo que se plantean como objetivos secundarios: obtener el tiempo de maduración óptimo y el volumen de director de estructura, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), mínimo para esta síntesis.

En México, la producción de la industria arrocera es del orden de 404 mil toneladas por año y con un desecho aproximado de 110 mil toneladas. A diferencia de otros cereales, como el trigo, cuya cascarilla (el salvado) es saludable para el aparato digestivo del ser humano y es común su uso como alimento de animales, la cascarilla de arroz no es comestible por su gran contenido de sílice (aproximadamente 22%), además de su bajo contenido de nutrientes. Asimismo, tiene muy poco poder calorífico (alrededor de 13MJ/Kg), en otras palabras, no es aconsejable utilizarlo como combustible. Por todas estas razones es un material poco utilizado [3].

La materia prima utilizada, para la realización de este trabajo, es cascarilla de arroz del molino de arroz "San José" de Jojutla, Morelos, México. La cascarilla calcinada a 500°C, sin ningún tratamiento previo produce lo que se conoce como cenizas de cáscara de arroz o RHA por sus siglas en inglés, Rice Hull Ashes. La composición química de esta ceniza fue obtenida por fluorescencia de rayos X en el laboratorio del instituto de geofísica de la UNAM, teniéndose como componente principal la sílice (Ver Tabla 1).

<b>Componente</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	93.914
TiO <sub>2</sub>	0.014
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.414
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.136
MnO	0.067
MgO	0.171
CaO	0.493
Na <sub>2</sub> O	0.074
K <sub>2</sub> O	1.304
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.314
Pérdida de peso	3.1
<b>Total</b>	<b>100.003</b>

Tabla 1: Composición química del RHA de Jojutla estado de Morelos, México. Análisis realizado por la Dra. Patricia Girón del Instituto de Geología de la UNAM.

Utilizando los resultados preliminares en la etapa de preparación del gel [2], se prepararon muestras de 15 y 30 g, manteniendo una relación RHA:Glicerol de 1:10 y un tiempo de gelificación de 10 h.

# CAPITULO II.

## GENERALIDADES

---

## Estructura de una zeolita tipo MFI

La estructura de las zeolitas está dada por un arreglo regular de silicatos los cuales están formados por una unidad estructural tetraédrica básica  $TO_4$ , integrada por un átomo de silicio o aluminio (átomo T) en el centro y cuatro oxígenos en los vértices lo que se denomina "ion ortosilicato" por la falta de cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio. Tiende por lo tanto a asociarse para compensar esa carga.

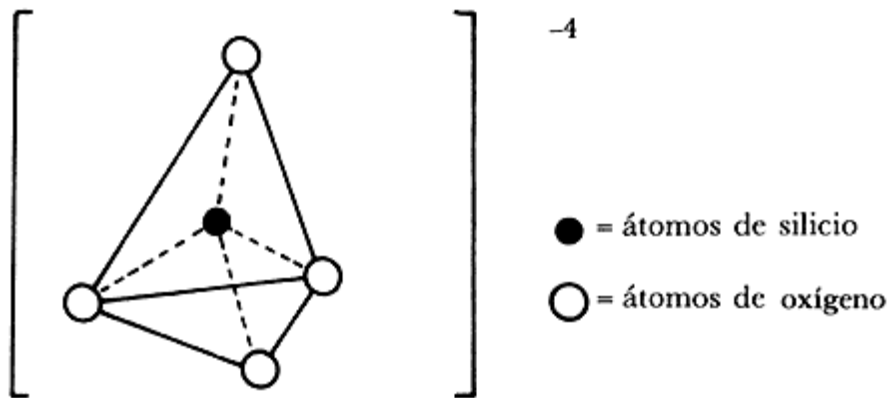


Figura 1: Ión ortosilicato

El ión ortosilicato tiende a unirse para compensar sus cargas faltantes; estas uniones pueden ser en forma de nesosilicatos (dos, tres, cuatro o seis tetraedros unidos entre sí), redes en cadena (los tetraedros se disponen en serie uniéndose mediante cationes en forma paralela formándose cadenas de  $SiO_3$ ), redes en cinta (inosilicatos) que son uniones simétricas de dos cadenas que se disponen como un objeto y su imagen reflejada, redes estratificadas que son estructuras en hojas (o filosilicatos) que se caracterizan por anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano o redes en andamiaje (tectosilicatos) donde todos los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros, aquí los tetraedros  $SiO_4$  forman redes unidas tridimensionalmente.

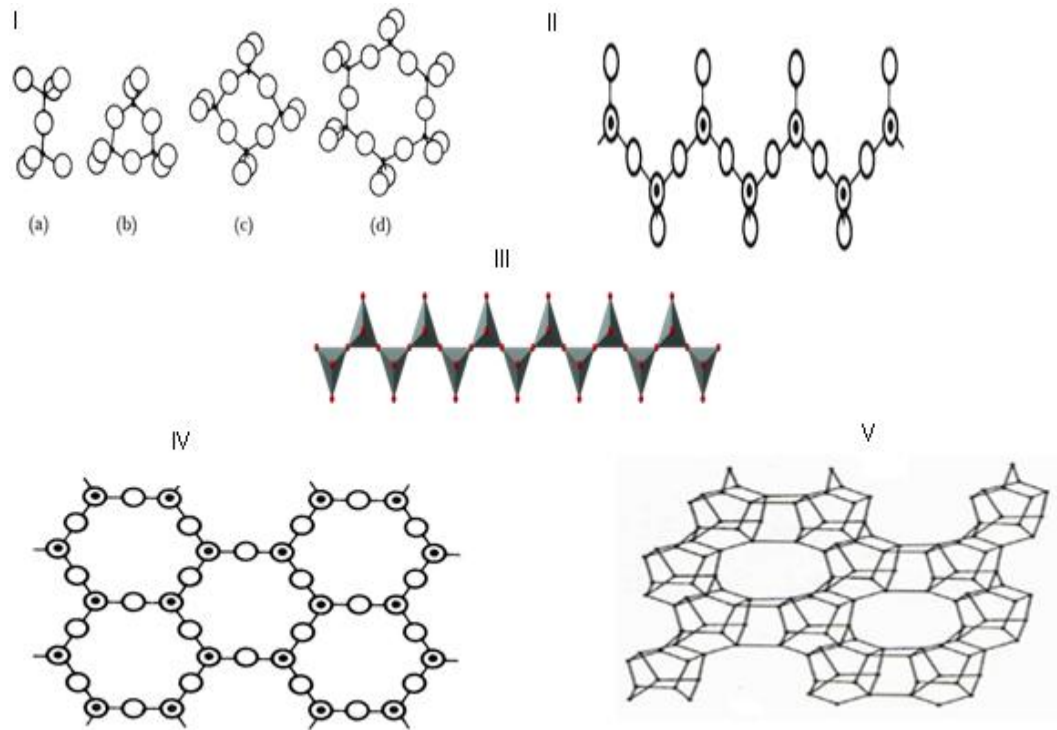


Figura 2: El ion ortosilicato puede unirse entre sí como (I) nesosilicatos de a) dos tetraedros, b) tres tetraedros, c) cuatro tetraedros ó d) seis tetraedros; (II) redes en cadena; (III) redes en cinta; (IV) redes estratificadas; (V) redes en andamiaje.

Las zeolitas son tectosilicatos (redes en andamiaje como se ilustra en la figura 2) y constituyen el mayor grupo de esta categoría. Una zeolita está formada de unidades finitas en arreglos infinitos de estas unidades estructurales tetraédricas básicas (TO<sub>4</sub>). Las unidades finitas o unidades de construcción secundaria (SBU) presentes en los armazones tetraédricos se muestran en la figura 3. Estas unidades contienen hasta 16 átomos-T y se derivan de la suposición de que todo el armazón está formado de al menos un solo tipo de SBU.

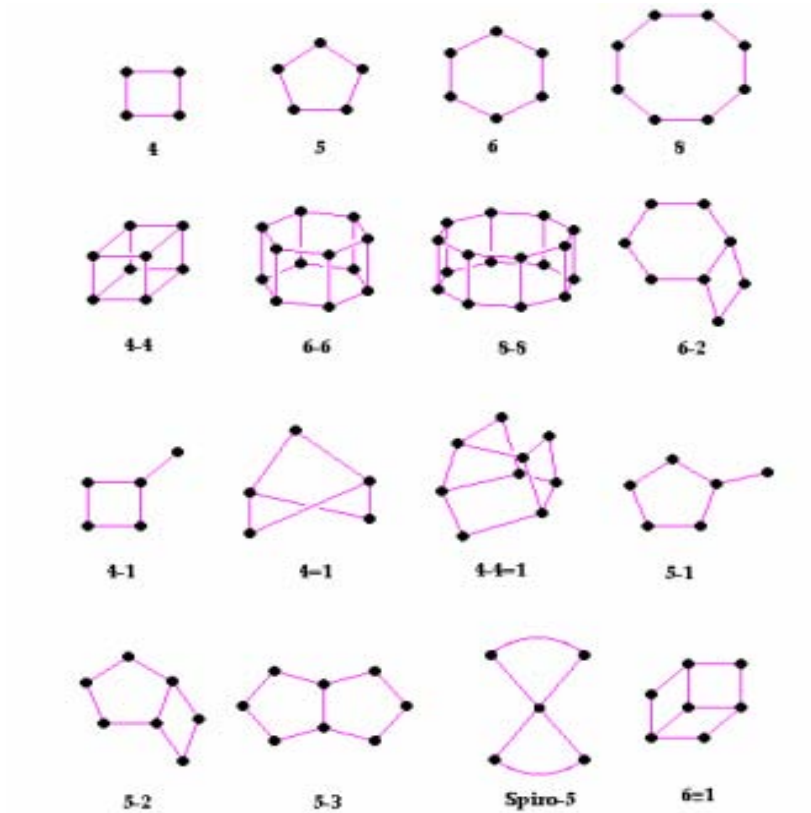


Figura 3: Diferentes tipos de unidades de construcción secundaria (SBU) [4].

Particularmente, el armazón de la silicalita-1 y ZSM-5 está conformado por unidades de construcción secundaria (SBU) llamadas unidades 5-1 o pentasil, y está conectado mediante puentes de oxígeno como se muestra en la figura 4.

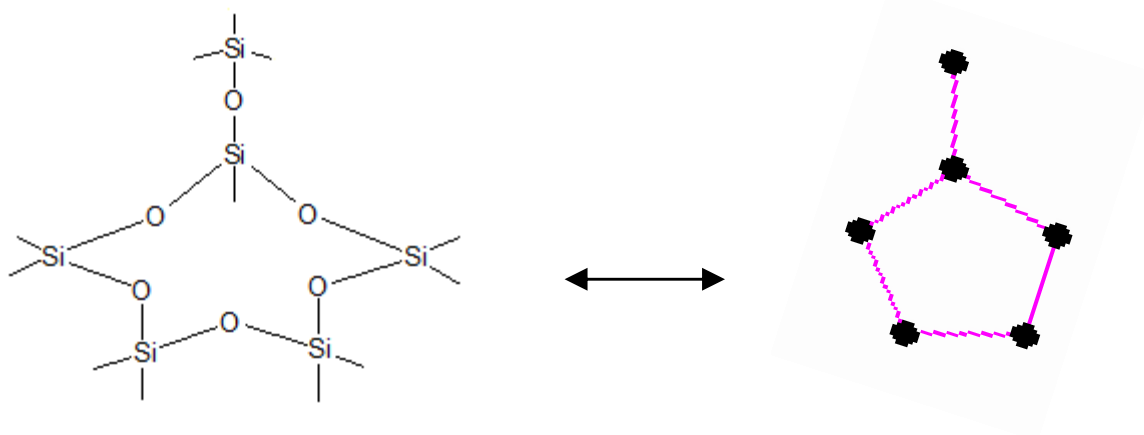


Figura 4: Representación de la SBU 5-1 o pentasil.

La construcción de las zeolitas silicalita-1 y ZSM-5 se hace a través de la unión de 8 ciclos de 5 unidades de construcción secundaria pentasil (figura 5a). La asociación de estas unidades conduce a cadenas (figura 5b), las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (figura 5c). La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas.

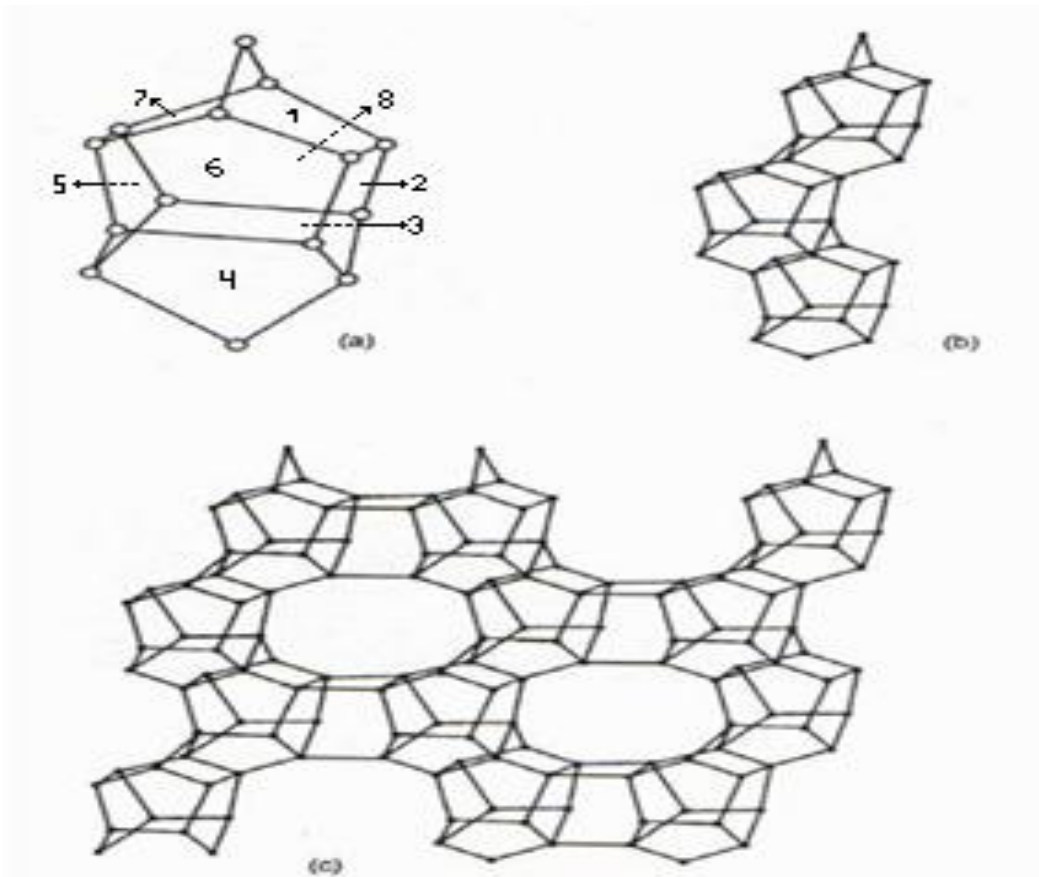


Figura 5: Construcción del armazón de una zeolita MFI a partir de la SBU pentasil [5].

A este tipo de estructuras conformadas por unidades 5-1, como en el caso de la silicalita-1 y la zeolita ZSM-5, se les conoce como MFI. Estas estructuras presentan dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6Å. Esta

configuración en forma de malla de la zeolita le confiere aplicaciones de tamiz molecular y adsorción, entre otras.

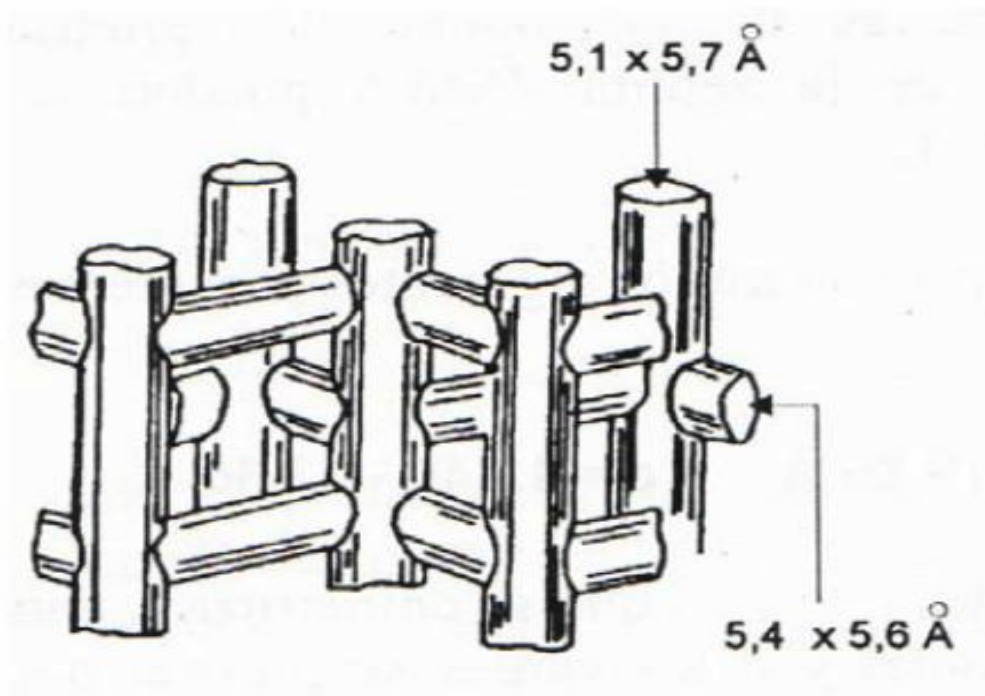
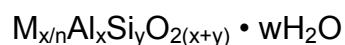


Figura 6: Sistema de canales internos de una zeolita ZSM-5 [6].

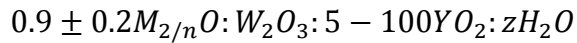
La composición química de las zeolitas está constituida principalmente por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno y oxígeno. J.V. Smith, en su artículo "Definition of a zeolite" propone una fórmula estructural aproximada para identificar a las zeolitas [7].



En la cual "M" es un catión de valencia "n", "x" y "y" son los átomos de aluminio y silicio respectivamente y "w" es la cantidad de moléculas de agua.

En el caso de la zeolita ZSM-5, su patente original [8] revelaba un material con la siguiente composición:





Donde M es un catión de valencia n, W es Al o Ga, Y es Si o Ge, y z=0-40.

La sustitución de Si (IV) por Al (III) en la estructura tetraédrica del ión ortosilicato, origina un desbalanceo en las cargas negativas que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CEC) así como una funcionalidad ácida (figura 7).

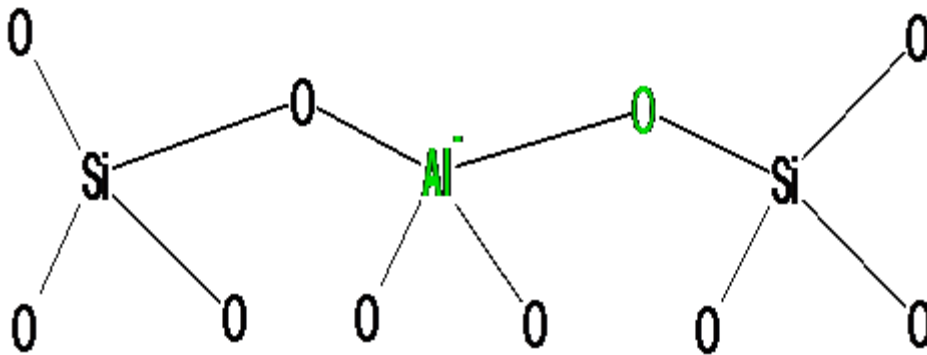


Figura 7: La sustitución de Si<sup>-4</sup> por Al<sup>-3</sup> en el ión ortosilicato, genera una deficiencia de carga en la estructura de la zeolita.

Si éste desbalanceo se compensa mediante un protón enlazado al oxígeno puente entre un átomo de Si y otro de Al, el grupo hidroxilo formado (=O-H) presenta un enlace mucho más lábil que el existente cuando se compensa la carga de un oxígeno unido a un átomo de silicio (grupo silanol), lo que le convierte en un centro ácido tipo Brønsted por su posibilidad de ceder un protón (figura 8) [5].

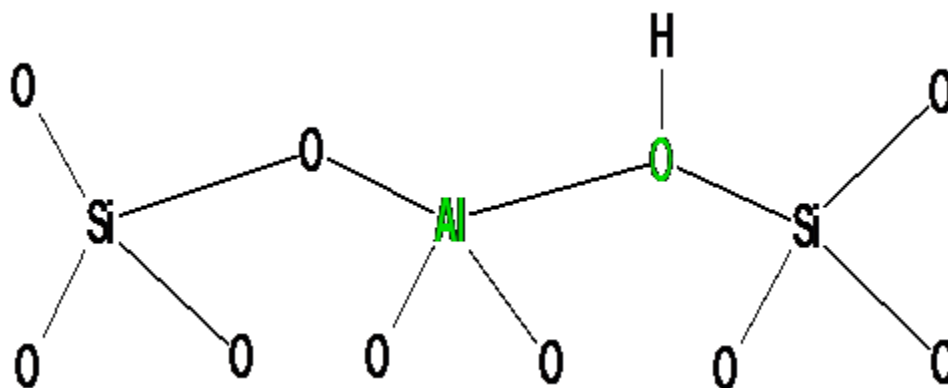


Figura 8: Centro ácido tipo Brønsted de una zeolita.

La acidez también se puede presentar debido a centros tipo Lewis capaces de aceptar pares de electrones. Éstos se forman tras la deshidroxilación y la desaluminización de las zeolitas. Así, pueden aparecer en forma de aluminio o silicio tri-coordinados ( $\equiv\text{Al}$ ,  $\equiv\text{Si}^+$ ), y/o como aluminio extra-red conteniendo especies como  $\text{AlO}^+$  (figura 9) [5].

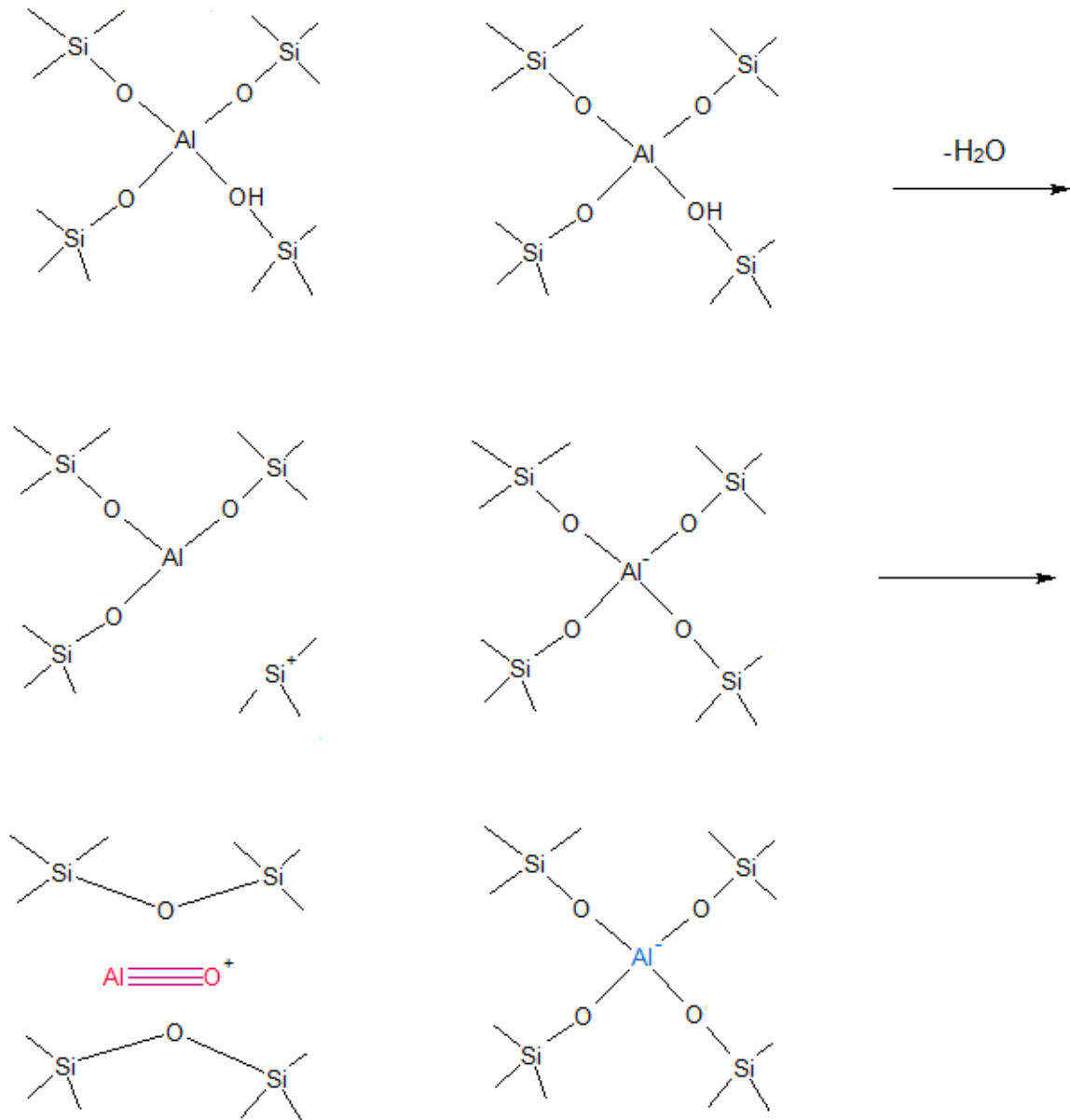


Figura 9: Formación de centros ácidos tipo Lewis en una zeolita.

El número de centros ácidos está directamente relacionado con la cantidad de átomos Al, se ha determinado que la fuerza ácida de un determinado centro es mayor cuando menor es el número de átomos de aluminio que se encuentran en sus proximidades, es decir, cuando mayor sea la relación Si/Al de la zeolita [5].

Estos centros ácidos pueden funcionar como sitios activos para reacciones químicas que así lo requieran, como por ejemplo la isomerización y alquilación de hidrocarburos, entre otras, lo que permite a las zeolitas funcionar como catalizadores [9]

## Propiedades y aplicaciones de una zeolita tipo MFI

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas (tabla 2). Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales; dentro de la industria química se emplean principalmente en petroquímica, catálisis ambiental, química fina, entre otras, fundamentalmente como intercambiadores iónicos, adsorbentes, o catalizadores y soportes de catalizadores heterogéneos [5, 10].

Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas.	
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	500-1000
Diámetro de poro (Å)	2 a 12
Diámetro de cavidades (Å)	6 a 12
capacidad de adsorción (cm <sup>3</sup> /g)	<0.35
Estabilidad térmica (°C)	200 a 1000
capacidad de intercambio iónico (meq/100g)	0 a 650

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas generales de las zeolitas [11].

Entre las aplicaciones más importantes de las zeolitas se encuentran la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

1) **Adsorción:** Las zeolitas al ser calentadas pierden el agua de hidratación que alojan en sus cavidades sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina, etc.) entre las que destacan [10, 12]:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños.
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbato).

Como consecuencia de estas propiedades, las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases y líquidos y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas [13]. Las principales aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes se muestran en la tabla 3:

<b>Separaciones</b>	<b>Purificaciones</b>
n-parafinas e isoparafinas	H <sub>2</sub> O /gas natural
Xilenos	CO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> gas natural
Olefinas	H <sub>2</sub> O/ gases de craqueo olefínicos
O <sub>2</sub> /aire	I, Kr/ gases nucleares
Azúcares (fructuosa/dextrosa)	NO <sub>x</sub> / N <sub>2</sub>

Tabla 3: Principales aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes [5].

2) **Intercambio iónico**: este se puede dar por intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o un solvente no acuoso; intercambio en contacto con una sal fundida; intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

El intercambio de iones en las zeolitas depende de:

- a) La naturaleza de las especies catiónicas, o sea, del catión, de su carga, etc.
- b) La temperatura.
- c) La concentración de las especies catiónicas en solución.
- d) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- e) El solvente y,
- f) Las características estructurales de la zeolita en particular.

Además, el intercambio de cationes en las zeolitas implica alteraciones drásticas de la estabilidad y el comportamiento fisicoquímico de la zeolita. Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan

las moléculas; también gracias al intercambio iónico se pueden anclar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones [14]. Se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc. [10].

3) **Actividad catalítica:** La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica [15]. Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos, reacciones inorgánicas de oxidación de  $H_2S$ , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermediarios y productos de elevado poder añadido [16].

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son [10]:

- 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 a la actividad y selectividad.
- La presencia de centros ácidos tipo Brönsted y Lewis de interés para aquellas reacciones que precisen este tipo de centros.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.

- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

El hecho de que las zeolitas sean mallas moleculares con un diámetro definido, permite controlar que tipo de moléculas tienen accesos a los sitios activos, ya sea por restricciones estéricas o por restricciones difusionales [14]. Dando lugar a los catalizadores selectivos a forma. Como se puede observar en la figura 10, existen 3 tipos de catalizadores selectivos a forma: a) catalizador selectivo al reactivo, b) catalizador selectivo al producto y c) catalizador selectivo al estado de transición.

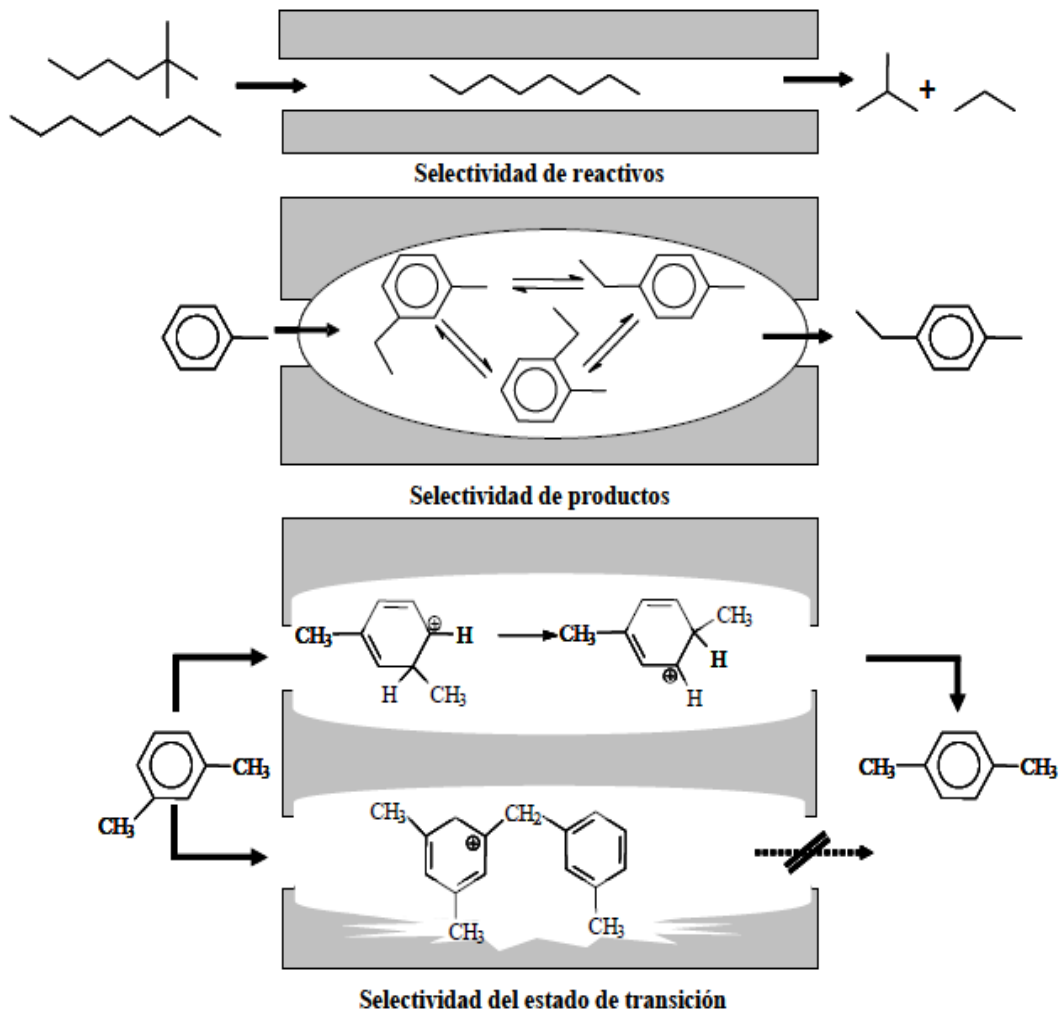


Figura 10- Tipos de catalizadores selectivos a forma: a) selectivo a reactivo, b) selectivo a producto, c) selectivo al estado de transición [7].



## Generalidades de los procesos de síntesis de una zeolita tipo MFI

La síntesis de zeolitas tal y como hoy se conoce tiene sus orígenes en las investigaciones de Richard Barrer y Robert Milton, iniciadas a finales de la década de 1940 [17, 18]. Barrer, comenzó investigando la conversión de fases minerales conocidas, bajo la acción de disoluciones neutras de sales fuertes ( $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ) a elevada temperatura (170 – 270°C). De sus investigaciones surge la primera zeolita sintética, la ZK-5. Por otra parte, Milton fue el primero en emplear precipitados de geles de aluminosilicatos utilizando la síntesis hidrotérmica, descubriendo las zeolitas A y X.

En los años setenta se prepararon zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10. Su estudio se inició con la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil, obteniéndose posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-34, etc.

La búsqueda de zeolitas más ricas en silicio condujo en 1977 a la síntesis de un tamiz molecular formado exclusivamente por sílice y de igual estructura que la zeolita ZSM-5, al que se denominó silicalita-1 y fue publicada por Grose y Flanigen [19]. Estas zeolitas presentan un marcado carácter hidrófobo, gran afinidad por los compuestos orgánicos y una gran estabilidad térmica [10].

A partir de entonces se han realizado diversos estudios sobre la síntesis hidrotermal de disoluciones homogéneas sobresaturadas del sistema TPA-silicalita-1 con el fin de comprender los mecanismos que controlan la nucleación y el crecimiento de los materiales zeolíticos a partir de sus precursores amorfos, encontrándose que existen partículas primarias como precursores del producto cristalino final [20, 21, 22].

En 2006 y 2007, el grupo de Tsapatsis propuso un mecanismo de síntesis de la silicalita-1 diferente, que se basa en procesos de agregación de estas nanopartículas precursoras [23, 24, 25].

A pesar de esto, el mecanismo detallado mediante el cual los precursores amorfos se transforman en los productos cristalinos aún no está tan claro.

Pacheco Malagón y col. en 2007 [26] y Sánchez-Flores y col. en 2008 [1] publicaron un nuevo método de síntesis de zeolita ZSM-5 y silicalita-1 a partir de geles orgánicos a base de glicerol. Observaron que el óxido de silicio, proveniente de cenizas de la cáscara de arroz (RHA), se depolimerizaba al calentarse con glicerol a 200°C, el producto de la reacción era un gel amorfo que contenía una distribución de unidades [Si-O-Si, (OCH)<sup>x</sup>]. Posteriormente el gel se somete a un tratamiento hidrotérmico con una solución de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) por tres días a 135°C en una autoclave de acero inoxidable. Después de lavarse, secarse y calcinarse, la zeolita muestra una estructura con una gran cristalinidad.

La síntesis hidrotérmica de zeolitas supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde 60°C hasta 100°C, salvo en zeolitas con mayor contenido en silicio en las que se necesitan temperaturas mayores, realizándose las síntesis en autoclaves [10].

En estas síntesis hidrotérmicas, el gel se suele mantener cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, en lo que se denomina periodo de envejecimiento. Durante esta etapa tiene lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas utilizadas en la síntesis, consiguiéndose un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman

condensan, dando lugar a especies oligoméricas en disolución. En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, que se encuentra como  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , produciendo la estructura del aluminosilicato. Barrer [27], propuso en 1982 que la condensación y la polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño. En la actualidad se considera que el crecimiento de los cristales ocurre generalmente en disolución, más específicamente, por condensación de las especies en disolución en la superficie del cristal [10].

La síntesis hidrotermal es un proceso multifásico de reacción – cristalización, que normalmente incluye al menos una fase líquida y dos fases sólidas, una amorfa y otra cristalina. La síntesis hidrotermal de zeolitas consta de las siguientes etapas [5]:

1. Los reactivos amorfos que son la fuente de silicio y aluminio se mezclan con el agente director de la estructura (agente catiónico), normalmente en un medio básico acuoso.
2. La mezcla inicial se calienta, normalmente por encima de los 100 °C, en autoclaves cerrados.
3. Durante un cierto tiempo, después de alcanzar la temperatura de reacción, la mezcla de reactivos permanece en estado amorfo.
4. Después de un tiempo, denominado periodo de inducción, se comienza a detectar el producto zeolítico cristalino.

5. Poco a poco, el material amorfo se va convirtiendo en la misma masa de cristales zeolíticos, que se recuperan de las aguas madres mediante filtración, lavado y secado.

Durante la reacción hidrotérmica, el agente mineralizante, que suele ser un hidróxido de un metal alcalino, cataliza la ruptura de enlaces Si – O y Al – O, de los óxidos precursores, para formar enlaces Si – O – Si y Si – O – Al, que finalmente conformarán el producto zeolítico cristalino. La elección exacta de las condiciones de reacción es una premisa indispensable para la optimización del producto, y para que los resultados obtenidos sean reproducibles. No sólo debe controlarse la temperatura o tiempo de reacción, sino que la elección de las materias primas de partida es de capital importancia (óxidos, hidróxidos,...) [28].

En ocasiones puede llegar a modificarse el hábito de crecimiento de una misma zeolita con el uso de diferentes agentes estructurantes [29]. Entre los más conocidos agentes estructurantes utilizados para la síntesis de Silicalita-1 se encuentran el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), el bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) y el hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). Aunque la morfología prismática hexagonal de los cristales de silicalita-1 varía al utilizar un agente u otro, no existen diferencias apreciables en el tamaño de los cristales de silicalita-1 sintetizados con la variación del agente estructurante [30].

La figura 11 muestra de manera esquemática la reacción de cristalización del gel amorfo al agregar el director de estructura TPAOH.

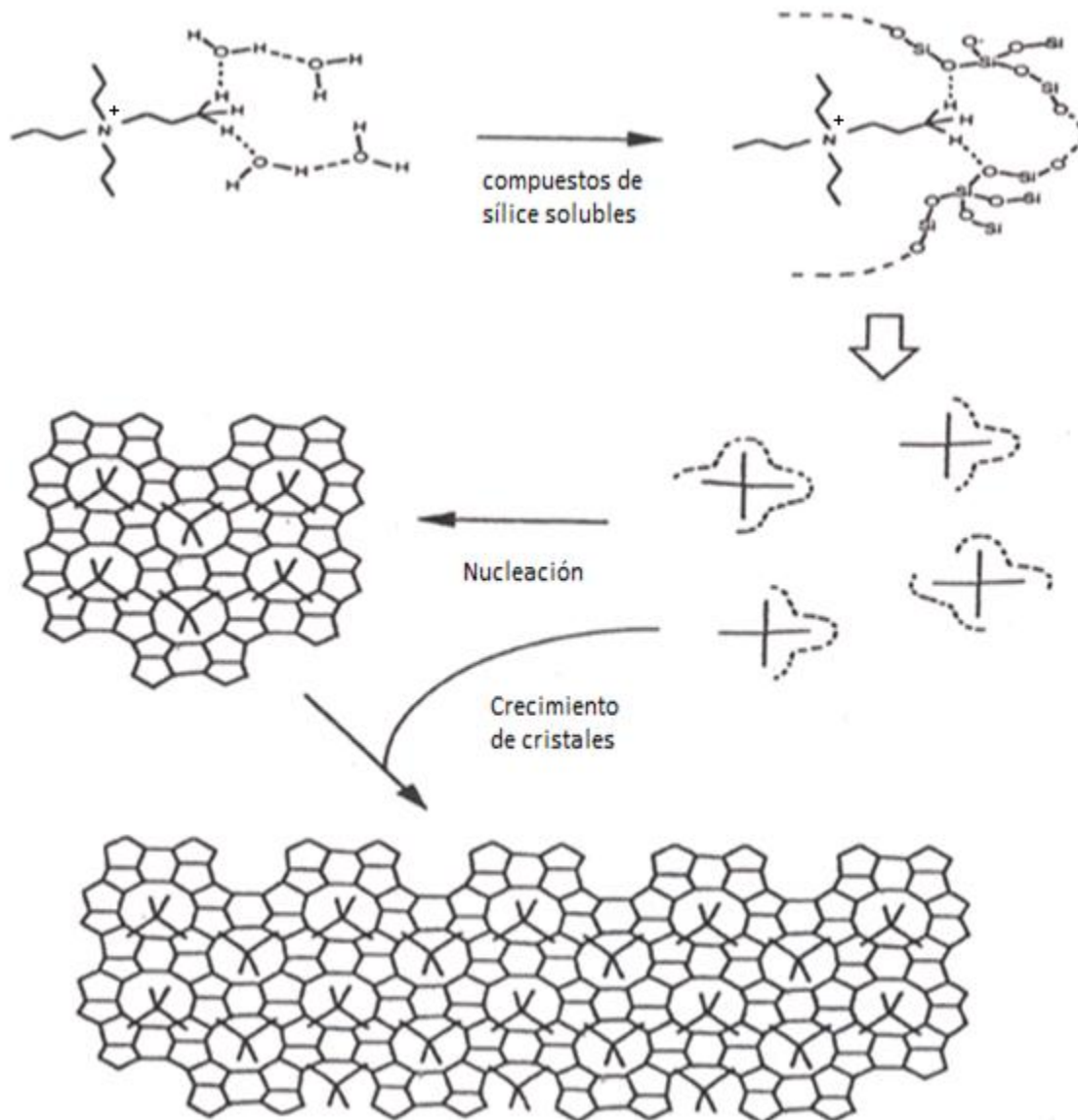


Figura 11: Mecanismo de dirección de estructura y crecimiento del cristal en la síntesis de una zeolita tipo MFI usando TPAOH como director de estructura [17].

Como se muestra en la figura 11, la formación inicial de la zeolita tipo MFI se da por la superposición de las esferas de hidratación hidrofóbicas de los componentes del gel con el agente director de estructura TPAOH con la subsecuente liberación de agua del gel. De esta manera se establecen interacciones favorables de Van der Waals entre el gel y el TPAOH. La agregación de estos compuestos es la responsable de la nucleación. El crecimiento de los cristales ocurre debido a la difusión de las mismas especies a la superficie de los cristales en crecimiento para dar un mecanismo de crecimiento capa por capa.

## Generalidades del escalamiento de procesos químicos

El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medida significativas para llevar de un tamaño dado a otro tamaño mayor o menor una operación u objeto.

Escalar un proceso o equipo es convertirlo de su escala de investigación (laboratorio o piloto) a escala industrial (producción). En la actualidad, la complejidad de las necesidades humanas así como el avance tecnológico hacen cada vez más complicadas las operaciones de escalamiento pues ya no solo se desea escalar hacia las grandes naves industriales sino también hacia la microescala y la nanoproducción. Ya no son sólo la química y la física (si bien fundamentales) las únicas disciplinas que intervienen en el escalamiento, ahora se tienen a la biología, la robótica, la medicina, etc [31].

El paso fundamental en el escalamiento consiste en pasar los datos obtenidos en la planta piloto a un modelo que puede ser:

- Fenomenológico: fundamentado en algunos razonamientos teóricos pero de tipo microscópico. No involucra consideraciones moleculares y permite hacer predicción en rangos o intervalos de operación no estudiados experimentalmente.
- Empírico: el cual se postula sin bases teóricas y se espera solamente que ajuste la interacción entre los datos en el rango o intervalo de experimentación.
- De similitud: obtenido mediante un análisis de similitud con respecto a analogías físicas de tipo térmico, mecánico, geométrico, químico, etc.

El tipo de modelo de escalamiento depende tanto del proceso en cuestión como de la geometría de los equipos involucrados.

El modelo más ampliamente utilizado es el de similaridad, el principio de similaridad hace referencia a la relación que existe entre los sistemas físicos y el tamaño de los mismos. Los sistemas físicos se caracterizan por tener tres cualidades: tamaño, forma y composición. Las tres variables son independientes; por ejemplo, dos objetos pueden ser diferentes en tamaño pero tener la misma forma y composición. Este principio establece que *la configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinada por las relaciones de las magnitudes dentro del propio sistema y no dependen del tamaño ni de la naturaleza de las unidades en las cuales se miden estas magnitudes* [32].

Para obtener las relaciones de escalamiento por el modelo de similaridad, se puede dividir la ecuación aplicada al sistema industrial por la misma ecuación pero aplicada al sistema piloto [33].

$$\lambda = \frac{\text{Ecuaci } n_{\text{industrial}}(i)}{\text{Ecuaci } n_{\text{piloto}}(p)}$$

donde  $\lambda$  es la relación de escalamiento lineal y es constante.

Dentro de la ingeniería química son de interés cuatro tipos de similaridades:

- Similaridad geométrica, que se define con mayor precisión en términos de la correspondencia, por ejemplo en función de la longitud:  $\lambda = \frac{L_i}{L_p}$
- Similaridad mecánica, que comprende en su área las similaridades estática, cinemática y dinámica, donde la relación de escalamiento podría estar por ejemplo en función de las fuerzas:  $\lambda = \frac{F_i}{F_p}$

- Similaridad térmica, involucra sistemas en los cuales se presenta flujo de calor, esta requiere que los flujos de calor guarden una relación constante en cada sistema por lo que:

$$\lambda = \frac{H_{radiación\ industrial}}{H_{radiación\ piloto}} = \frac{H_{conducción\ industrial}}{H_{conducción\ piloto}} = \frac{H_{convección\ industrial}}{H_{convección\ piloto}}$$

- Similaridad química, se dice que los sistemas con similaridad geométrica y térmica están en similaridad química cuando las diferencias correspondientes de concentración mantienen una relación constante entre uno y otro y cuando los sistemas, si están en movimiento, son cinéticamente similares, en este caso la similaridad está en función de la concentración  $\lambda = \frac{c_i}{c_p}$ .

Cada tipo de similaridad es necesaria para realizar el escalamiento de cualquier sistema, por lo que para efectuar una similaridad química completa se requieren tomar en cuenta las similaridades geométricas, mecánicas y térmicas.



# CAPITULO III.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

## Procedimiento experimental

La síntesis de la zeolita MFI se llevo a cabo utilizando como base el método desarrollado por Sánchez-Flores y col. [1] a partir de cenizas de cáscara de arroz y glicerol. Inicialmente, el óxido de silicio proveniente de cenizas de la cáscara de arroz (RHA), se depolimeriza al calentarse con glicerol a 200°C durante 2 h, etapa de gelificación. Posteriormente el gel se somete a un tratamiento hidrotérmico con una solución de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) a 135°C durante 3 días, en una autoclave de acero inoxidable, etapa de cristalización. Después de lavarse, secarse y calcinarse, la zeolita muestra una estructura con una gran cristalinidad según los resultados de infrarrojo (IR) y difracción de rayos X (DRX) [1]. En la tabla 4 se presentan las condiciones de la síntesis de silicalita-1 de referencia.

$m_{RHA}$ (g)	$V_{glicerol}$ (mL)	$\Theta_{gelado}$ (hrs)	$T_{gelado}$ (°C)	$V_{TPAOH}$ (mL)	$\Theta_{maduración}$ (días)	$T_{maduración}$ (°C)
2	20	2	200	3.5	3	135

Tabla 4: Condiciones experimentales de la muestra referencia.

Como ya se ha mencionado, debido a la falta de un mecanismo de reacción que pueda modelar con precisión el proceso de cristalización de la silicalita-1 a partir de sus precursores amorfos, el modelo de escalamiento usado en este trabajo fue empírico apoyado por datos experimentales. Tomando como base los resultados de la investigación de Maldonado, D. [2] donde se realiza un estudio del escalamiento de la primera etapa de la síntesis, proceso de depolimerización y formación del gel, se procede a realizar el escalamiento de la segunda etapa de la síntesis, etapa de cristalización.

Acorde a los resultados reportados por Maldonado [2] el gel se obtuvo a partir de una relación  $m_{RHA}/V_{glicerol}$  constante (1:10) a una  $T_{gelado}$  de 200°C, usando hasta 15g de carga de RHA con un tiempo de gelado de 10 horas.

De aquí, y en base a los resultados reportados, se procedió a optimizar la etapa de tratamiento hidrotérmico, cristalización. Para esto se consideraron como parámetro crucial en la síntesis, el volumen de director de estructura TPAOH y el efecto del tiempo de maduración. Esto debido a que, siendo el director de estructura el reactivo encargado de guiar la cristalización del gel depolimerizado de sílice amorfo hacía una estructura tipo MFI, por su alto costo es imprescindible reducir a un mínimo viable la cantidad de este reactivo. Mientras que el tiempo de maduración afecta directamente la cristalinidad y por ende las propiedades de la zeolita, se hizo necesario encontrar el tiempo mínimo de maduración con el fin de disminuir su demanda energética. Adicionalmente, como no se tenían registros experimentales, se decidió observar cómo influía un aumento del tiempo de maduración en la calidad de la síntesis (%cristalinidad y área superficial).

A continuación se resume la metodología experimental empleada en este trabajo:

- 1°. Obtención del RHA mediante el calcinado de la cascarilla de arroz.
- 2°. Síntesis de geles organosilícicos [1].
- 3°. Tratamiento Hidrotérmico- Variación del tiempo de maduración para 1, 2, 5, 10 y 20 días.
- 4°. Tratamiento Hidrotérmico -Variación en el volumen utilizado de TPAOH por gramo de RHA (1.5, 1.3 y 1.05mL/g).
- 5°. Escalamiento. Variación de la masa de RHA a 15 y 30 g.

#### 1° Obtención del RHA mediante el calcinado de la cascarilla de arroz.

La cascarilla de arroz se calcinó en una mufla a 500°C durante 24 horas para obtener RHA.

## 2° Síntesis de geles organosilícicos [1].

### ***Muestra Referencia***

Para formar el gel organosilícico se mezcló en un vaso de precipitado 2g de RHA con un exceso de glicerol, 20mL de glicerol anhidro Q.P. (en relación 1:10), esta mezcla se calentó en una parrilla eléctrica a 200°C durante 2 horas con agitación constante (alrededor de 100 rpm).

### ***Muestras con Masas mayores a 2 g***

Para formar el gel organosilícico se mezcló en un vaso de precipitado 15 o 30g de RHA con 150 o 300mL de glicerol anhidro Q.P. (en relación 1:10): Esta mezcla se calentó en una parrilla eléctrica a 200°C durante 10 horas con agitación constante (alrededor de 100 rpm).

## 3° Tratamiento Hidrotérmico- Variación del tiempo de maduración para 1, 2, 5, 10 y 20 días.

### ***Muestra Referencia***

#### *Tratamiento Hidrotérmico del gel.*

El gel organosilícico se deja enfriar a una temperatura menor a 60°C, mientras tanto, se prepara una solución de 3.5 mL de TPAOH 1M (1.75mL/g<sub>RHA</sub>) y 11.5mL agua destilada (relación 1:3.3), cuando el gel se encuentra a menos de 60°C, este se hidroliza al agregar la solución de TPAOH y se deja en agitación hasta homogenizar. Esta mezcla se mete en una autoclave de acero inoxidable (reactor), se sella y se mete en una estufa a 135°C durante 3 días sin agitación. Al tiempo que pasa esta mezcla reaccionante en la estufa se le denomina tiempo de maduración o añejamiento.

### *Lavado.*

Al cabo de 3 días el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. De la mezcla reaccionante nos queda un sólido (silicalita-1) que se separa de la fase líquida (exceso de glicerol y TPAOH) por centrifugación a 5000rpm durante 5min, el lavado se repite 3 veces. Los residuos de la primera etapa de lavado se almacenan para su tratamiento.

### *Secado.*

El sólido resultante fue secado en una estufa a 100°C durante 24 horas.

### *Calcinado.*

El sólido ya seco fue calcinado en una mufla dispuesta a 100°C aumentando la temperatura 50°C cada 15 minutos hasta alcanzar los 500°C. Esta se dejó calcinando durante 24 horas con el objetivo de eliminar cualquier traza de algún compuesto orgánico (glicerol, TPAOH) que permanezca como impureza en la zeolita ya formada.

### ***Muestra con diferente tiempo de maduración***

Para poder analizar el efecto en el tiempo de reacción de la síntesis de la silicalita-1, se sigue la misma metodología mencionada para la muestra referencia, con la diferencia de que el tiempo de maduración en la etapa del tratamiento hidrotérmico del gel se varía para 1, 2, 5, 10 y 20 días.

A continuación se resumen las condiciones de síntesis utilizadas en esta experimentación para la variación del tiempo de maduración (Tabla 5). Se muestran las condiciones de síntesis al variar el tiempo de maduración (columna

sombreada) y se compara con las condiciones de síntesis de referencia SIL-1, REF.

Muestra	m <sub>RHA</sub> (g)	V <sub>glicerol</sub> (mL)	Θ <sub>gelado</sub> (hrs)	T <sub>gelado</sub> (°C)	V <sub>TPAOH</sub> (mL)	Θ <sub>maduración</sub> (días)	T <sub>maduración</sub> (°C)
SIL-1, REF	2	20	2	200	3.5	3	135
SIL-1, 1D	2	20	2	200	3.5	1	135
SIL-1, 2D	2	20	2	200	3.5	2	135
SIL- 1,5D	2	20	2	200	3.5	5	135
SIL-1, 10D	2	20	2	200	3.5	10	135
SIL-1, 20D	2	20	2	200	3.5	20	135

Tabla 5: Variación del tiempo de maduración.

4° Tratamiento Hidrotérmico -Variación en el volumen utilizado de TPAOH por gramo de RHA (1.5, 1.3 y 1.05mL/g).

Para analizar el efecto en el volumen del hidróxido de tetrapropilamonio (director de estructura), se sigue la misma metodología mencionada para la muestra referencia en el apartado anterior. Teniendo como variante la cantidad de TPAOH que se le agrega al gel organosilícico en la etapa de tratamiento hidrotérmico del gel: 1.5, 1.3 y 1.05 mL/g<sub>RHA</sub>, manteniendo la relación TPAOH: Agua (1:3.3) constante. En la tabla 6 se muestran las condiciones de síntesis al variar el volumen del director de estructura (columna sombreada) y se compara con las condiciones de síntesis de referencia SIL-1, REF.

Muestra	M <sub>RHA</sub> (g)	V <sub>glicerol</sub> (mL)	Θ <sub>gelado</sub> (hrs)	T <sub>gelado</sub> (°C)	V <sub>TPAOH</sub> (mL)	f <sub>TPAOH</sub> (mL <sub>TPA</sub> / g <sub>RHA</sub> )	Θ <sub>maduración</sub> (días)	T <sub>maduración</sub> (°C)
SIL-1, REF	2	20	2	200	3.5	1.75	3	135
SIL-1, V-1	2	20	2	200	3.0	1.5	3	135
SIL-1, V-2	2	20	2	200	2.6	1.5	3	135
SIL-1, V-3	2	20	2	200	2.1	1.05	3	135

Tabla 6: Variación del volumen de director de estructura TPAOH

#### 5° Escalamiento. Variación de la masa de RHA a 15 y 30 g.

Para el escalamiento de esta síntesis, partimos de los datos experimentales presentados por Maldonado, D. [2], de donde se ha podido obtener un gel depolimerizado estable a partir de 15g de RHA y 150mL de glicerol (relación 1:10) con un tiempo de gelado de 10 horas. Con estos datos experimentales y los resultados de la optimización del tiempo de maduración y volumen de TPAOH estudiados en este trabajo, se realizó un escalamiento proporcional en base a la carga de RHA de todos los reactivos. Para esto, se pusieron todos los reactivos en función de un gramo de RHA. Por ejemplo, si quisiéramos poner los reactivos de la tabla 4 en función de un gramo de RHA obtendríamos que:

$$\frac{V_{glicerol}}{m_{RHA}} = \frac{20mL}{2g} = \frac{10mL_{glicerol}}{g_{RHA}} = f_{glicerol}$$

$$\frac{V_{TPA}}{m_{RHA}} = \frac{3.5mL}{2g} = \frac{1.75mL_{TPAOH}}{g_{RHA}} = f_{TPAOH}$$

donde “  $f$  ” sería el factor de escalamiento del reactivo en cuestión. Basta ahora con multiplicar el factor de escalamiento por la masa de RHA a la cual se quiere escalar el proceso para obtener el volumen de los reactivos necesario:

$m_{RHA}$ (g)	$f_{glicerol}$ (mL/g)	$f_{TPAOH}$ (mL/g)	$V_{glicerol}$ (mL)	$V_{TPAOH}$ (mL)
2	10	1.75	20	3.5
15	10	1.75	150	26.25
30	10	1.75	300	52.5

Tabla 7: Uso de los factores de escalamiento para obtener el volumen de glicerol y TPAOH necesarios para sintetizar silicalita-1 a partir de 15 o 30g de RHA.

Cabe señalar que no es posible hacer un escalamiento proporcional de los tiempos de gelado ni de los tiempos de maduración debido a que no se conocen plenamente la cinética de las dos reacciones químicas involucradas: la depolimerización de los enlaces del  $SiO_2$  del RHA en el gel (para los tiempos de gelado) y el proceso de cristalización de la silicalita-1 (para los tiempos de maduración).

Para realizar el tratamiento hidrotérmico de geles a partir de 15g de RHA en adelante, se tuvo la necesidad de cambiar el reactor utilizado. Para esto se utilizó un reactor de mayor volumen, con capacidad de 500mL en lugar del de 100 mL que se venía utilizando. Además, el lavado de las muestras se incrementó de 3 a 5 ciclos, ya que se tenía una mayor cantidad de glicerol. Las demás condiciones de la síntesis: secado, calcinado y pruebas de caracterización se mantuvieron sin variación.

La preparación de las muestras se realizó acorde a los datos presentados en la Tabla 8. Como ya se ha mencionado, a partir de los datos reportados por Maldonado [2] tenemos inicialmente un factor  $f_{TPAOH}$  de 1.75 (Tabla 7) y un tiempo de maduración original de 3 días, por lo que en el primer ensayo (muestra SIL-1, SC-1) se disminuyó el factor  $f_{TPAOH}$  a 1.5 y se aumentó el tiempo de maduración a 5. El segundo ensayo (muestra SIL-1, SC-2) se realizó



disminuyendo  $f_{TPAOH}$  hasta 1.3 con 5 días de maduración. En base a los resultados obtenidos se escalo la síntesis de 15 a 30g de RHA por lote, para esto, con la finalidad de no afectar las condiciones de preparación del gel, se prepararon 2 geles de 15g de RHA cada uno y se mezclaron antes de agregar el director de estructura, depositando el gel resultante en un mismo reactor para su posterior tratamiento hidrotérmico (muestras SIL-1, SC-3; SIL-1, SC-4 y SIL-1, SC-5).

Por último, se preparó un solo gel de sílice depolimerizada a partir de 30g de RHA (SIL-1, SC-6), llevando a cabo la etapa de tratamiento hidrotérmico con un  $f_{TPAOH}$  de 1.3 mL<sub>TPAOH</sub>/g<sub>RHA</sub> y 5 días de reacción.

Muestra	M <sub>RHA</sub> (g)	V <sub>glicerol</sub> (mL)	Θ <sub>gelado</sub> (hrs)	T <sub>gelado</sub> (°C)	V <sub>TPAOH</sub> (mL)	f <sub>TPAOH</sub> (mL <sub>TPA</sub> / g <sub>RHA</sub> )	Θ <sub>maduración</sub> (días)	T <sub>maduración</sub> (°C)
SIL-1, REF	2	20	2	200	3.5	1.75	3	135
SIL-1, SC-1	15	150	10	200	22.5	1.5	5	135
SIL-1, SC-2	15	150	10	200	19.5	1.3	5	135
SIL-1, SC-3	2(15)	2(150)	10	200	2(22.5)	1.5	7	135
SIL-1, SC-4	2(15)	2(150)	10	200	2(19.5)	1.3	7	135
SIL-1, SC-5	2(15)	2(150)	10	200	2(19.5)	1.3	5	135
SIL-1, SC-6	30	300	10	200	39	1.3	5	135

Tabla 8: Variación de la masa de RHA (escalamiento).

Los materiales, reactivos y equipos utilizados en esta síntesis se muestran en el Anexo B.

## Caracterización de las muestras

Los métodos utilizados en esta experimentación para la caracterización de las muestras fueron los siguientes:

- 1º Obtención de espectros por FT-IR.
- 2º Obtención de difractogramas por DRX.
- 3º Obtención del área superficial por el método de fisisorción de N<sub>2</sub>.

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet 5SX (óptica de Csl) con 32 barridos, utilizando la técnica de empastillado con KBr (1% de muestra). Esta técnica nos sirve para determinar cualitativamente si nuestro compuesto cristalizó y nos ayuda a identificar los grupos funcionales del mismo.

Para la obtención de los difractogramas de Rayos X se utilizó un equipo Bruker D-8 advance (haz secundario de grafito de filtrado de la radiación Cu K $\alpha$ ) en un intervalo  $2\theta$  de 2 a 70°, con un paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 1.2 seg. Los difractogramas de rayos X permiten conocer si nuestro compuesto sintetizado cristalizó, identificar las fases cristalinas y el porcentaje de cristalización en este.

El análisis superficial se realizó en un equipo de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System, después de desgasificar toda la noche a 350° C. La distribución del tamaño de poro fue calculada basándose en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). Por medio de este método se puede obtener información como el área superficial, distribución del tamaño de poro, tipo de isoterma, entre otras.

# CAPITULO IV.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

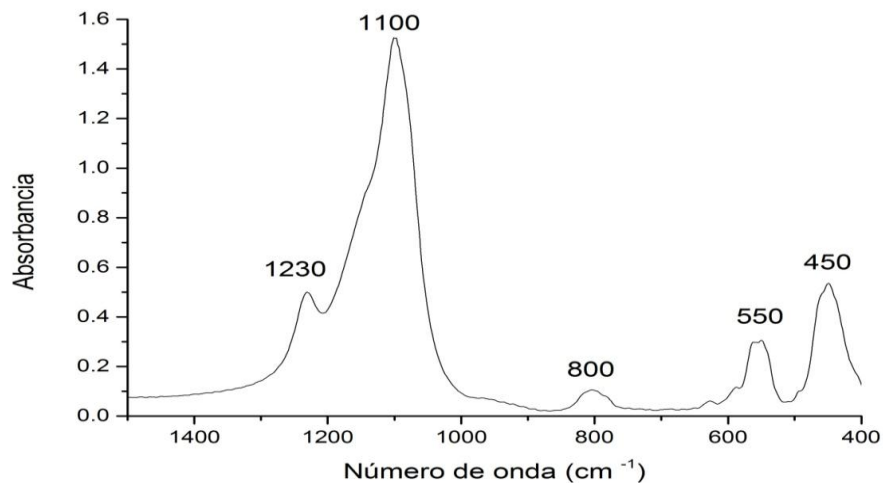
A continuación se presentan los resultados de la síntesis conforme a la metodología experimental planteada, esto es:

- a) Resultados de la variación del tiempo de maduración de 1 a 20 días.
- b) Resultados de la disminución del volumen de TPAOH de 3.5 a 2.1mL.
- c) Resultados de la variación de la masa de RHA de 2 a 30 g: escalamiento.

Como ya se mencionó, las técnicas de caracterización utilizadas fueron la espectroscopia infrarroja, la difracción de rayos X y el análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

### *Caracterización por Espectroscopia Infrarroja*

Los compuestos sintetizados se analizan por espectroscopia FT-IR la cual proporciona información cualitativa sobre los grupos funcionales y tipo de enlaces, de esta manera se puede identificar en el espectro FT-IR si se ha formado la banda característica de las zeolitas tipo MFI ubicada alrededor de la longitud de onda  $550\text{cm}^{-1}$  y correspondiente a los enlaces asociados a los anillos de pentasil. El gráfico 1, espectro IR de la silicalita-1 de referencia (SIL-1, REF) muestra las bandas típicas de la silicalita-1 cristalina como se hace notar en la tabla 9.



**Gráfico 1: Espectro IR cristalino. silicalita-1 de referencia (SIL-1, REF).**

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de Vibración	Enlace Asociado
1230	Alargamiento asimétrico externo	Si-O-Si
1100	Alargamiento asimétrico interno	Si-O-Si
800	Alargamiento simétrico interno	Si-O-Si
550	Alargamiento simétrico externo	Anillos Pentasil (característicos MFI)
450	Vibraciones Internas	Enlace T-O (deformación angular)

Tabla 9: Bandas de adsorción típicas de las zeolitas tipo MFI.

Los compuestos sintetizados con 1 y 2 días de tiempo de maduración (SIL-1, 1D y SIL-1, 2D) así como el experimento SIL-1, V-3 con 2.1mL de TPAOH, no presentaron la banda asociada a la presencia de los anillos pentasil típicos de la estructura MFI, lo que nos indica de manera cualitativa que estos compuestos no cristalizaron (Tabla 10).

	Muestra	Presenta banda característica MFI (550 cm <sup>-1</sup> )
REFERENCIA	SIL-1, REF	Sí
VARIACIÓN DEL TIEMPO DE MADURACIÓN	SIL-1, 1D	No
	SIL-1, 2D	No
	SIL-1, 5D	Sí
	SIL-1, 10D	Sí
	SIL-1, 20D	Sí
VARIACIÓN DEL TPAOH	SIL-1, V-1	Sí
	SIL-1, V-2	Sí
	SIL-1, V-3	No
VARIACIÓN DE LA MASA DE RHA: ESCALAMIENTO	SIL-1, SC-1	Sí
	SIL-1, SC-2	Sí
	SIL-1, SC-3	Sí
	SIL-1, SC-4	Sí
	SIL-1, SC-5	Sí
	SIL-1, SC-6	Sí

Tabla 10: Resultados de la espectroscopia infrarroja

Los compuestos que presentaban el patrón IR mostrado en el gráfico 1, con la presencia de la banda asociada al grupo pentasil, fueron analizados más profundamente por técnicas de difracción de rayos X y análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub>.

Adicionalmente, la espectroscopia infrarroja también sirve para determinar si el compuesto fue lavado y calcinado adecuadamente, en caso contrario, se presentarían las bandas asociadas a compuestos orgánicos de glicerol y TPAOH. En el gráfico 1 no se muestran estas bandas.

### *Caracterización por Difracción de rayos X*

Los difractogramas de rayos X permiten conocer si el compuesto sintetizado cristalizó, identificar las fases cristalinas y el porcentaje de cristalización en este. En el gráfico 2 se muestra el patrón de difracción característico de una zeolita tipo MFI cristalina reportada por la *International Zeolite Association*.

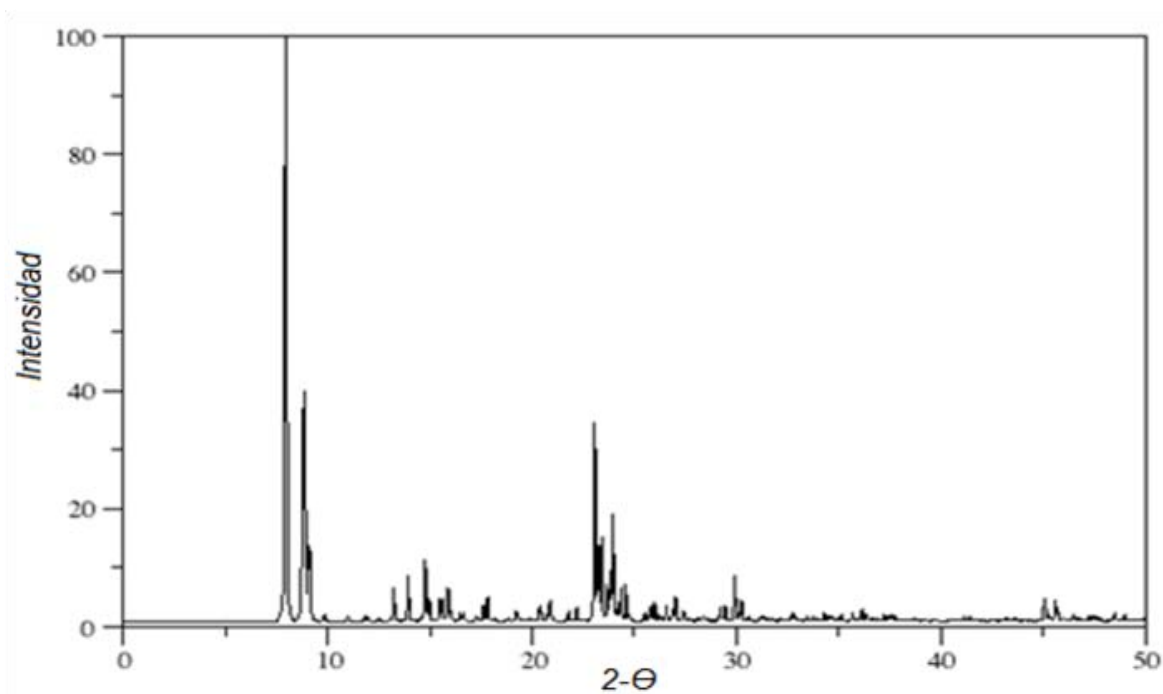
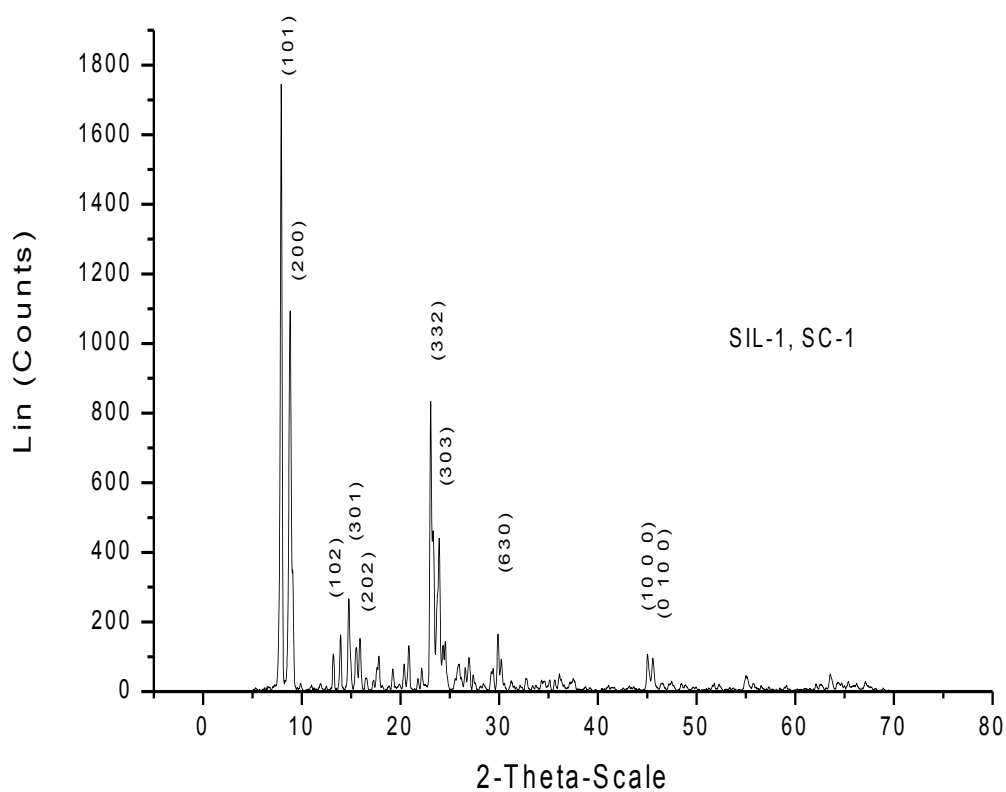


Gráfico 2: Patrón de difracción de rayos X característico de una zeolita tipo MFI cristalina

Para determinar si el compuesto sintetizado cristalizó e identificar las fases cristalinas en este, el difractograma de rayos X obtenido es comparado con los patrones de polvos de compuestos cristalinos puros registrados por la *American Society of Testing and Materials* (ASTM por sus siglas en inglés). Estos patrones de polvos se denominan tarjetas ASTM. La comparación se hace a través de los máximos característicos (picos más intensos), y distancias características (sobre el eje  $2\theta$ ).

El gráfico 3, correspondiente a la muestra SIL-1, SC-1 es representativo de todos los compuestos cristalinos sintetizados, en él se puede observar la correspondencia de los máximos de difracción, tanto en intensidad como en posición respecto al eje  $2\theta$ .



**Gráfico 3: Difractograma de la muestra SIL-1, SC-1, representativo de todas las muestras cristalinas sintetizadas en este trabajo.**



El análisis de rayos X revela que este compuesto coincide con una zeolita tipo MFI e indica el tipo de tarjeta ASTM con el que fue comparado (figura 12). Para una identificación exitosa de las muestras, se comparan los máximos del difractograma analizado con los de las tarjetas ASTM de la fase cristalina con las que se tuvo coincidencia. Para hacer esta comparación, se utilizan los índices de Miller “hkl”. Estos índices son un juego de 3 números asignados a un plano cristalográfico dado, que aunados a la intensidad correspondiente a cada uno de los máximos del difractograma, indican un patrón unívoco que nos permite determinar el tipo de compuesto cristalino del que se trata. Por simplificación visual, en el gráfico 3 solo se presentan los índices de Miller de los picos de mayor intensidad a lo largo de todo el eje del ángulo  $2\theta$ .

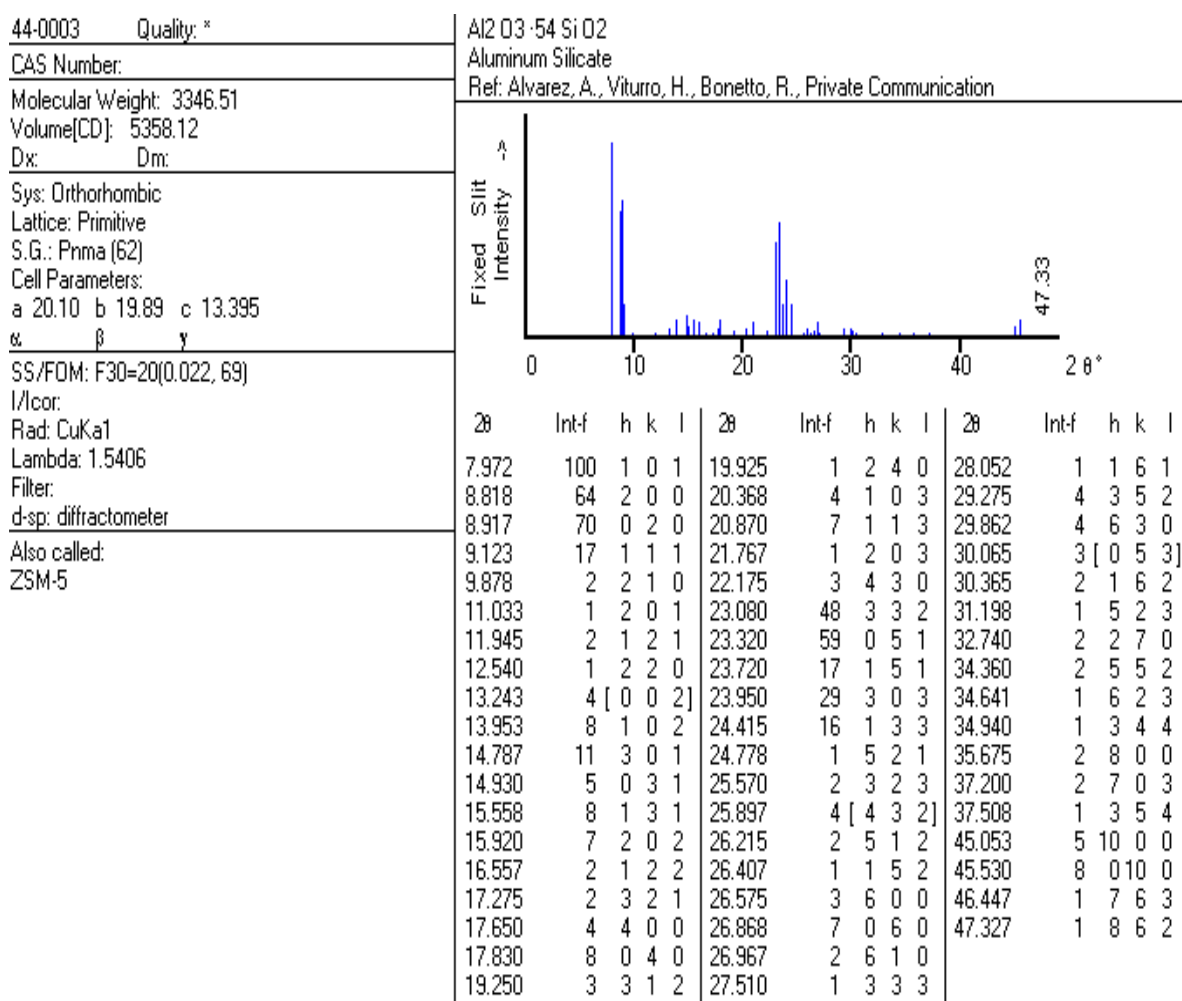


Figura 12: Tarjeta ASTM 00-044-0003 para una zeolita tipo MFI.

Con la difracción de rayos X, además se puede tener un dato acerca del porcentaje de cristalinidad, y por ende, el porcentaje de muestra que permanece amorfo de un compuesto cristalino. Para ello, como se observa en el gráfico 4, se determina el área bajo la curva del difractograma (línea curva de color azul debajo de los picos), esta área bajo la curva representa la fracción amorfa, que no cristalizó. Para obtener el porcentaje de cristalinidad de una muestra se sigue la siguiente ecuación:

$$\% \text{ rea Amorfo} = \frac{\text{rea bajo la curva}}{\text{rea Total de los picos}} * 100$$

$$\% \text{ rea Cristalino} = 100 - \% \text{ rea Amorfo}$$

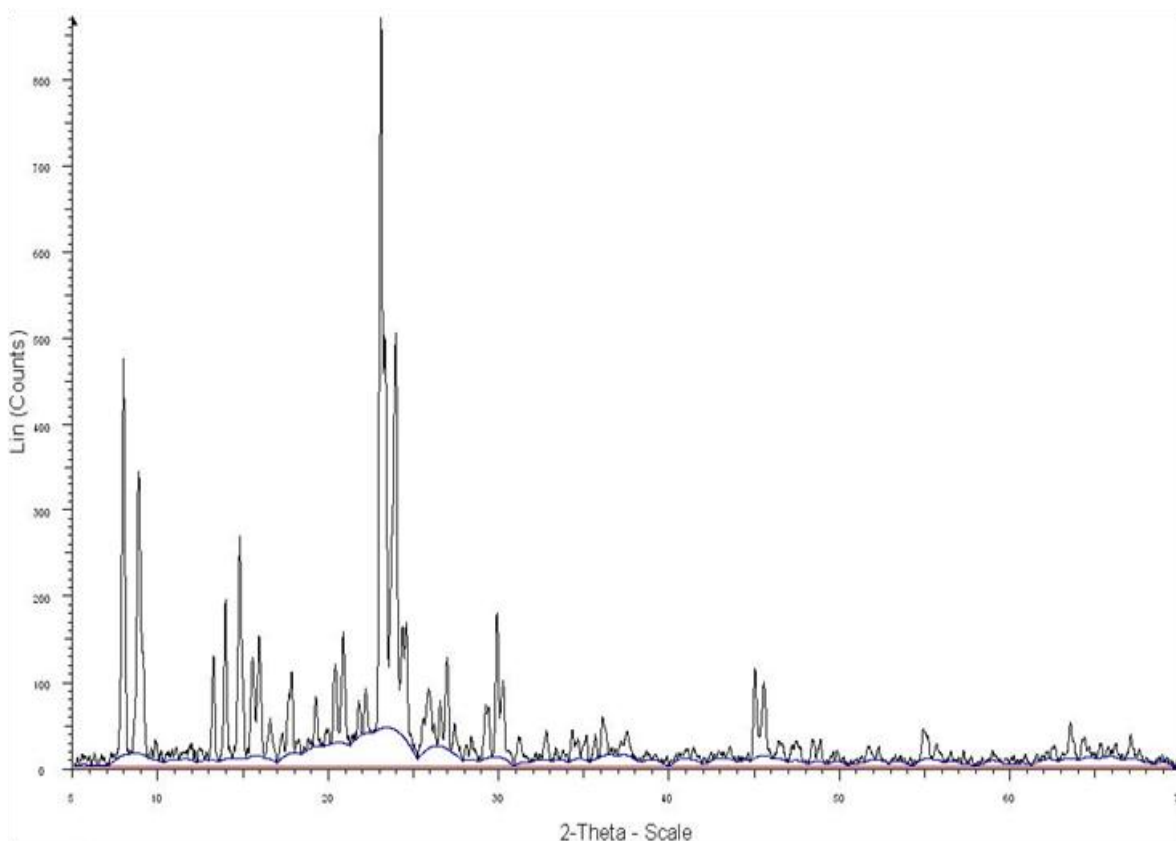


Gráfico 4: Obtención del porcentaje de cristalinidad de la silicalita-1 de referencia SIL-1, REF. El área bajo la curva (línea azul), representa la fracción de la muestra que permanece amorfa. La línea roja representa la línea base.

Para la muestra SIL-1, REF tenemos que:

$$\frac{4.4UA}{14.49UA} * 100 = 30.37\% \text{Amorfo}$$

$$100\% - 30.37\% = 69.63\% \text{Cristalinidad}$$

donde UA son unidades de área. Los porcentajes calculados para las demás muestras se desglosan en la tabla 11.

	Muestra	% cristalización
REFERENCIA	SIL-1, REF	69.63
VARIACIÓN	SIL-1, 5D	76.47
TIEMPO	SIL-1, 10D	77.71
MADURACIÓN	SIL-1, 20D	78.6
VARIACIÓN	SIL-1, V-1	76.97
TPAOH	SIL-1, V-2	75.88
VARIACIÓN DE LA MASA DE RHA ESCALAMIENTO	SIL-1, SC-1	82.6
	SIL-1, SC-2	82.17
	SIL-1, SC-3	78.51
	SIL-1, SC-4	80.25
	SIL-1, SC-5	84.68
	SIL-1, SC-6	83.14

Tabla 11: Resultados de la difracción de rayos X.

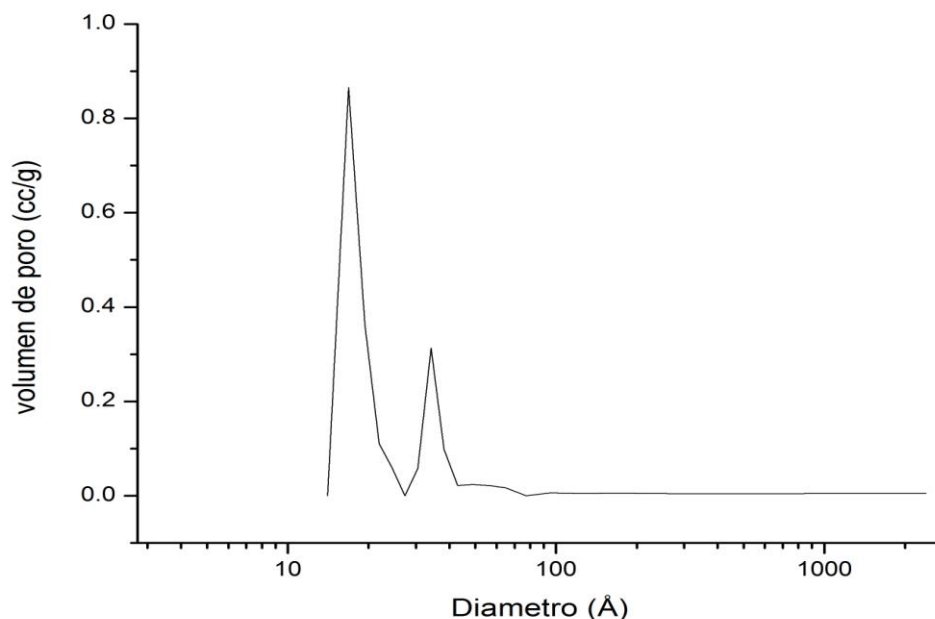
Tanto el área total de los picos como el área bajo la curva fueron calculados usando el software del equipo de DRX (equipo Bruker D-8 advanced).

### *Caracterización de Análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub>*

Por medio del análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub>, se obtiene información acerca de las propiedades superficiales de la muestra como son: el área

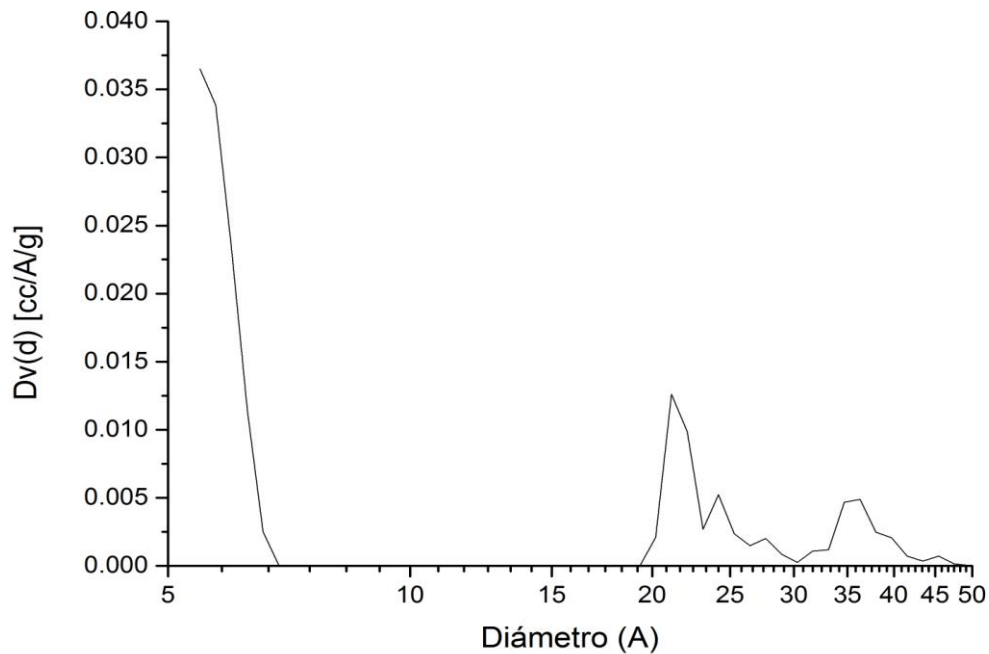
superficial, la distribución del tamaño de poro en la desorción, así como las isotermas BET y de Langmuir para cada muestra.

La distribución del tamaño promedio de poro se muestra en los gráficos 5 y 6. El gráfico 5, obtenido por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) se utiliza para determinar el tamaño de los mesoporos de la muestra ( $d > 20 \text{ \AA}$  y  $d < 500 \text{ \AA}$ ), se observa que se tienen mesoporos con un diámetro promedio de  $20 \text{ \AA}$  principalmente, también se observan mesoporos de alrededor de  $35 \text{ \AA}$ .



**Gráfico 5: Distribución del tamaño de poro en la desorción de la silicalita-1 de referencia SIL-1, REF por el método de Barret, Joyner y Halenda.**

Por otro lado, el gráfico 6 obtenido con el método DFT/Monte-Carlo, se utiliza para determinar el tamaño promedio de poro de muestras microporosas ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), debido a que la adsorción en microporos se realiza a presiones relativas muy bajas del orden de  $10^{-6}$ , no se pudo obtener con el equipo utilizado la totalidad del pico más alto en el gráfico 6, sin embargo se alcanza a observar que el máximo de este gráfico se encuentra alrededor de los  $5.6 \text{ \AA}$ .



**Gráfico 6:** Distribución del tamaño de poro en la desorción de la silicalita-1 de referencia SIL-1, REF por el método de DFT/Monte-Carlo para determinar microporos a bajas presiones.

Los gráficos 5 y 6 muestran que el compuesto sintetizado contiene tanto microporos como mesoporos; se observan principalmente microporos debido a la formación de la silicalita-1 que como se ha indicado está caracterizada por ser una zeolita microporosa con un tamaño promedio de poro alrededor de los 6 Å. Los mesoporos existen debido a la presencia de óxido de silicio no depolimerizado en la formación del gel, cadenas de silicio que no reaccionaron en la etapa de tratamiento hidrotérmico e impurezas como lo mencionan Pacheco, G. y Sanchez, N. en trabajos previos [26].

Debido a que la silicalita-1 contiene tanto microporos como mesoporos se realizaron las isotermas de adsorción de BET y Langmuir para determinar el tipo de mesoporos y el área superficial de la muestra.

El gráfico 7 muestra la isoterma de fisisorción BET típica de compuestos mesoporosos. Como se puede apreciar en la sección de anexos A, la isoterma pertenece al tipo IV asociada a la condensación capilar de mesoporos, y presenta una histéresis de tipo A atribuida a poros cilíndricos.

**Gráfico 7: Isoterma BET de la silicalita-1 de referencia SIL-1, REF. Se puede observar que es una isoterma tipo IV con una histéresis del tipo A.**

Por otro lado el gráfico 8 muestra la isoterma de Langmuir utilizada para determinar el área superficial de compuestos microporosos, utilizando esta isoterma se calculó el área superficial de la silicalita-1 como se muestra en el Anexo C debido a que como se observa en el gráfico 6, este compuesto está formado principalmente por microporos de alrededor de 5.6 Å.

La tabla 12 muestra los resultados del análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub> para todos las síntesis cristalinas.

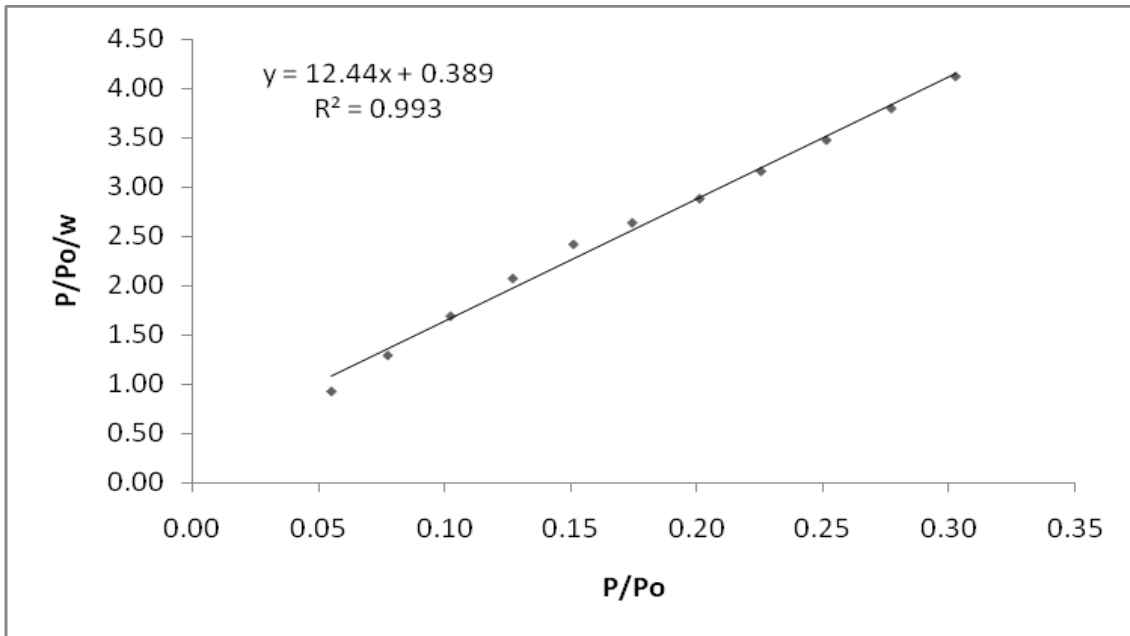


Gráfico 8: Isoterma de Langmuir de la silicalita-1 de referencia SIL-1, REF.

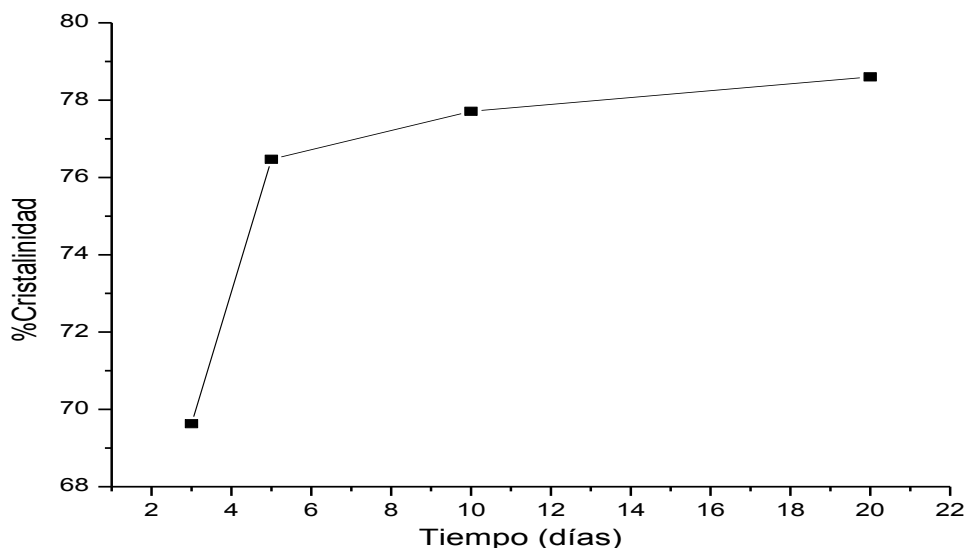
	Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
REFERENCIA	SIL-1, REF	279.7
VARIACIÓN TIEMPO	SIL-1, 5D	567.1
	SIL-1, 10D	494.8
MADURACIÓN	SIL-1, 20D	485.3
	SIL-1, V-1	406.5
VARIACIÓN TPAOH	SIL-1, V-2	387.4
	SIL-1, SC-1	527.1
VARIACIÓN DE LA MASA DE RHA ESCALAMIENTO	SIL-1, SC-2	479.9
	SIL-1, SC-3	528.8
	SIL-1, SC-4	507.9
	SIL-1, SC-5	530.7
	SIL-1, SC-6	431.3

Tabla 12: Resultados del análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub>

## Discusión

Al sintetizar un compuesto cristalino como una zeolita tipo MFI se busca obtener un alto porcentaje de cristalinidad con una mayor área superficial, lo que aumenta su capacidad de adsorción. En esta sección se analiza la variación del porcentaje de cristalinidad y el área superficial al modificar las condiciones de reacción.

Los experimentos realizados variando el tiempo de maduración permitieron observar que el porcentaje de cristalinidad aumenta al aumentar el tiempo de reacción como se muestra en el gráfico 9.

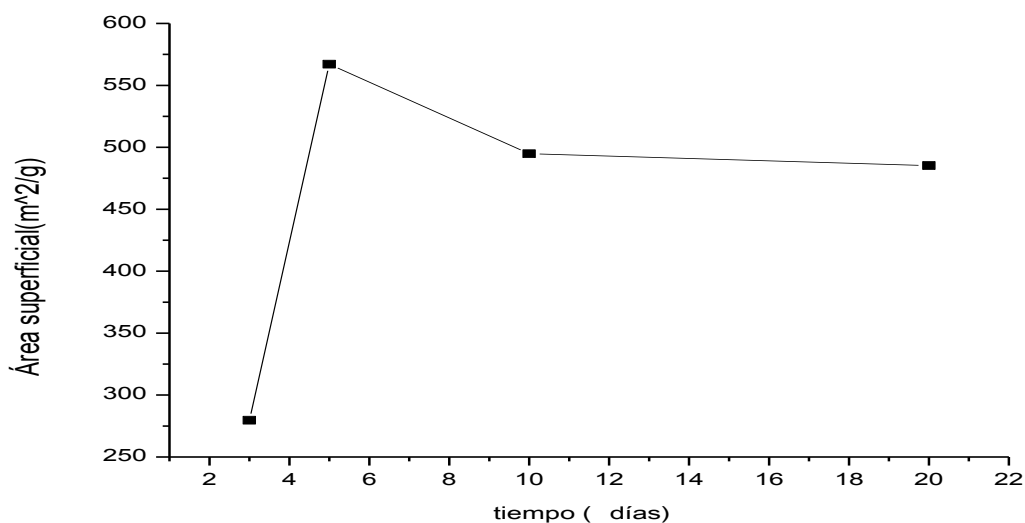


**Gráfico 9: Variación del porcentaje de cristalinidad respecto al tiempo de reacción.**

Es interesante observar en el gráfico 9 que de 3 a 5 días se obtiene el mayor aumento en cristalinidad, alrededor de un 7%, mientras que 5 a 20 días solo se aumenta poco más del 2%.

Por su parte, el área superficial aumenta poco más del doble cuando se aumenta el tiempo de maduración de 3 a 5 días, disminuyendo un poco al aumentar el tiempo de maduración de 5 a 20 días como se aprecia en el gráfico 10.





**Gráfico 10: Variación del área superficial respecto al tiempo de maduración.**

Los resultados obtenidos en los gráficos 8 y 9 indican que el tiempo óptimo de maduración se alcanza a los 5 días, siendo el periodo de 3 días de maduración el mínimo necesario para que la zeolita cristalice (ver tabla 10). Un aumento en el tiempo de maduración mayor a 5 días no representa un aumento significativo en cristalinidad y si en su consumo energético.

Por otro lado, de los experimentos realizados al disminuir el volumen del director de estructura TPAOH, se observa en la tabla 13 que el área superficial disminuye en todos los casos. Esto debido a que el TPAOH es el agente estructurante, el reactivo crucial para la cristalización de la zeolita, y al disminuir este, el sílice depolimerizado de la etapa de gelado no reacciona totalmente.

Disminución en el volumen de TPAOH							
C A S O	Muestra	Tiempo de reacción (días)	Volumen de TPAOH (mL)	Masa de RHA (g)	$f_{TPAOH}$ (mL <sub>TPAOH</sub> /g <sub>RHA</sub> )	%Cristalinidad	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
	SIL-1, V-2	3	2.6	2	1.3	75.88	387.4
2	SIL-1, SC-1	5	22.5	15	1.5	82.6	527.1
	SIL-1, SC-2	5	19.5	15	1.3	82.17	479.9
3	SIL-1, SC-3	7	45	30	1.5	78.51	528.8
	SIL-1, SC-4	7	39	30	1.3	80.25	507.9

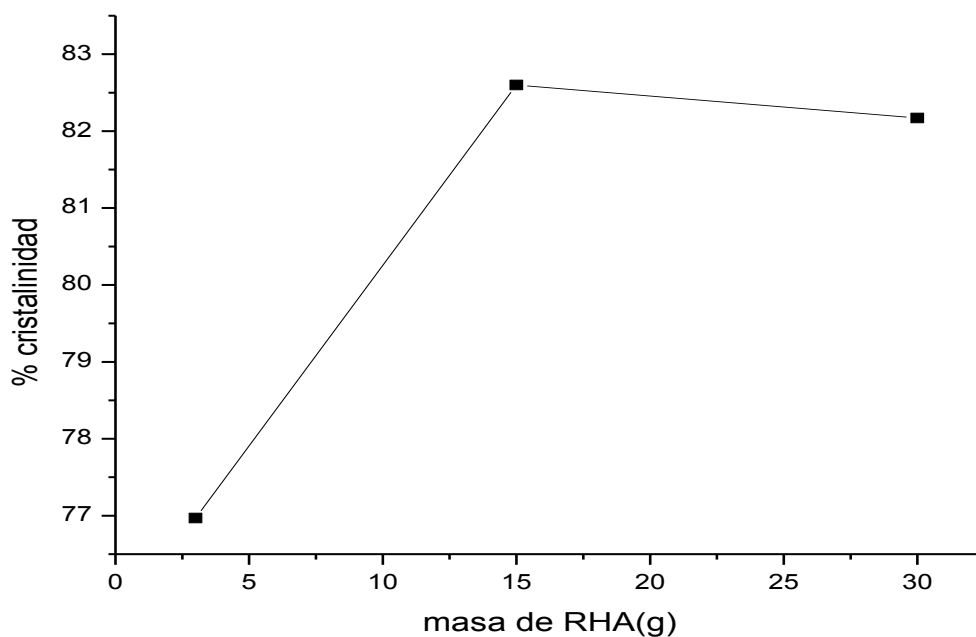
Tabla 13: Variación del área superficial al modificarse el volumen de TPAOH. Los casos 1, 2 y 3 mantienen las mismas condiciones de síntesis variando únicamente el volumen de TPAOH.

La disminución del TPAOH no afecta de igual manera al porcentaje de cristalinidad y al área superficial. En ninguno de los casos la diferencia en cristalinidad supera el 2% al disminuir el volumen de TPAOH, mientras que el área superficial disminuye en casi 10% en el caso 2. Debido a que el objetivo en la variación del volumen del TPAOH es una disminución en el costo de la síntesis, el volumen óptimo del director de estructura es el mínimo necesario con el que se obtiene un compuesto cristalino. Como lo demuestran los resultados obtenidos, este se obtiene cuando el factor de escalamiento del TPAOH ( $f_{TPAOH}$ ) es de 1.3mL<sub>TPAOH</sub>/g<sub>RHA</sub>.

Los resultados obtenidos en la optimización de la síntesis de referencia al aumentar el tiempo de maduración y disminuir el volumen del director de estructura fueron utilizados en el proceso escalamiento: el tiempo de maduración se mantuvo en 5 días mientras que el factor de escalamiento del TPAOH ( $f_{TPAOH}$ ) de 1.3mL/g se mantuvo constante al incrementar la masa de 2g a 15g hasta llegar a 30g de RHA.

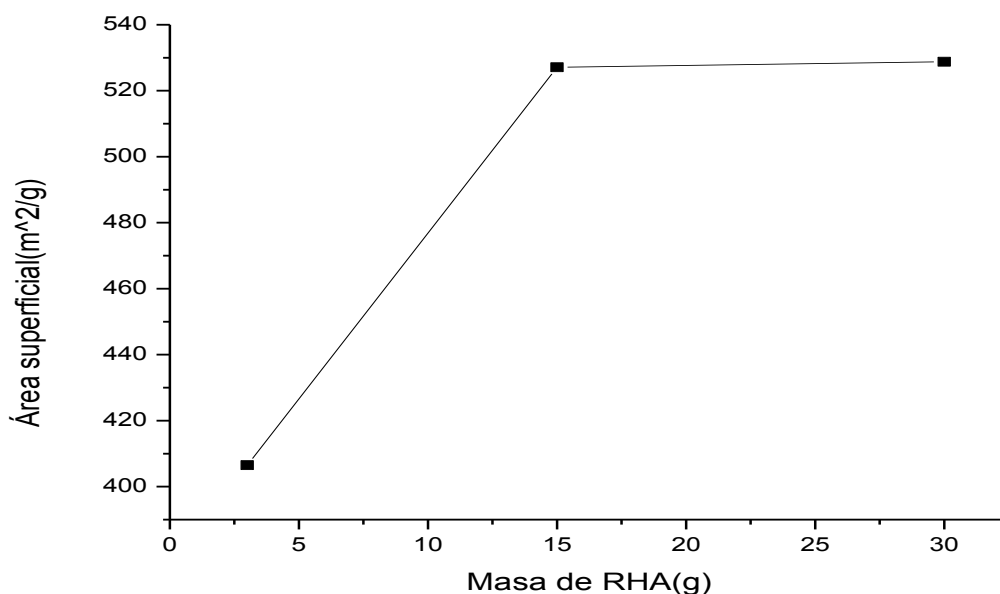
Los gráficos 11 y 12, muestran la variación del porcentaje de cristalinidad y el área superficial al aumentar la masa de RHA en el proceso de escalamiento. En el

gráfico 11 se observa que el porcentaje de cristalinidad aumenta casi 13% al aumentar la masa de 2g a 15g, obteniéndose un máximo de cristalinidad cuando se sintetiza silicalita-1 a partir de 15g de RHA, la cristalinidad se mantiene prácticamente constante al aumentar la cantidad de RHA hasta 30g.



**Gráfico 11: Variación del %cristalinidad respecto a la masa de RHA.**

Un patrón similar se obtiene respecto al área superficial como se muestra en el gráfico 12, ya que esta aumenta considerablemente, de  $408\text{m}^2/\text{g}$  a  $528\text{m}^2/\text{g}$  (casi 30%), al pasar de 2 g de RHA a 15g de RHA inicial, manteniéndose prácticamente constante al aumentar la masa inicial de 15g a 30g de RHA.



**Gráfico 12: Variación del área superficial respecto a la masa de RHA.**

Un factor determinante en el notable incremento de la cristalinidad y área superficial de la silicalita-1 al aumentar la masa de RHA de 2g hasta 30g de RHA por lote, fue sin duda, el escalamiento de las dimensiones de los materiales y equipos utilizados en la síntesis de esta zeolita. La tabla 14 muestra los diferentes materiales y equipos utilizados en ambas fases de la síntesis para cada etapa del escalamiento, desde 2g hasta 30g de RHA por lote.

	Masa RHA (g)	Fase de formación del gel organosilícico	Fase de tratamiento hidrotérmico
Etapa de optimización	2	vasos pp 50mL y agitadores magnéticos pequeños.	autoclaves de acero inoxidable de 100mL
Etapa de escalamiento	15	vasos pp 250mL y agitadores magnéticos grandes.	autoclaves de acero inoxidable de 500mL
	30	vasos pp 500mL y agitadores magnéticos grandes.	autoclaves de acero inoxidable de 500mL

**Tabla 14: Comparación de los materiales y equipos utilizados en la metodología del escalamiento de la producción de silicalita-1 a partir de geles organosilícicos.**

De los resultados obtenidos podemos establecer que posiblemente el aumento en las dimensiones del equipo utilizado en esta síntesis, principalmente en la fase de tratamiento hidrotérmico, permitió una mejor interacción entre el gel de sílice depolimerizado y el director de estructura TPAOH. Lo que conlleva a suponer que esto se deba al aumento del área de contacto entre uno y otro (figura 13).

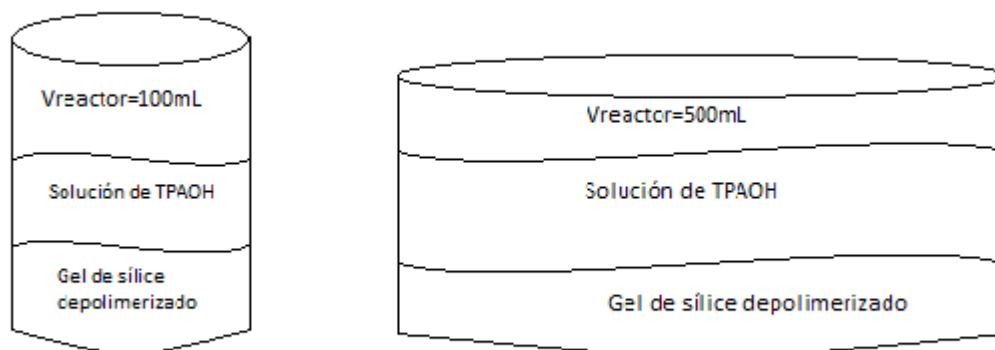


Figura 13: Reactores (autoclaves de acero inoxidable) de tratamiento hidrotérmico utilizados en este trabajo. A la izquierda se muestra el reactor utilizado para la síntesis a partir de 2g de RHA. A la derecha se muestra el reactor utilizado para la síntesis a partir de 15 y 30 g de RHA.

Los resultados expuestos en este trabajo indican que, en el escalamiento de la producción de silicalita-1 por un método económico a partir de desechos industriales, las mejores condiciones de síntesis son aquellas donde se disminuye el volumen de TPAOH (debido al costo de este) de  $1.75\text{mL}_{\text{TPAOH}}/\text{g}_{\text{RHA}}$  hasta  $1.3\text{mL}_{\text{TPAOH}}/\text{g}_{\text{RHA}}$ , con un tiempo de reacción de 5 días, y con un incremento en la masa de RHA de 2g iniciales hasta 30g. Estas condiciones quedan remarcadas en la tabla 15, donde se hace una comparación entre las condiciones iniciales de síntesis y las condiciones y resultados obtenidos en este trabajo.

Muestra	M <sub>RHA</sub> (g)	V <sub>TPAOH</sub> (mL) / g <sub>RHA</sub>	θmaduración (días)	Área Superficial(m <sup>2</sup> /g)	%cristalinidad
SIL-1, REF	2	1.75	3	279.7	69.63
SIL-1, SC- 2	15	1.3	5	479.9	82.17
SIL-1, SC- 6	30	1.3	5	431	83.14

Tabla 15: Tabla comparativa de condiciones y resultados en la síntesis de la silicalita-1.

Los resultados obtenidos para la síntesis de la silicalita-1 son válidos para el escalamiento de la zeolita ZSM-5, esto debido a que ambas están formadas por el mismo tipo de estructura base MFI y su síntesis mantiene un proceso similar, con la diferencia de que la ZSM-5 tiene aluminio en su estructura.

# CAPITULO V.

## CONCLUSIONES

---

En este trabajo se consiguió aumentar exitosamente la producción de una zeolita tipo MFI, representada por la silicalita-1, a partir de los desechos industriales del molino de arroz San José ubicado en el estado de Morelos, México.

Los objetivos planteados al inicio de esta investigación fueron concretados al optimizar las condiciones de síntesis reportadas por Sanchez Flores y col. en su artículo "Synthesis of Silicalite-1 from organo-silicic gels". Obteniéndose de esta manera el tiempo óptimo de maduración para cristalizar silicalita-1 a partir de un gel de sílice depolimerizada, y el volumen óptimo de director de estructura (TPAOH) en base a criterios económicos. De esta manera se logró hacer más viable económicamente la síntesis de esta zeolita.

El objetivo primordial de esta síntesis, escalamiento de la producción de una zeolita tipo MFI, originalmente sintetizada a partir de 2g de RHA por lote fue cumplido al lograr obtener un producto sintetizado a partir de 30g de RHA por lote, además, debido a las condiciones de síntesis utilizadas, se logró obtener un producto con una mayor calidad debido a que se aumentó en gran medida la cristalinidad y el área superficial del compuesto.

Los resultados de esta investigación son resumidos en la siguiente tabla:

Muestra	$M_{RHA}$ (g)	$f_{TPAOH}$ (mL <sub>TPAOH</sub> / g <sub>RHA</sub> )	$\theta$ maduración (días)	Área Superficial(m <sup>2</sup> /g)	%cristalinidad
Síntesis original	2	1.75	3	280	70
Síntesis optimizada y Escalada.	30	1.3	5	431	83

Tabla 16: Comparación de las condiciones de síntesis y resultados de esta experimentación entre la Silicalita-1 original y el escalamiento y optimización de la misma. Se puede apreciar que el área superficial aumentó en un 54% mientras que la cristalinidad aumento 19%.



# ANEXOS

---

## ANEXO A: Principios de las técnicas de caracterización

### Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica analítica que se basa en el hecho de que la absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula [34].

La región infrarroja (del latín, *infra*, <<debajo>>del rojo) del espectro electromagnético queda en el extremo de baja frecuencia o de ondas de longitud grande del espectro visible [0.74 a 300 $\mu$ m] [35] como se muestra en la figura 14.

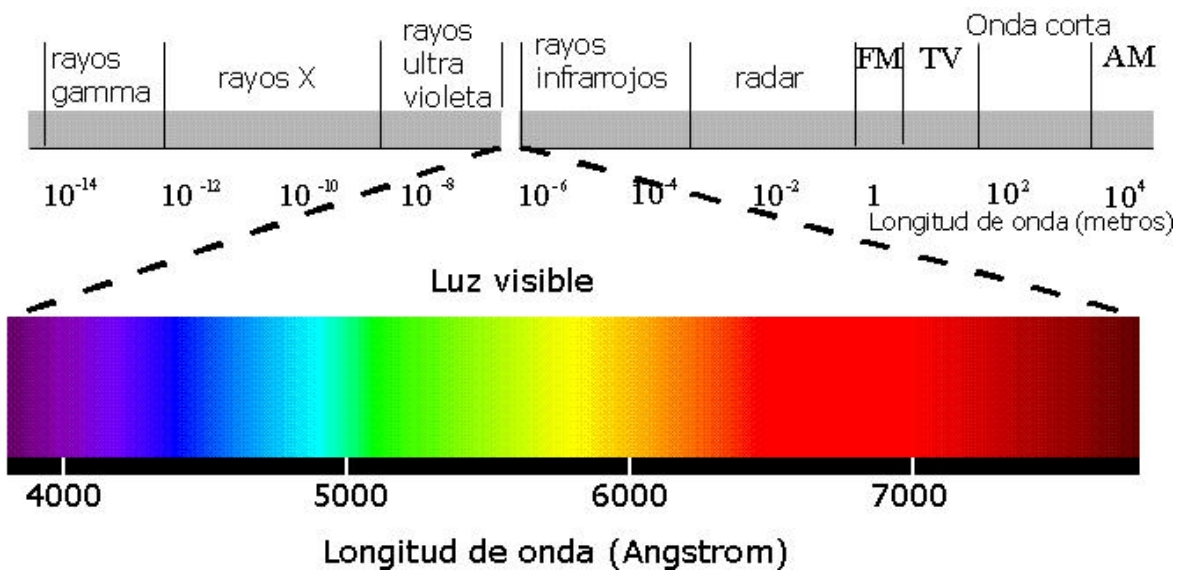


Figura 14: Espectro electromagnético.

Los fotones de luz infrarroja no tienen la suficiente energía para producir transiciones electrónicas, sin embargo pueden hacer que grupos de átomos vibren con respecto al tipo de enlace con que estén conectados. Las transiciones vibracionales ocurren a distintos niveles de energía y las moléculas absorben la radiación infrarroja solo a ciertas longitudes de onda y frecuencias [36].

Flanigen y colaboradores proponen que la mayor parte de los grupos estructurales presentes en las zeolitas pueden ser detectados por su patrón infrarrojo, para de esta manera caracterizar la estructura del armazón de las zeolitas y detectar la presencia de unidades poliédricas de construcción. Ellos proponen utilizar la región del infrarrojo medio del espectro ( $1300$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) debido a que esta región contiene las vibraciones fundamentales del armazón tetraédrico  $(\text{Si, Al})\text{O}_4$  y por ende deben reflejar su estructura. Los espectros infrarrojo de las zeolitas en la región de  $1300$ - $200\text{ cm}^{-1}$  consisten de 2 clases de vibraciones: aquellas causadas por vibraciones internas del armazón del tetraedro  $\text{TO}_4$ , la unidad de construcción primaria en todos los armazones de las zeolitas, el cual tiende a ser insensible a las variaciones en la estructura del armazón, y vibraciones relacionadas a los enlaces externos entre tetraedros los cuales son sensibles a la estructura del armazón y a la presencia de algunos (SBU) unidades de construcción secundaria y a bloques poliédricos de construcción como dobles anillos y aperturas largas de poro [37].

Los infrarrojos por Flanigen son resumidos a continuación. La primera clase de vibraciones común en todas las zeolitas son las asignadas a las vibraciones internas del tetraedro donde se incluyen las dos bandas más intensas en el espectro, la más intensa que va de  $950$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  y otra de intensidad media que va de  $420$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones en la región de  $950$ - $1250\text{ cm}^{-1}$  son asignadas al alargamiento T-O involucrando los movimientos primarios asociados a los átomos de oxígeno. También son conocidas como modos de alargamientos asimétricos  $\leftarrow\text{OT}\rightarrow$   $\leftarrow\text{O}$ . La siguiente banda más intensa se encuentra en la región de  $420$ - $500\text{ cm}^{-1}$  y es asignada al modo de enlace T-O. Los modos de alargamiento que involucran movimiento principalmente asociados con los átomos T (Si, Al), o alternativamente descritos como modos de alargamiento simétricos  $\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$ , son los asignados en la región de  $650$ - $820\text{ cm}^{-1}$ , los modos de alargamiento simétrico son además clasificados en alargamientos internos del tetraedro de la región de bajo espectro  $650$ - $720\text{ cm}^{-1}$  y alargamiento simétrico que refleja la estructura sensible de las uniones externas en una región mayor de  $750$ - $820\text{ cm}^{-1}$ .

Todos los modos de alargamiento son sensibles a la composición Si/Al del armazón y disminuyen su frecuencia al incrementar el contenido de Al. Flanigen describe los modos vibracionales en términos de la vibración de las unidades  $\text{TO}_4$  en lugar de diferenciar entre bandas de  $\text{SiO}_4$  vs  $\text{AlO}_4$ . La concentración relativa de Si y Al en los sitios T afecta la frecuencia de la banda, pero no el número de bandas.

Las frecuencias de las uniones externas que son sensibles a la topología de las unidades de construcción de los armazones en las zeolitas ocurren principalmente en 2 regiones del espectro, de  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  y de  $300\text{ a }420\text{ cm}^{-1}$ . Una banda de intensidad media en el formador ha sido relacionada con la presencia de dobles anillos del poliedro en el armazón.

En importancia, la segunda frecuencia de unión externa es la asignada a la banda de  $300\text{-}420\text{ cm}^{-1}$  y es asignada al movimiento de anillos aislados que forman la apertura de poros de las zeolitas.

Otras bandas del infrarrojo que muestran características relacionadas a la topología del armazón y asignadas a los modos de unión externa son las colinas cerca de  $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  en la región de alargamiento asimétrico del lado de alta frecuencia en la banda de alargamiento principal T-O, y la porción de alta frecuencia de la región de alargamiento simétrico,  $750\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ .

En resumen, según Flanigen cada especie de zeolita tiene un patrón infrarrojo típico que consiste de dos clases de vibraciones:

- (1) Aquellas causadas por vibraciones internas de los tetraedros  $\text{TO}_4$  del armazón que tienden a ser insensibles a modificaciones estructurales:

Alargamiento asimétrico-----	1250-950 $\text{cm}^{-1}$
Alargamientos simétrico-----	720-650 $\text{cm}^{-1}$
Enlace T-O-----	500-420 $\text{cm}^{-1}$

(2) Vibraciones relacionadas a uniones externas entre tetraedros sensibles a la estructura del armazón:

Alargamiento asimétrico-----	1150-1050 cm <sup>-1</sup>
Alargamiento simétrico-----	820-750 cm <sup>-1</sup>
Anillos dobles-----	650-500 cm <sup>-1</sup>
Apertura de poro-----	420-300 cm <sup>-1</sup>

Estudios posteriores han usado estos resultados para establecer bandas asociadas a estructuras de aluminosilicatos más específicas y aplicables a zeolitas tipo MFI. Tabla 17.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Enlace asociado
450	fuerte	T-O-T (deformación angular)
550	media	anillos pentasil (vibración)
800	débil	T-O-T (tensión simétrica interna)
960	fuerte a débil	Si-OH (vibración)
1000-1100	fuerte	T-O-T (tensión asimétrica interna)
1150-1230	fuerte	T-O-T (tensión asimétrica externa) anillos pentasil
1430-1475	media	C-CH <sub>2</sub> y C-CH <sub>3</sub> (deformación)
1640-1650	media a débil	H <sub>2</sub> O adsorbida
2800-3000	fuerte	C-H (tensión)
3550-3600	fuerte	Si-OH (tensión simétrica)

Tabla 17: Bandas de adsorción típicas de las zeolitas MFI [38].

## *Difracción de rayos X*

En física, la difracción es un fenómeno característico de las ondas, éste se basa en el curvado y esparcido de éstas cuando encuentran un obstáculo o al atravesar una rendija. La difracción ocurre en todo tipo de ondas, desde ondas sonoras, ondas en la superficie de un fluido y ondas electromagnéticas como la luz y las ondas de radio [39].

Cuanto mayor es la separación entre los motivos ordenados del objeto, menor es la separación en su patrón de difracción, si disparáramos una luz láser al difractarse en un tamiz de 100 micras crea un patrón de pequeño tamaño, mientras que sobre el de 20 micras crea uno mucho mayor. Esto nos enseña cómo un cambio en la estructura interna de los tamices (de 20 micras a 100) origina diferentes patrones de difracción. De manera análoga, una estructura cristalina generará un patrón de difracción único, a partir del cual los científicos son capaces de obtener las posiciones que ocupan los átomos, es decir, su estructura molecular, esta es como una “huella digital” de cada compuesto.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

La figura 15 muestra el principio del funcionamiento de un equipo de difracción de rayos X. Dependiendo el tipo de muestra cristalina se tienen diferentes lámparas emisoras de rayos X a distinta longitud de onda. Estas lámparas pueden ser de cobre, molibdeno o plata y sus longitudes de onda se muestran en la tabla 18

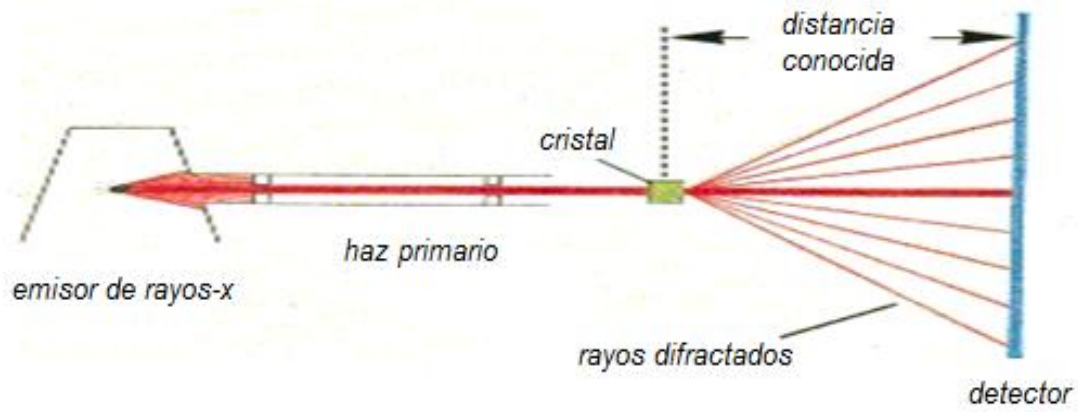


Figura 15: Esquema de un equipo de difracción de rayos X.

Tipo de lámpara emisora de rayos X	$\lambda$ de las lámparas ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cu K $\alpha$ 1	1.5406
Cu K $\alpha$ 2	1.5419
Mo K $\alpha$ 1	0.7093
Mo K $\alpha$ 2	0.7136
Ag K $\alpha$ 1	0.5594
Ag K $\alpha$ 2	0.5638

Tabla 18: Longitudes de onda de las distintas lámparas utilizadas en el equipo de difracción de rayos X. Datos proporcionados por la M. en C. Adriana Tejeda del Instituto de Materiales de la UNAM.

La interpretación de la difracción de los rayos X al pasar por el cristal se hace en base a la ley de Bragg. La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas (figura 16), dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos) [39].

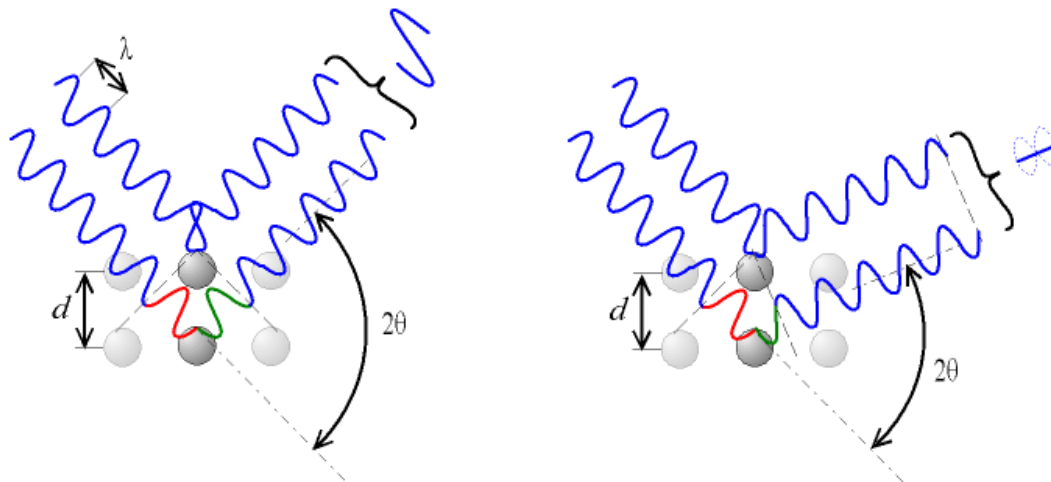


Figura 16: Interferencias constructivas y destructivas de las ondas utilizadas para determinar la ley de Bragg. De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) donde las crestas y los valles de dos ondas coinciden doblando su valor al sumarse, o destructiva (figura derecha) donde las crestas y los valles de dos ondas están encontradas eliminándose mutuamente al sumarse.

La ley de Bragg enuncia lo siguiente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde:

$\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,

$d$  es la distancia interplanar,

$\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión,

$n$  es un número entero, denominado orden de difracción.

La técnica de difracción de rayos X es el método más exacto para representar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Dado que los rayos X son dispersados por electrones, se puede construir un mapa de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción. Con estos mapas podemos identificar las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de la molécula. Las densidades son máximas cerca del centro del átomo. De esta forma se pueden determinar las posiciones de los núcleos y por consiguiente los



parámetros geométricos de la molécula. Así mismo se pueden obtener patrones cristalinos específicos con los cuales podemos identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos al asignarles a estos planos un juego de tres números que reciben el nombre de **índices de Miller**. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l) [40].

#### *Análisis superficial por fisisorción de N<sub>2</sub> [41].*

Las adsorciones de gas son ampliamente utilizadas en la determinación del área superficial y la distribución del tamaño de poro de una amplia variedad de diferentes materiales sólidos, como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, cerámicos y materiales de construcción.

La adsorción gas/sólido es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. La fisisorción es en general un fenómeno que ocurre cuando un gas adsorbible (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente).

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más ampliamente utilizado para la determinación del área superficial de materiales sólidos que involucra el uso de la ecuación BET:

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

En donde W es el peso del gas adsorbido a la presión relativa, P/P<sub>0</sub>, y W<sub>m</sub> es el peso del adsorbato que constituye la cobertura superficial de la monocapa. El término C, está relacionado a la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es una indicación de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

- Método BET multipunto.

La ecuación BET requiere una gráfica lineal de  $1/[W(P_0/P)-1]$  vs  $P/P_0$  la cual para la mayoría de los sólidos, usa nitrógeno como adsorbato, se restringe a una región limitada de la isoterma de adsorción, usualmente en el rango de  $P/P_0$  de 0.05 a 0.35. Esta región limitada se cambia a bajas presiones relativas para materiales microporosos.

El peso de la monocapa de adsorbato  $W_m$  puede ser obtenido de la pendiente “s” y la intercepción “i” de la gráfica BET. De la ecuación BET se tiene que:

$$s = \frac{C - 1}{W_m C}$$

$$i = \frac{1}{W_m * C}$$

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

El segundo paso en la aplicación del método BET es el cálculo del área superficial. Esto requiere el conocimiento del área molecular de sección transversal “ $A_{cs}$ ” de la molécula de adsorbato. El área superficial total  $S_t$  de la muestra puede expresarse como:

$$S_t = \frac{W_m * N * A_{cs}}{M}$$

Donde “N” es el número de Avogadro y “M” es el peso molecular del adsorbato. El nitrógeno es el gas más ampliamente utilizado para la determinación de área superficial ya que exhibe valores de C constantes (50-250) en la mayoría de la superficie de los sólidos, ya que se ha establecido que la constante C influencia el valor del área superficial transversal del adsorbato, el rango de constantes C para nitrógeno hace posible calcular su área superficial transversal a partir de las

propiedades del líquido en el bulto. Para el nitrógeno hexagonal de primer plano en la monocapa a 77K, la sección de área transversal  $A_{CS}$  es  $16.2\text{\AA}^2$ .

El área superficial específica "S" del sólido puede ser calculada del área superficial total " $S_t$ " y el peso de la muestra "w", de acuerdo a la ecuación:

$$S = S_t/w$$

La fisisorción clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño:

- (i) Poros con aberturas mayores a 50nm son llamados macroporos;
  - (ii) Poros con aberturas entre los 2nm y los 50nm son llamados mesoporos;
  - (iii) Poros con aberturas que no exceden los 2nm son llamados microporos.
- Clasificación de las isothermas de adsorción.

La isoterma de adsorción es obtenida punto por punto en el programa AUTOSORB admitiendo al adsorbente volúmenes sucesivos de nitrógeno y midiendo la presión de equilibrio. De manera similar, las isothermas de desorción pueden ser obtenidas midiendo las cantidades de gas removido de la muestra conforme la presión relativa se disminuye. Todas las isothermas de adsorción pueden ser agrupadas en seis tipos que se muestran en la Figura 17.

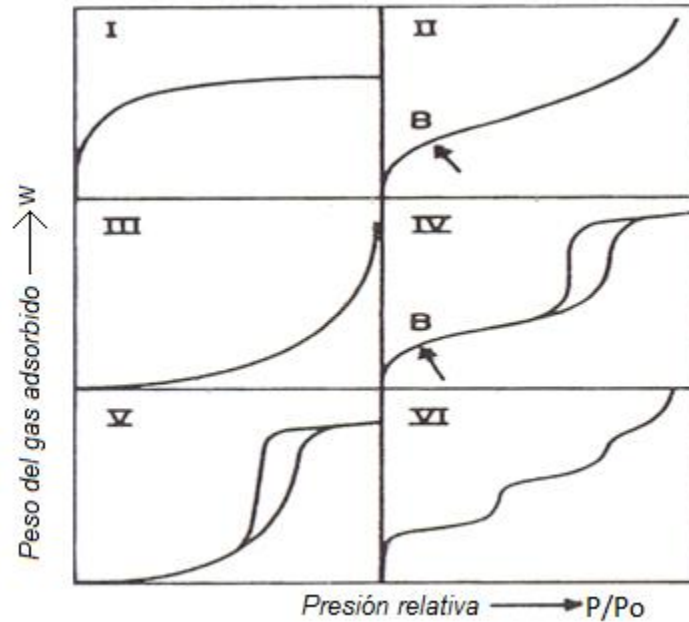


Figura 17: Tipos de Isotermas de adsorción.

Las isotermas reversibles de Tipo I, o isoterma de Langmuir, son las que están dadas por sólidos microporosos que tienen áreas externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas para tamizaje molecular y algunos óxidos porosos).

Las isotermas de Tipo II son la forma normal de la isoterma obtenida con adsorbentes no porosos o macroporosos. Este tipo de isotermas representa adsorciones sin restricción monocapa-multicapa. Al principio de la sección lineal central de la isoterma (punto B), es usualmente tomada como indicativo de la presión relativa a la cual la cobertura de la monocapa está completa y la adsorción multicapa está por comenzar.

Las isotermas reversibles Tipo III son convexas a la axisa  $P/P_0$ , no exhiben un punto B. Las isotermas de este tipo son poco comunes, pero hay algunas (nitrógeno sobre poliuretano) que dan isotermas con una cobertura gradual y un indistinto punto B. En estos casos, las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un rol importante.

Las isothermas tipo IV tienen como característica su curva de histéresis, están asociadas con la condensación capilar de mesoporos. La parte inicial de la isoterma Tipo IV esta atribuida a la adsorción monocapa-multicapa ya que sigue el mismo camino que corresponde a la isoterma del Tipo II. Las isothermas del Tipo IV están dadas por muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

La isoterma de Tipo V es poco común; está relacionada a la isoterma de Tipo III en el sentido de que las interacciones adsorbato-adsorbato son débiles, pero es obtenida con ciertos adsorbentes porosos.

La isoterma de Tipo VI, en la cual la nitidez de los pasos (escalones) depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción multicapa paso a paso sobre una superficie no porosa uniforme. La cima de cada escalón representa la capacidad de cada monocapa para cada capa adsorbida, y en el caso más simple, permanece casi constante para dos ó tres capas adsorbidas. Entre los mejores ejemplos de la isoterma de tipo VI están aquellos obtenidos con argón o kriptón sobre grafito de carbón negro a la temperatura del nitrógeno líquido.

- Histéresis de adsorción.

La histéresis aparece en el rango multicapa de las isothermas de fisisorción y usualmente está asociada con la condensación capilar en estructuras mesoporosas.

Las isothermas de adsorción tipos I, II y III son generalmente reversibles, pero los materiales microporosos que presentan las isothermas de Tipo I pueden exhibir histéresis. Los Tipos IV y V, asociados con la mesoporosidad, usualmente exhiben histéresis entre las isothermas de adsorción y desorción.

de Boer ha identificado cinco tipos de curvas de histéresis (Figura 18) y las ha correlacionado con varias formas de poro.

La histéresis de Tipo A es atribuida a los poros cilíndricos; la tipo B está asociada con poros en forma de ranura; la tipo C es producida por poros en forma de cuña con los extremos abiertos; las tipo D resultan de poros en forma de cuña con cuellos estrechos con uno o dos extremos abiertos. La histéresis de tipo E ha sido atribuida a poros con forma de botella. Las curvas de histéresis en todos los casos se cierran antes de alcanzar una presión relativa de 0.3 en los procesos de desorción excepto cuando la microporosidad está presente.

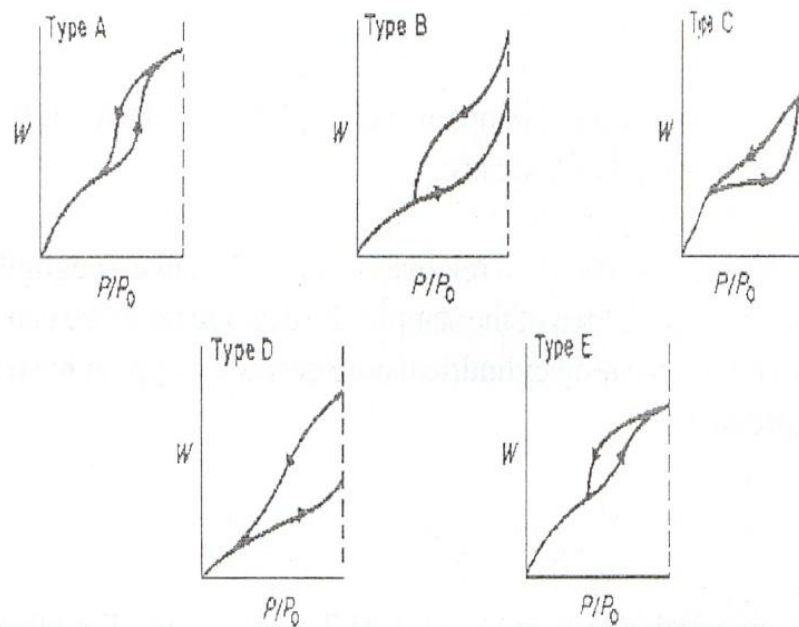


Figura 18: Tipos de curvas de histéresis.

- Propiedades de los materiales porosos (volumen y tamaño de poro).

La mayoría de los materiales con una gran área superficial son en cierta medida porosos. La *textura* de dichos materiales se define por la geometría detallada de los huecos y los espacios de los poros. La porosidad,  $\epsilon$ , es un concepto relacionado a la textura y se refiere a los espacios de los poros en los materiales. Un *poro abierto* es un espacio o canal que comunica con la superficie de la partícula, lo contrario de un *poro cerrado*. Los *huecos* son los espacios o

intersticios entre partículas. En el contexto de adsorción y penetración del fluido, la *porosidad del polvo* es la proporción del volumen de huecos más el volumen de poros abiertos sobre el volumen total ocupado por el polvo. De manera similar, la *porosidad de la partícula* es la razón del volumen de poros abiertos sobre el volumen total de la partícula. La porosidad de polvos y otros sólidos porosos pueden ser convenientemente caracterizados por estudios de adsorción de gases. Dos de las técnicas más comunes para describir la porosidad son la determinación del volumen total de poros y la distribución del tamaño de poro. Para la evaluación de la porosidad de la mayoría de los materiales sólidos, nitrógeno a 77K es el adsorbato más adecuado.

El volumen total de poro,  $V_p$ , frecuentemente se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a una presión relativa cercana a uno por asumir que los poros se llenan con condensado adsorptivo en el estado normal líquido. Si el sólido no contiene macroporos la isoterma permanecerá casi horizontal sobre el rango de  $P/P_0$  aproximándose a la unidad y el volumen de poro estará bien definido. Sin embargo, la presencia de macroporos levanta la isoterma rápidamente cerca de  $P/P_0=1$  y en el límite de largos macroporos se puede exhibir esencialmente una elevación vertical.

La *distribución del tamaño de poro* es la distribución del volumen de poro con respecto al tamaño del poro. El cómputo de la distribución del tamaño de poro envuelve un número de asunciones (forma del poro, mecanismo de llenado del poro, validez de la ecuación de Kelvin, etc.). La isoterma de desorción es más apropiada que la isoterma de adsorción para evaluar la distribución del tamaño de poro de un adsorbente.

El software utilizado AS1WIN computa la distribución de tamaño de poro usando los métodos propuestos por Barret, Joyner y Halenda (BJH) y por Dollimore y Heal (DH).

La fisorción es uno de los pocos métodos disponibles no destructivos para la investigación de la mesoporosidad.

- Área superficial de muestras microporosas por el método de Langmuir.

En ausencia de meso y/o macroporos, una muestra que contiene microporos exhibirá una isoterma de Tipo I o de Langmuir. La ecuación de Langmuir es el caso límite de la ecuación de BET para la adsorción de una sola capa molecular de adsorbato.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C(P/P_0)}{1 + C(P/P_0)}$$

Esta ecuación se puede reescribir en la forma de una línea recta, lo que nos permite la determinación de la pendiente ( $1/W_m$ ) de una gráfica de  $(P/P_0)/W$  vs  $P/P_0$ .

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{CW} + \frac{P/P_0}{W_m}$$

El peso de la monocapa  $W_m$  debe entonces ser usado para calcular el área superficial total de la muestra a partir de la ecuación de área superficial. Este método no es aplicable a materiales compuestos que contengan ambos microporos y meso-y/o macroporos.



## ANEXO B: Materiales, reactivos y equipos utilizados en este trabajo

### Materiales.

- Vasos de pp. 50, 250 y 500 mL
- Espátulas
- Probetas de 50 mL
- Termómetro -20°C a 400°C
- Agitadores magnéticos de diferentes tamaños
- Pissetas
- Pipetas graduadas de 2 y 10 mL
- Propipetas
- Cinta teflón
- Pinzas largas para mufla
- Tubos de plástico de centrifuga
- Cajas petri
- Guantes de protección para estufa
- Crisoles de porcelana
- Recipientes de vidrio
- Navecillas de plástico para pesar
- Mortero con pistilo de ágata.
- Portamuestra de análisis de DRX

### Reactivos

- Cáscara de arroz (Molino de arroz San José, Jojutla Morelos)
- Glicerol anhidro R.A. al 99.82%. Química Meyer
- Hidróxido de Tetrapropilamonio 1.0M (TPAOH) G.A. Sigma Aldrich
- Agua destilada
- KBr seco grado espectroscopia.

## Equipos

- Mufla para calcinado de cáscara de arroz (Felisa FE 360, 500°C)
- Balanza analítica (mettler toledo PL 303, d=0.001g)
- Balanza analítica (SARTORIUS R 160 P, d=0.00001g)
- Parrilla eléctrica con agitación (CORNING PC 420)
- Autoclaves de acero inoxidable de 100 mL (reactor)
- Autoclaves de acero inoxidable de 500 mL (reactor)
- Estufa de reacción a 135°C (Felisa HORNO 291AD)
- Estufa de secado a 100°C (TL HORNO HCM-D-60x40x60)
- Centrifuga (eppendorf 5804)
- Mufla para calcinado de las zeolitas (LINDBERG, 500°C)
- Goniómetro Bruker para DRX
- Espectrofotómetro IR Nicolet 5SX
- Equipo de adsorción de N<sub>2</sub> Quantachrome Autosorb.

## **ANEXO C: Memoria de cálculo del área superficial por fisisorción de nitrógeno**

Para ejemplificar el cálculo del área superficial por el método de Langmuir reportado en la tabla 12 y calculado por el equipo de adsorción de N<sub>2</sub> Quantachrome Autosorb se tomó como ejemplo la muestra SIL-1, 10D.

Como ya se ha mencionado en el Anexo A, se necesita graficar la ecuación de Langmuir en su forma líneal para de esta manera obtener W<sub>m</sub> que es el peso de la monocapa y a partir de este parámetro obtener el área superficial.

La ecuación de Langmuir en forma lineal es la siguiente:

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{CW} + \frac{P/P_0}{W_m}$$

Del equipo de medición obtenemos las presiones de equilibrio para cada fracción de N<sub>2</sub> adsorbido en la tabla 19:

Datos Gráfica Langmuir	
P/Po	P/Po/W
5.26E-02	4.72E-01
7.70E-02	6.84E-01
1.02E-01	8.90E-01
1.26E-01	1.09E+00
1.51E-01	1.27E+00
1.75E-01	1.45E+00
1.99E-01	1.60E+00
2.28E-01	1.78E+00
2.50E-01	1.92E+00
2.76E-01	2.09E+00
3.01E-01	2.25E+00

Tabla 19: Datos de adsorción de N<sub>2</sub>

Estos datos se grafican de la siguiente manera :

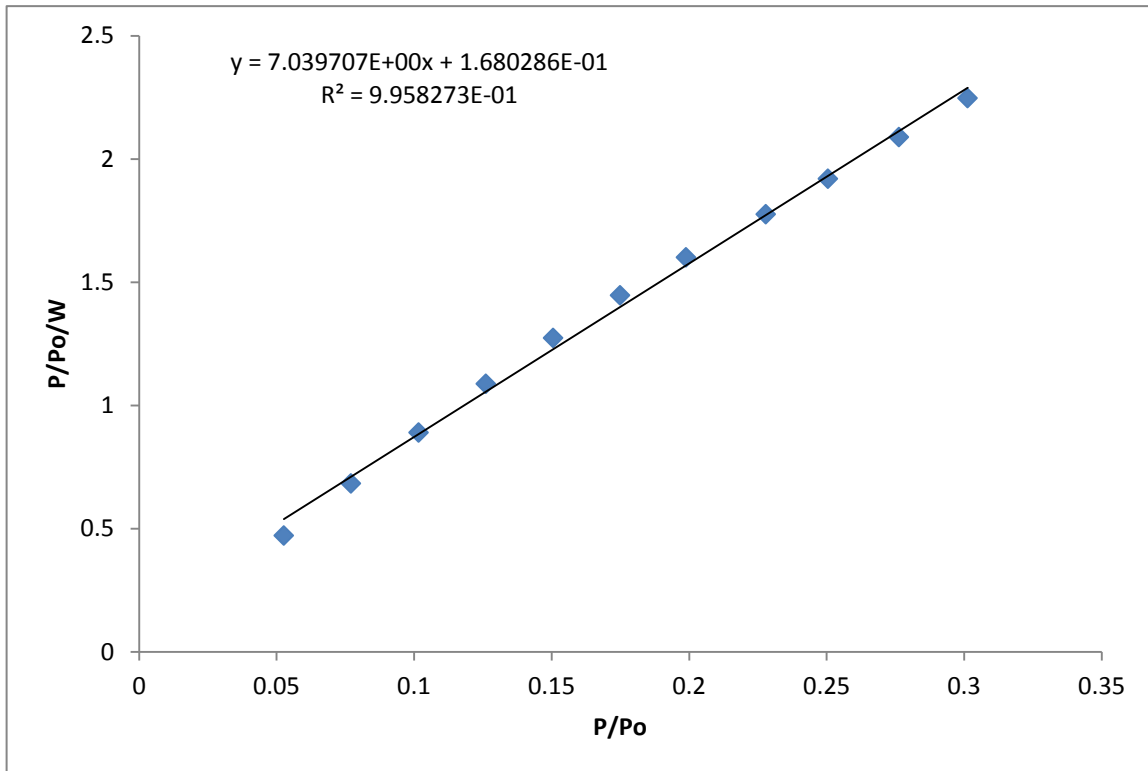


Gráfico 13: Isoterma de Langmuir para SIL-1, 10D

De esta manera se obtienen por medio de regresión lineal la pendiente que servirá para calcular el peso de la monocapa  $W_m$ :

$$m = \frac{1}{W_m} = 7.04$$

$$W_m = \frac{1}{m} = 1.68 \times 10^{-1}$$

Con el peso de la monocapa se calcula el área superficial utilizando la siguiente ecuación:

$$S_{Langmuir} = \frac{W_m * N * A_{cs}}{M}$$

Donde:

$$N = n \text{ mero de abogado} = 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{mol culas}}{\text{mol}}$$

$$A_{cs} = \text{rea transversal del adsorbato } (N_2) = 16.2 \times 10^{-20} m^2$$

$$M = \text{masa mol cular del } N_2 = 28 \frac{g}{\text{mol}}$$

Sustituyendo:

$$S_{Langmuir} = \frac{W_m * N * A_{cs}}{M} = \frac{1.68 \times 10^{-1} * 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{mol culas}}{\text{mol}} * 16.2 \times 10^{-20} m^2}{28 \frac{g}{\text{mol}}}$$

$$S_{Langmuir} = 495 \frac{m^2}{g}$$

*calculada*

$$S_{Langmuir} = 494.8 \frac{m^2}{g}$$

*equipo*

Él área superficial calculada es idéntica al área superficial obtenida a través del equipo de adsorción.

# BIBLIOGRAFÍA

---

[1] Sanchez, N., Pacheco G., Pérez P., Armendáriz H., Valente J., Guzmán M., Alcaráz J., Baños L., Saniger, J. & Fripiat J. (2008). Synthesis of silicalite-1 from organo-silicic gels. *Journal of Colloids and Interface Science*, 323, 359-364.

[2] Maldonado, D. (2014). *Estudio del efecto de escalamiento en la producción de gel, etapa 1 de la síntesis de Silicalita-1 a partir de cenizas de cáscara de arroz*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET).

[3] Estebez, M. (2009, Agosto – Septiembre). Obtención de nanopartículas de sílice por medio de un bioproceso utilizando desecho agroindustrial. *Gaceta UNAM campus Juriquilla*, 10, pp.1-3.

[4] Morris, E. (2005). Modular materials from zeolite-like building blocks. *J. Mater. Chem*, 15, 931-938.

[5] Peral, A. (2009). *Síntesis de zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada como catalizador para el craqueo de poliolefinas*. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y tecnología, Departamento de Tecnología Química y Ambiental.

[6] Flanigen, E.M., Bennt, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M. & Smith, J.Y. (1978). Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*, 271, 512-516.

[7] Smith, J. V. (1984) Definition of a zeolite. *Zeolites*, 4, 309-310.

[8] Argauer, R. J. & Landolt, G. R. (1972). *U. S. Patent 3 702 886*.

[9] Dyer, A. (1988). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Chichester, UK: John Wiley & Sons

- [10] Gomez, J. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química.
- [11] Olguín, M. Zeolitas características y propiedades. México: UNAM, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto de Química. Recuperado el 10 de Abril de 2013, de [http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf)
- [12] Barrer, R.M. (1959). *Brit. Chem. Eng.*, 4, 267.
- [13] Methivier, A. (1998) Influence of oxygenated contaminants on the separation of C8 aromatics by adsorption on faujasite zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 604-608.
- [14] Bosch, P. & Schifter, I. (1988). *LA ZEOLITA Una piedra que hierve*. (2ª ed.) México, D. F: Fondo de cultura económica.
- [15] Hölderich, W., Hesse, M. & Näumann, F. (1988). Zeolites: Catalysts of organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 226.
- [16] Chen, N.Y. & Degnan, T.E. (1988). 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.*, 84, 32-41.
- [17] Cundy, C. S. & Cox P. A. (2003). The hidrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present time. *American Chemical Society*, 103, 663-701.



[18] Cundy, C. S. & Cox, P. A. (2005) The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, 1-78.

[19] Grose, R.W. & Flanigen, E.M. (1977) U.S. *Patent 4 061 724*

[20] de Moor, P., Beelen, T. P. M. & van Santen, R. A. (1999). In situ observation of nucleation and crystal growth in zeolite synthesis. A small-angle X-ray scattering investigation on Si-TPA-MFI. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1639.

[21] Watson, J. N., Iton, L. E., Keir, R. I., Thomas, J. C., Dowling, T. L. & White, J. W. (1997). TPA-Silicalite Crystallization from Homogeneous Solution: Kinetics and Mechanism of Nucleation and Growth. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10094 - 10104.

[22] Mintova, S., Olson, N. H., Senker, J. & Bein, T. (2002). Mechanism of the transformation of silica precursor solutions into Si-MFI zeolite. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41(14)**, 2558.

[23] Davis, T. M., Drews, T. O., Ramanan, H., He, Ch., Dong, J., Schnablegger, H., Katsoulakis, M. A., Kokkoli, E., McCormick, A. V., Penn, R. L. & Tsapatsis, M. (2006). Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals. *Nat. Mater.*, **5**, 400.

[24] Drews, T. O. & Tsapatsis, M. (2007). Model of the evolution of nanoparticles to crystals via an aggregative growth mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 97.

[25] Kumar, S., Davis, T. M., Ramanan, H., Penn, R. L. & Tsapatsis, M. (2007). Aggregative growth of silicalite-1. *J. Phys. Chem.*, **111**, 3398.

[26] Pacheco, G., Sanchez, N., Saniger, J., Baños, L., Pérez, P., Valente, J., Guzman, M., Hernández, F. & Fripiat, J. (2007). New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels. *Journal of microporous and mesoporous materials*, 100, 70-76.

[27] Barrer, R.M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of zeolites*. London: Academic Press.

[28] Robson, H. (2001). *Verified synthesis of Zeolitic Materials*. (2<sup>a</sup> ed.). Amsterdam: Elsevier Science B. V.

[29] Bonilla, G., Díaz, I., Tsapatsis, M., Jeong, H. K., Lee, Y. & Vlachos, D.G. (2004). Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure directing agents. *Chem. Mater.*, 16, 5697-5705.

[30] Navarro, M., Mateo, G. & Coronas, J. (2008). Síntesis de Monocristales Milimétricos de Silicalita-1 Utilizando Diferentes Agentes Estructurantes. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 9, 171-172.

[31] Anaya, A. & Gutiérrez, D. (1999). Utilización de la información experimental para su adecuación en el diseño de equipo de proceso. *Rev. IMIQ.*, 5(6), 10-19.

[32] Anaya, A. & Pedroza, F. (2008). Escalamiento, el arte de la ingeniería química: plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina. *Rev. IMIQ.*, 23(1), 31-39.

[33] Lopez de Anda, F. D. (1984). *Uso de los números y modelos adimensionales en el escalamiento de procesos y sistemas de ingeniería química*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora, Escuela de Ciencias Químicas.

- [34] Morrison, R. T. & Boyd, R. N. (1998). Cap. 16 Espectroscopía y estructura. En *Química Orgánica*. (5a ed.) (pp. 564). México: Addison Wesley.
- [35] Wilson, J. (1996). *Física*. (2ª ed.) México: Prentice Hall Hispanoamericana.
- [36] Wade, L. G. (2004). Cap. 12 Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas. En *Química Orgánica*. (5a ed.) (pp. 492). Madrid, España: Prentice Hall.
- [37] Flanigen, E. M., Khatami, H. & Szymanski H. A. (1971). Cap. 16 Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. En *Molecular Sieve Zeolites-I*, 1, (pp. 201-229). Washington: American Chemical Society.
- [38] Coudurier, G., Naccache, C. & Viedrine, J. C. (1982). Uses of I.R. Spectroscopy in identifying ZSM zeolite structure. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24, 1413-1415.
- [39] Cullity, B. D. (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [40] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. New York: Harcourt.
- [41] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *IUPAC physical chemistry division*, 57(4), 603-615.