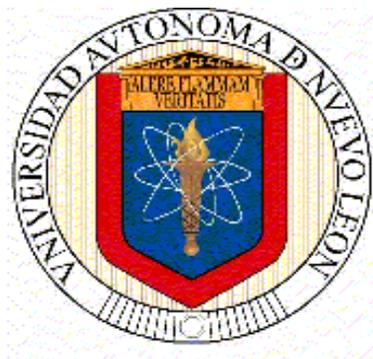


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS HÍBRIDAS  
JERÁRQUICAS DE ZEOLITA MORDENITA/ALÚMINA  
MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO.**

**Presentada por:**

**ROSA NERI CRUZ HERBERT**

**Como requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRIA EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**MAYO 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS HÍBRIDAS JERÁRQUICAS DE  
ZEOLITA MORDENITA/ALÚMINA MEDIANTE LA TÉCNICA DE  
ELECTROHILADO.**

**Por**

**Rosa Neri Cruz Herbert.**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN CIENCIAS  
con Especialidad en Procesos Sustentables.**

\_\_\_\_\_  
**Rosa Neri Cruz Herbert**

\_\_\_\_\_  
**David Alejandro de Haro del Rio**

**Director de tesis**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Iván Santos López**

**Co-director**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Arturo Susarrey Arce**

**Co-director**

**Mayo 2020**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS HÍBRIDAS JERÁRQUICAS DE  
ZEOLITA MORDENITA/ALÚMINA MEDIANTE LA TÉCNICA DE  
ELECTROHILADO.**

Revisión de la tesis:

---

Dr. David Alejandro de Haro del Río  
Director de tesis

---

Dr. Javier Rivera de la Rosa

---

Dr. Gerardo Flores Escamilla

---

Dra. Eileen Susana Carrillo

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el valioso apoyo para la realización de mis estudios bajo el número de becario 932067 y el proyecto 2-106941-PST-18/214.*

*A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ciencias Químicas, por permitirme elevar mi de crecimiento personal y profesional.*

*A mi Asesor de tesis, el Dr. David de Haro, por todo el apoyo que me brindo, así como también por su paciencia, apoyo y enseñanzas.*

*Al Dr. Javier Rivera, el Dr. Gerardo Flores Escamilla y la Dra. Eileen Susana Carrillo, por su guía durante el desarrollo de este proyecto como mi comité tutorial.*

*A la Universidad de Twente, al Dr. Han Gardeniers, Dr. Arturo Susarrey Arce y al M.C. Miguel Rodríguez, por la oportunidad que me brindaron de realizar mi estancia de investigación con ellos, donde no solo continué con mis experimentos, sino que también de viví una de las mejores experiencias, gracias por su apoyo y consejos.*

*A mis compañeros y amigos de generación Alejandro, Alondra, Brayan, Elizabeth, Estefanía, Evelin, Marisol y Sofía, por su apoyo y amistad, siendo un grupo unido logramos terminar juntos.*

*A mis compañeros de laboratorio Aldo, Edwin y Natalia por contestar mis dudas y trabajar en equipo conmigo.*

*A mi madre Rosa Alba y a mis hermanos Itzel y Jesus Octavio, por todo su cariño y apoyo incondicional desde la distancia, por estar pendientes de mí en todo momento.*

*¡A todos, Muchas gracias!*

# TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	3
TABLA DE CONTENIDO.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
ÍNDICE DE TABLAS .....	13
RESUMEN .....	14
INTRODUCCIÓN .....	15
CAPÍTULO 1 ZEOLITAS .....	19
1.1 Definición de zeolitas .....	20
1.2 Zeolitas como catalizadores.....	23
1.3 Acidez y basicidad en las zeolitas.....	24
CAPÍTULO 2 ZEOLITA MORDENITA .....	25
2.1 Propiedades y características de la zeolita MOR.....	26
2.2 Modificación de la acidez de la zeolita MOR.....	26
CAPÍTULO 3 MÉTODO DE SÍNTESIS .....	27
3.1 Síntesis hidrotermal .....	27
3.2 Método de síntesis hidrotermal asistida por microondas .....	29
3.2.1 Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional.	30
3.3 Síntesis hidrotermal asistida por semillas .....	35

CAPÍTULO 4 ZEOLITAS JERÁRQUICAMENTE ESTRUCTURADAS.....	38
4.1 Síntesis de zeolitas jerárquicas.....	39
CAPÍTULO 5 ELECTROHILADO .....	42
5.1 Electrohilado, evolución de la técnica. ....	42
5.2 Configuración del equipo de electrohilado. ....	43
5.3 Factores involucrados en la técnica de electrohilado.....	44
5.3.1 Viscosidad .....	45
5.3.2 Conductividad .....	45
5.3.3 Homogeneidad de la suspensión.....	46
CAPÍTULO 6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	49
6.1 Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.....	49
6.2 Fisisorción de nitrógeno .....	51
6.3 Análisis termogravimétricos .....	55
6.4 Microscopía electrónica de transmisión .....	56
6.5 Microscopía electrónica de barrido. ....	58
6.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) .....	60
CAPÍTULO 7 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	63
7.1 Hipótesis .....	63
7.2 Objetivos .....	63
7.2.1 Objetivo General.....	63

7.2.3 Objetivos específicos .....	63
CAPITULO 8 METODOLOGÍA.....	65
8.1 Síntesis de la zeolita mordenita asistida por microondas.....	65
8.2 Tratamiento ácido a la zeolita sintetizada .....	67
8.3 Síntesis de híbridos de zeolita/ASB por electrohilado.....	68
8.4 Caracterización de los materiales .....	71
8.4.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	71
8.4.2 Fisisorción de Nitrógeno .....	72
8.4.3 Análisis termogravimétricos .....	73
8.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	73
8.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.....	74
8.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	74
CAPÍTULO 9 RESULTADOS .....	75
9.1 Caracterización de la zeolita MOR sintetizada por microondas .....	75
9.1.1 Difracción de rayos-X zeolita MOR .....	75
9.1.2 Microscopía electrónica de barrido Zeolita MOR .....	79
9.1.2 Fisisorción de nitrógeno zeolita MOR .....	83
9.1.3 Análisis termogravimétricos zeolita MOR .....	87
9.2 Caracterización zeolita con tratamiento de acidez HMOR .....	89
9.2.1 Difracción de rayos X zeolita HMOR.....	89

9.2.2 Microscopía electrónica de barrido zeolita HMOR .....	90
9.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) zeolita HMOR .....	93
9.2.4 Análisis termogravimétricos zeolita HMOR.....	98
9.2.5 Microscopía electrónica de transmisión zeolita HMOR.. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
9.3 Híbridos de zeolita/alúmina .....	100
9.3.1 Difracción de rayos-X.....	100
9.3.2 Microscopía electrónica de barrido .....	102
9.3.3 Fisisorción de nitrógeno .....	107
9.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM). .....	111
CAPÍTULO 10 CONCLUSIONES.....	115
CAPÍTULO 11 BIBLIOGRAFÍA.....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la zeolita beta, faujasita y mordenita.....	16
Figura 2. Energía consumida en un horno convencional y en un horno por microondas.....	17
Figura 3. Estructura de las zeolitas [8]. .....	20
Figura 4. Representación de los sitios acido-básicos en Na-zeolita [11]. .....	25
Figura 5. Estructura de la zeolita MOR. a) Representación en 3 dimensiones, b) vista de la dirección [001], c) canal de 12 MR, d) canal de 8 MR [12].....	26
Figura 6. Pasos fundamentales de la síntesis hidrotermal [15]. .....	29
Figura 7. Pasos fundamentales de la síntesis hidrotermal asistida por microondas y partes de la autoclave de teflón [17] .....	32
Figura 8. Etapas de la síntesis hidrotermal asistida por semillas [23]. .....	36
Figura 9. Esquema de síntesis de zeolitas jerárquicas por desmetalización y empleando agentes directores de estructura [26]. .....	40
Figura 10. Componentes de la técnica de electrohilado. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 11. Descripción del modelo de Bragg [45].....	51
Figura 12. Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC. Las flechas en ascendentes significan adsorción y descendentes desorción. El punto B es conocido como punto de inflexión y representa el llenado de la monocapa.....	54
Figura 13. Termograma diferencial (curva superior) y convencional (curva inferior). .....	56
Figura 14. Comportamiento de haz de electrones.....	57

Figura 15. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	58
Figura 16. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.....	60
Figura 17. Síntesis de la zeolita MOR.....	66
Figura 18. Equipo de electrohilado, (1) bomba de inyección, (2) jeringa, (3) aguja, (4) plato colector, (5) controlador, (6) cámara de temperatura y humedad controlada, (7) botón de encendido y apagado.....	70
Figura 19. Difractograma de zeolita MOR sintetizada bajo condiciones: $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relación $\text{Si/Al}=10.84$ y tiempo de cristalización a) 6 horas, b) 3 horas y c) 1 hora, porcentaje de semilla 1-5%. .....	76
Figura 20. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t= 6$ horas, MOR 6 h 5% SEM.....	80
Figura 21. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t= 3$ horas, MOR 3 h 5% SEM.....	81
Figura 22. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t= 1$ hora MOR 1 h 5% SEM.....	81
Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de la zeolita en polvo. ....	82
Figura 24. Isotherma de adsorción-desorción de zeolita MOR sintetizada en condiciones $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Porcentaje de semillas y tiempo de cristalización, a) 3 h 5%, b) 1 h 5%, c) 6 h 5%. .....	83
Figura 25. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 6 h 5% SEM. ....	86
Figura 26. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 3 h 5% SEM. ....	86
Figura 27. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 1 h 5% SEM. ....	87
Figura 28. Termogramas zeolita MOR sintetizada bajo las condiciones $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relación $\text{Si/Al}=10.60$ y tiempo de cristalización 1 hora. ....	88

Figura 29. Digractogramas de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: T=180 °C, relación Si/Al=10.60 y tiempo de cristalización 1 hora, HMOR después del tratamiento ácido.....	90
Figura 30. Imágenes de SEM de las zeolitas HMOR sintetizada bajo condiciones: T=180 °C, t=1 h, con postratamiento de acidez. ....	91
Figura 31. Distribución de tamaño de partícula zeolita HMOR.....	92
Figura 32. Espectro zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: T=180 °C, t=1 hora; HMOR después del tratamiento de acidez. ....	94
Figura 33. Energía de enlace de los diferentes elementos presentes en la muestra MOR, a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) Na 1s=1071.11 eV, d) O 1s= 531 eV, e) C 1s = 284.81 eV. ....	96
Figura 34. Energía de enlace de los diferentes elementos presentes en la muestra MOR, a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) N 1s=400 eV, d) O 1s= 531 eV, e) C 1s = 284.81 eV. ....	97
Figura 35. Termograma de la zeolita HMOR sintetizadas bajo las siguientes condiciones T=180 °C, relación Si/Al=10.60 y tiempo de cristalización de 1 h. ....	99
Figura 36. Comparación de los materiales sintetizados , zeolita MOR, HMOR, fibras de zeolita/ASB, MOR/ASB, fibras de ASB, fibras ASB/surfactante. ....	102
Figura 37. Imágenes de SEM de las fibras sintetizadas. (a) Híbridos de MOR/ASB relación 1.18:1; (b) Híbridos de MOR/ASB relación 1:1; <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
Figura 38. Imágenes de SEM (c y d) Híbridos de MOR/ASB relación 1:2.... <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	

Figura 39. Imágenes de SEM (e y f) Híbridos de HMOR/ASB relación 1:2... ¡Error!

**Marcador no definido.**

Figura 40. Distribución de tamaño de partícula fibras HMOR/ASB. .... 106

Figura 41. Variación de los diámetros de las fibras HMOR/ASB (escala 200 nm).  
..... 107

Figura 42. Isotermas fibras de HMOR/ASB relación 1:2; fibras de zeolita MOR/ASB  
relación 1:2; fibras de Surfactante/ASB relación 1:2. .... 108

Figura 43. Distribución de tamaño de poro de la fibra híbrida de zeolita MOR... 109

Figura 44. Distribución de tamaño de poro de la fibra híbrida de zeolita HMOR. 109

Figura 45. Imágenes de TEM fibras híbridas de MOR/ASB relación 1:2..... 112

Figura 46. Imágenes de TEM fibras híbridas de MOR/ASB relación 1:2..... ¡Error!

**Marcador no definido.**

Figura 47. Imágenes de TEM fibras híbridas de HMOR/ASB relación 1:2... ¡Error!

**Marcador no definido.**

Figura 48. Imágenes de TEM fibras híbridas de HMOR/ASB relación 1:2... ¡Error!

**Marcador no definido.**

Figura 49. Representación gráfica de las fibras HMOR/ASB. .... 114

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas según el tamaño del poro [9]. .....	21
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas según el número de tetraedros en el anillo [18]. .....	22
Tabla 3. Comparativa entre el calentamiento vía microondas y el calentamiento clásico [17]. .....	31
Tabla 4. Comparación tiempo de síntesis convencional y síntesis asistida por MW. .....	34
Tabla 5. Zeolita MOR sintetizada . .....	66
Tabla 6. Fibras de zeolita sintetizada, componentes de la suspensión y relación molar (MOR/ASB). .....	69
Tabla 7. Cristalinidad relativa y Tamaño de cristalito. ....	78
Tabla 8. Relación en peso Si/Al de los materiales. ....	82
Tabla 9. Propiedades texturales de las zeolitas MOR sintetizadas, a) 3 h 5 % SEM, b) 1 h 5% SEM, c) 3 h 1% SEM. ....	85
Tabla 10. Energías de enlace experimentales y teóricas de los elementos presentes en las muestras MOR y HMOR [49]. ....	95
Tabla 11. Composición y concentración de las muestras MOR y HMOR. ....	95

Tabla 12. Propiedades texturales de los híbridos de zeolita/ASB sintetizadas con una relación 1:2..... 108

## RESUMEN

**Rosa Neri Cruz Herbert**

**Fecha de graduación:** agosto 2020

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Título del estudio:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRAS HIBRIDAS MESOPOROSAS DE ZEOLITA MORDENITA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ELECTROHILADO.

**Número de páginas:** 124

Candidata para el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

**Área de estudio:** Ciencia Químicas, Procesos Sustentables

**Propósito y método del estudio:** El propósito de este estudio es sintetizar fibras de zeolita mordenita mediante la técnica de electrohilado. La zeolita mordenita sintetizada por medio de síntesis hidrotermal asistida por microondas y semillas fue utilizada para la formación de las fibras mediante la técnica de electrohilado. Diferentes relaciones molares de zeolita/alúmina fueron evaluadas para la formación de los híbridos de estos materiales donde la alúmina es un soporte que permite el acomodo de las partículas en fibras nanométricas. La caracterización de los materiales en polvo y en fibras se llevó a cabo por medio de diferentes técnicas de caracterización en donde se observaron sus propiedades morfológicas, texturales y estructurales.

**Contribuciones y conclusiones:** La síntesis de los materiales asistida por microondas y semillas disminuyó significativamente el tiempo de síntesis de la zeolita en polvo a 1 h lo cual es una disminución significativa comparada a lo reportado en la literatura. El porcentaje de semilla de 5% utilizado en el gel de síntesis evitó la utilización de los altamente contaminantes y costosos agentes directores de estructura y ayudó a disminuir el tiempo de síntesis de los materiales, obteniendo materiales con mayor pureza y cristalinidad. Las fibras de zeolita/alúmina se sintetizaron exitosamente bajo una relación peso/peso

zeolita/alúmina 2:1 y condiciones específicas de electrohilado. Los resultados obtenidos permitieron determinar la estrecha relación que existe entre las condiciones de síntesis de la zeolita, las características estructurales, fisicoquímicas y morfológicas. El nuevo acomodo de las partículas en forma de fibras logró la jerarquización de poros en el material el cual engloba el cumplimiento de los objetivos de este proyecto de tesis.

**Firma del asesor:** \_\_\_\_\_

## **INTRODUCCIÓN**

Las zeolitas son materiales microporosos compuestos de átomos de silicio (Si) y aluminio (Al). Desde hace algunas décadas, la investigación enfocada a estos materiales ha incrementado de manera importante debido a sus diferentes características que van desde adsorción, absorción, intercambio iónico, y propiedades catalíticas. Los microporos que presentan las proveen de una alta selectividad en procesos de catálisis, desarrollo de adsorbentes, y remoción de contaminantes [1]. La búsqueda de nuevas rutas de síntesis de estos materiales es de gran importancia hasta la fecha. Se requiere encontrar rutas más sustentables que nos provean de zeolitas con alta pureza en un menor tiempo de síntesis.

Diversos campos como lo son la refinación de petróleo, la petroquímica, la agricultura y el tratamiento de aguas y aguas residuales utilizan estos materiales, su amplio uso se debe a sus muchas propiedades beneficiosas, como la flexibilidad de la estructura y la composición, la estabilidad física e hidrotérmica, la no toxicidad, sus altas áreas superficiales, los cationes intercambiables y las buenas relaciones costo-beneficio [1].

En la actualidad existen reportadas más de 60 zeolita naturales y 223 zeolita sintéticas según la Asociación Internacional de Zeolita (IZA, por sus siglas en inglés) [2]. Las zeolitas faujasita, beta, epistilbita, clinoptilolita y mordenita se han estudiado profundamente, las diferentes estructuras de estos materiales les permiten tener potenciales aplicaciones, en la Figura 1 se observa la estructura de 3 tipos de zeolita diferentes. La zeolita mordenita (MOR) es una zeolita de gran interés debido a su estructura ortorrómbica compuesta por distintos tipos de canales o anillos (MR), sus propiedades ácidas compuestas por sitios ácidos de Brönsted y de Lewis, y su microporosidad [2].

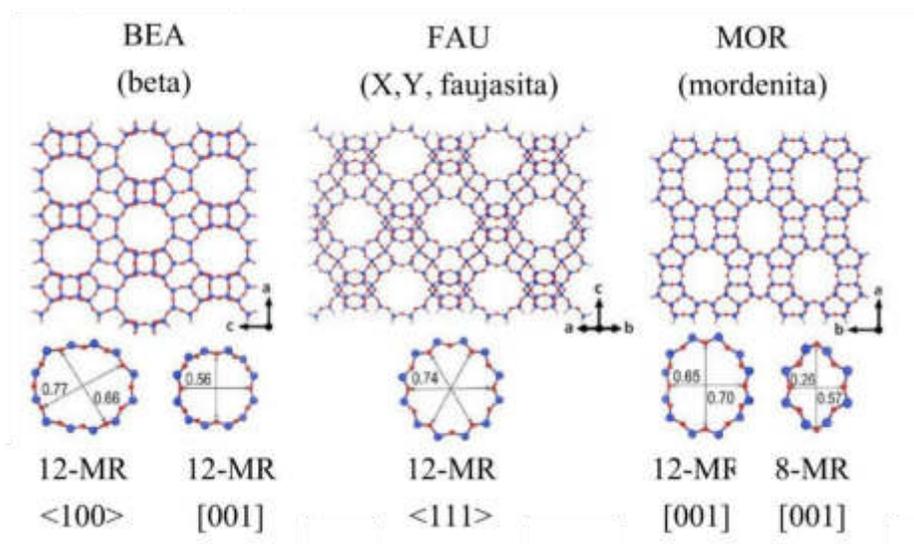


Figura 1. Estructura de la zeolita beta, faujasita y mordenita [ref].

La zeolita MOR generalmente se prepara por síntesis hidrotérmica en condiciones apropiadas de temperatura y concentraciones conocidas de precursores de silicio y aluminio como fuentes de Si y Al (átomos T) [2]. Según lo publicado en 1998, Cundy P.A., *et al* [3], la síntesis hidrotérmica nos lleva a la

formación de zeolitas microporosas con estructuras controladas. La formación de un gel de síntesis es la primera etapa de la síntesis hidrotermal, a dicho gel se le da un tiempo de maduración antes de comenzar la etapa de cristalización [4], la cual se lleva a cabo en un horno de convección, cuyos tiempos de síntesis varían de horas a días dependiendo del material [2][3][4].

En 2001, Hiroaki K. *et al.* [4] realizaron estudios que demuestran que la síntesis hidrotermal asistida por microondas es una opción que permite obtener estos materiales de manera más sustentable ya que disminuye los tiempos de síntesis y la energía consumida es menor, la energía consumida en MJ por cada tipo de horno se muestra en la Figura 2. Otra de las opciones estudiadas desde ya hace algunos años y hasta la fecha, es la síntesis hidrotermal asistida por semillas, en donde se usan semillas del mismo material para aumentar el crecimiento de la zeolita [5]. Actualmente en 2020, Jain R. *et al.* realizaron un estudio sobre diferentes zeolitas usadas como semillas obteniendo importantes resultados donde se demuestra que el tiempo de síntesis y la pureza del material se ve beneficiada con estos métodos [5].



Consumo  
energético  
1620 MJ



Consumo  
energético  
936 MJ

Figura 2. Energía consumida en un horno convencional y en un horno por microondas.

Muchas aplicaciones de las zeolitas dependen de sus estructuras microporosas, aunque esto también puede causar restricciones para su aplicación. Por ejemplo, la difusión al interior de sustancias como reactivos voluminosos al interior de los poros de la zeolita y moléculas de producto. Se han realizado muchos esfuerzos para superar las limitaciones intrínsecas de las zeolitas convencionales mediante la preparación de zeolitas jerárquicamente estructuradas. Se ha logrado en diferentes reportes obtener zeolitas jerárquicamente estructuradas las cuales presentan vidas más largas como catalizador, altos rendimientos catalíticos, y disminución en la formación de coque [6].

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la formación de una jerarquía porosa usando MOR; es decir, materiales zeolíticos en forma de fibras

mediante electrohilado que contengan dos niveles distintos de porosidad. Por ejemplo, micro (<2 nm) y mesoporos (2-50 nm de diámetro de poro).

La técnica de electrohilado utiliza la fuerza electrostática para la producción de fibras de material pulverizado [7]. El éxito de esta técnica se basa en el control de los diferentes parámetros que afectan la formación de las fibras tanto de su diámetro como de su continuidad. Al llevarse a cabo la técnica se debe controlar el flujo de inyección, la distancia del colector y la aguja y el voltaje (el cual depende de la viscosidad de la suspensión). Por lo tanto, la viscosidad es un factor de suma importancia para la formación de las fibras. Otros factores importantes son la humedad y la temperatura en la cámara durante la síntesis [7].

En este trabajo se sintetizó con éxito la zeolita MOR por medio de la síntesis asistida por microondas y utilizando semillas en el gel de síntesis durante la etapa de maduración, lo cual permitió disminuir considerablemente el tiempo de síntesis y obtener una cristalinidad relativa del 100%.

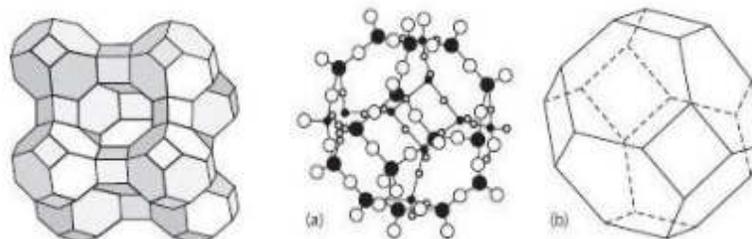
Según la literatura consultada hoy en día no existen estudios previos reportados del uso de la técnica de electrohilado para la formación de jerarquías porosas en zeolita mordenita. La zeolita sintetizada vía microondas y semillas fue utilizada para la producción de fibras de híbridos de zeolita mordenita/alúmina mediante la técnica de electrohilado para generar estructuras porosas jerárquicas. La alúmina ha demostrado ser un “aglomerante” adecuado para la formación exitosa de las fibras. Los materiales preparados han sido caracterizados usando técnicas como difracción de rayos-X en polvos (XRD), microscopía electrónica de barrido y

de transmisión (SEM; TEM), fisisorción de nitrógeno y análisis termogravimétricos (TGA).

## CAPÍTULO 1 ZEOLITAS

### 1.1 Definición de zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos la cuales presentan estructuras uniformes con altas áreas superficiales. Su composición es a base de átomos de silicio (Si) y aluminio (Al), formando tetraedros al ser unidos a átomos de oxígeno (O, Si-O-T, T= Si o Al) [8]. En la Figura 3 se observa la estructura de estos materiales.

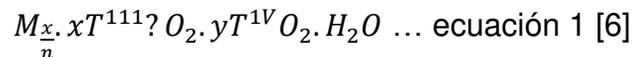


a) Átomos de oxígeno y aluminio  
b) Representación simplificada

Figura 3. Estructura de las zeolitas [8].

Las zeolitas han sido estudiadas desde hace 250 años, fueron descubiertas en 1756 por Axel Fredrik Crönstedt quien observó su comportamiento (esta perdía una gran cantidad de agua al calentarse, la cual se adsorbía de nuevo a la atmósfera al enfriarse sin ningún cambio estructural apreciable). En 1948, Richard Barrer sintetizó con éxito la primera zeolita a escala laboratorio. En la actualidad se han catalogado más de 60 zeolita naturales y 223 zeolita sintéticas según la Asociación Internacional de Zeolita (IZA, por sus siglas en inglés) [2].

La gran área microporosa de las zeolita permite una gran concentración de sitios activos en los cuales se permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea, así mismo en la superficie de estas se puede observar moléculas de agua adsorbidas o en forma de hidroxilos, la ecuación 1 representa la formula química que describe su estructura [8]:



Donde M=H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>..., T= Si, Al, Ti..., n=valencia de M.

La estructura de la zeolita se representa mediante un código de 3 letras que generalmente está relacionado con el nombre del primer material conocido para cada estructura, por ejemplo, **MFI** para la estructura de la zeolita ZSM-5 o **BEA** para

la estructura de la zeolita beta. Pueden existir diferentes zeolitas con las misma estructura y propiedades, las cuales dependen del método de síntesis o del tipo de especies ocluidas como metales alcalinos o tierras raras, etc. [8]

Cuando se habla de la clasificación de las zeolitas normalmente nos referimos al tamaño del poro o a su composición. Al considerarse el tamaño de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros las zeolita se clasifican de la manera que se muestra en la Tabla 1 [9].

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas según el tamaño del poro [9].

<b>Poro</b>	<b>Diámetro (Å)</b>
<b>Microporo</b>	$dp < 20 \text{ Å}$
<b>Mesoporo</b>	$20 \text{ Å} < dp \leq 500 \text{ Å}$
<b>Macroporo</b>	$dp > 500 \text{ Å}$

Las variaciones en el gel de síntesis, tiempo, temperatura de cristalización o agente director de estructura hacen que la composición de la zeolita cambie, así mismo el número de átomos de Si y Al que la conforman sirve para clasificar el tipo de canal y se relaciona con el tamaño de este, el canal se describe por el número de tetraedros en el anillo (member ring MR por sus siglas en inglés) [6]. Las zeolita se pueden clasificar según el número de tetraedros en el anillo (MR) como se observa en la Tabla 2, el número de tetraedros ubicados en la sección transversal de las zeolita puede variar adoptando geometrías diferentes como circular, elíptica, ortorrómbica, etc. [6]

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas según el número de tetraedros en el anillo [18].

<b>Zeolita</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Estructura</b>	<b>Dimensión</b>	<b>MR</b>	<b>Tamaño de poro Å</b>
<b>A</b>	1:1,5	LTA	3	8	4.1x4.1
<b>X</b>		FAU	3	12	7.4x7.4
<b>Y</b>	2:5	FAU	3	12	7.4x7.4
<b>L</b>		LTL	1	12	7.1x7.1
<b>Mordernita</b>		MOR	1	12	7.0x6.5
				8	
<b>ZSM-5</b>	10:100	MFI	3	10	5.7x2.6
<b>Ferrierita</b>		FER	2	10	5.6x5.3
<b>Beta</b>		BEA	3	10	5.4x4.2
				8	4.8x3.5
				12	6.7x6.6
				12	5.6x5.6
<b>Silicalita</b>	>100	MFI	3	10	5.5x5.1
				10	5.6x5.3

## **1.2 Zeolitas como catalizadores**

Las zeolitas tienen gran variedad de propiedades. La variedad de usos que se le puede dar a las zeolitas ya sean naturales o sintéticas, se debe a sus propiedades fisicoquímicas, entre ellas su alta estabilidad hidrotérmica, elevada área superficial, su tamaño de poro uniforme, sus características de absorción y adsorción y sus propiedades catalíticas. Las zeolitas son ampliamente aplicadas en catálisis en variedad de procesos petroquímicos y síntesis de materiales ya que como se mencionó anteriormente constan de una estructura bien definida y tienen propiedades ácidas.

Hoy en día, las zeolitas se están presentando como catalizadores verdes debido a las propiedades que presentan entre ellas su larga vida como catalizador, su estructura micro-meso porosa y su alta área superficial [10]. Una característica principal de estos materiales son sus sitios ácidos y básicos, estos sitios son la clave de sus propiedades catalíticas. Los sitios ácidos de Bronsted, juegan un papel importante como donador de protones, a diferencia de los sitios de Lewis los cuales aceptan pares de electrones.

## **1.3 Acidez y basicidad en las zeolitas**

La acidez en las zeolitas se describe según la fuerza, naturaleza, densidad o concentración y localización de los sitios. La acidez está en función de la relación silicio y aluminio (Si/Al) en la zeolita, cuanto más alta sea la relación de Si/Al, la concentración de los sitios ácidos será menor, pero su fortaleza acida será mayor.

La fuerza ácida también depende de la estructura, ya que ésta determina los ángulos T-O-T sobre los puentes de oxígeno y, por tanto, modulan su capacidad para ceder el H<sup>+</sup>. Entre más baja sea la relación de Si/Al existe un número mayor de centros ácidos, ya que hay más aluminio en cambio si la relación molar aumenta, disminuye la acidez total, pero hay un aumento en la fuerza de cada centro, debido a que la carga negativa está más localizada en torno al centro ácido. La presencia de elementos T(III) en la red, como el aluminio, generará una carga negativa en la red, la cual será compensada por especies catiónicas [11].

La basicidad en la estructura de los materiales zeolíticos en forma no-protónica es debida a los oxígenos de la estructura, que son bases de Lewis. Al contrario de los centros ácidos, la fuerza básica aumenta al disminuir la relación Si/Al. Debido a la gran variedad de composición de las zeolitas, estas propiedades pueden verse modificadas introduciendo otros elementos a la estructura [11]. En la Figura 4 se observa una representación de los sitios ácido-básicos en la zeolita sódica.

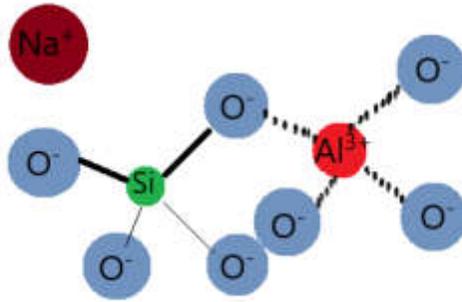


Figura 4. Representación de los sitios ácido-básicos en Na-zeolita [11].

## CAPÍTULO 2 ZEOLITA MORDENITA

### 2.1 Propiedades y características de la zeolita MOR.

La zeolita MOR presenta una estructura ortorrómbica compuesta por  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ , su fórmula general se presenta en la ecuación 2.



Los canales presentes en la zeolita están formados por anillos de 12, 8, 5, y 4 MR (# T-átomos). Los canales principales de este material son los canales centrales de 12 miembros y una serie de canales perpendiculares de 8MR. El diámetro de sus poros es de  $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$  y su estructura se puede observar en la figura 5 [12].

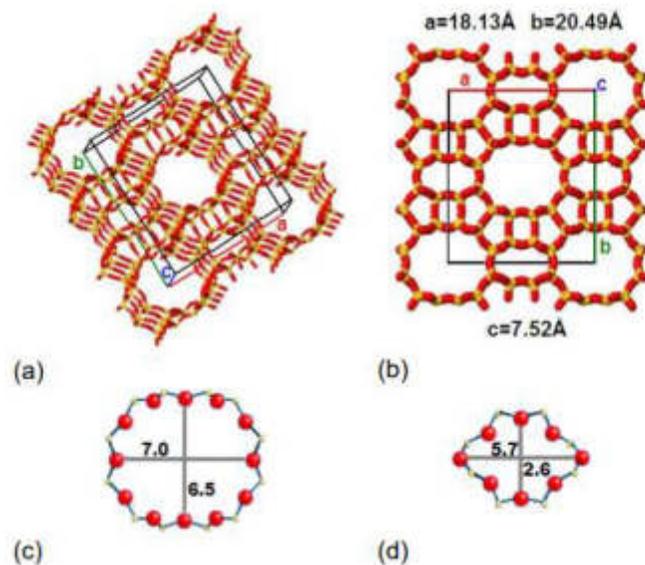


Figura 5. Estructura de la zeolita MOR. a) Representación en 3 dimensiones, b) vista de la dirección [001], c) canal de 12 MR, d) canal de 8 MR [12].

## 2.2 Modificación de la acidez de la zeolita MOR

En 2013, Huifu X. et al [13], modificaron la acidez de la zeolita MOR para utilizarla en la carbonilación de dimetil éter a acetato de metilo. Para ello se realizó una solución 1 M de nitrato de amonio, la zeolita sintetizada por síntesis hidrotermal fue sometida a 3 intercambios iónicos con nitrato de amonio, obteniendo  $\text{NH}_4\text{MOR}$  la cual fue calcinada a 773 K por 3 horas con atmósfera de aire. La zeolita obtenida tenía mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted, lo cual favorece la carbonilación de DME a Mac. Los espacios confinados de 8MR presentaron una dependencia lineal de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted, donde se lleva a cabo el mecanismo de reacción para la formación del Mac.

En 2016, Meixia W. *et al* [14], realizó un estudio sobre la modificación de la acidez de la zeolita. Se realizó un tratamiento ácido después de la síntesis hidrotérmal, en donde la zeolita Na-MOR (zeolita sódica) fue sometida a 3 intercambios iónicos, con soluciones de ácido crómico y ácido fosfórico a diferentes concentraciones. Ellos regularon las propiedades ácidas del material exitosamente y cuantificaron los sitios ácidos de Brønsted, confirmando a su vez que la composición del gel de síntesis también influye en la distribución de los sitios ácidos.

## **CAPÍTULO 3 MÉTODO DE SÍNTESIS**

### **3.1 Síntesis hidrotérmal**

A partir de la síntesis de la primera zeolita sintética, se han sintetizado diferentes zeolitas buscando replicar las estructuras naturales y mejorar sus propiedades. En la actualidad existen más de 223 sintéticas, y en su mayoría no existen en la naturaleza [2]. La síntesis hidrotérmal es la más utilizada para la síntesis de estos materiales, esta ha permitido sintetizar zeolitas controlando los parámetros de la síntesis como la temperatura y los tiempos de cristalización e incluso mejorar las propiedades de los materiales naturales. La síntesis hidrotérmal se basa en la disolución de precursores de la zeolita, fuentes de óxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y fuentes de aluminio o ASB ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en un medio acuoso con condiciones altamente alcalinas, el gel formado en esta etapa de la síntesis es cristalizado bajo condiciones de temperatura altas con determinados tiempos de cristalización, es en esta etapa donde los cristales comienzan a crecer [15].

Las principales etapas de la síntesis hidrotermal son la etapa de maduración y la etapa de cristalización. La etapa de maduración es la etapa inicial del proceso donde se mezclan magnéticamente los reactivos a condiciones ambiente, esta etapa puede influir en los rendimientos y en el tamaño del cristal. Dependiendo del material que se desea obtener, así como también de los reactivos involucrados esta etapa varía de unas pocas horas hasta días de síntesis [15].

La etapa de cristalización es una etapa fundamental en la formación de la fase cristalina del material. La misma composición de un material puede conducir a diferentes materiales variando las condiciones de temperatura y de presión. En la Figura 6, se observa un diagrama donde se presentan las etapas de la síntesis hidrotermal. Tradicionalmente se ha usado hornos eléctricos convectivos. En este trabajo se propone el uso de hornos de microondas en busca de la sustentabilidad del proceso de producción de zeolita mordenita.

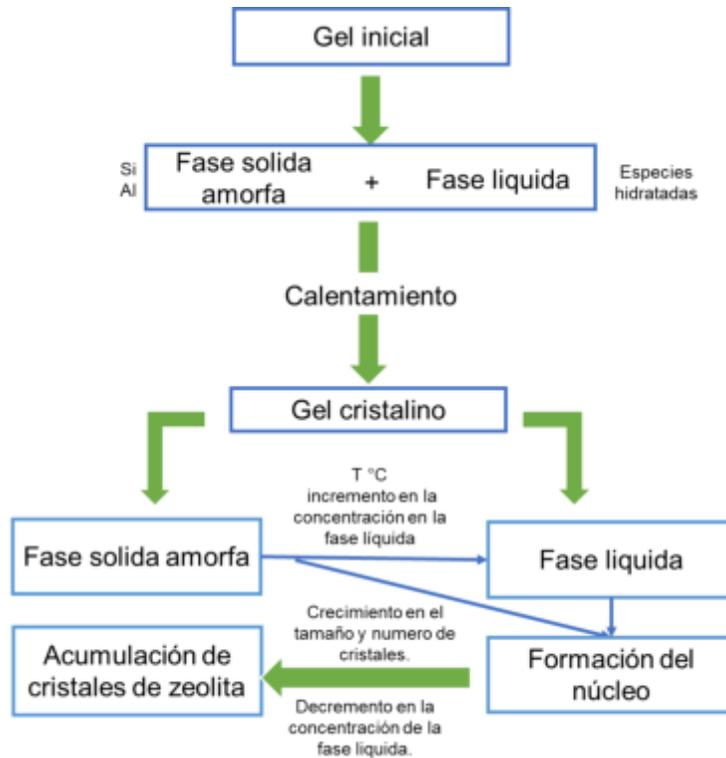


Figura 6. Pasos fundamentales de la síntesis hidrotermal [15].

### 3.2 Método de síntesis hidrotermal asistida por microondas

Las zeolitas son utilizadas en la industria en infinidad de procesos, por lo cual se busca realizar la síntesis de estos materiales de forma más sustentable, así mismo mejorando su tiempo de síntesis, y los costos-beneficio de la producción de estos [16]. La síntesis hidrotermal asistida por microondas permite mejorar el tiempo de síntesis de los materiales ya que la forma de calentamiento se lleva acabo de forma más directa en toda la muestra.

### **3.2.1 Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional.**

Las microondas son radiaciones no ionizantes, las características de esta radiación permiten la distribución de campo controlable y un calentamiento rápido.

El sistema de calentamiento convencional se genera desde la parte externa de la muestra hacia el interior por medio de conducción de calor, esto genera pérdidas energéticas, a comparación de la irradiación con microondas en donde el calentamiento se genera en toda la muestra debido a la excitación de los dipolos en cualquier porción de la muestra.

Las microondas son ondas electromagnéticas que operan en el intervalo de frecuencia de 0.3 a 30 GHz, su longitud de onda está entre 0.1 y 1 m. En el espectro electromagnético se ubican entre las ondas infrarrojas y de radio. La interacción de los materiales dieléctricos con las microondas se conoce como calentamiento dieléctrico. Las ventajas del calentamiento dieléctrico comparadas con el calentamiento por conducción y convección (calentamiento convencional) son: tiene mayor velocidad de calentamiento, el calentamiento es volumétrico e instantáneo, el cual ocurre sin el efecto de difusión de la pared o el calor, calentamiento selectivo. En una reacción química no todos los reactivos ni materiales interactúan de la misma manera con las microondas. En la Tabla 3 se realiza una comparativa entre el calentamiento vía microondas y el calentamiento clásico [17].

Tabla 3. Comparativa entre el calentamiento vía microondas y el calentamiento clásico [17].

<b>Calentamiento vía microondas</b>	<b>Calentamiento clásico</b>
<b>Radiación</b>	Conducción/convección
<b>A nivel molecular</b>	Superficial
<b>Rápida</b>	Lenta
<b>Menor consumo energético</b>	Mayor consumo energético

En 1988 se llevó a cabo el primer estudio de la síntesis asistida vía microondas, la síntesis de la zeolita A fue llevada a cabo utilizando radiación por microondas. Siguiendo este estudio se han llevado a cabo muchos intentos para preparar varias zeolitas de aluminosilicato, incluido NaA (LTA), sodalita (SOD), analcima (ANA), NaY (FAU), NaY (EMT), Na - P (GIS), L (LTL), ZSM-5 (MFI), 1 y Beta (BEA) [16]. La síntesis asistida vía microondas disminuye el tiempo de síntesis de estos materiales con el fin de optimizar el proceso de síntesis convencional, y obtener así un material con una síntesis más rentable, y así mismo disminuyendo la demanda de energía utilizada en la síntesis. En la Figura 7 se muestran los pasos fundamentales de la síntesis hidrotérmica asistida por microondas y partes de la autoclave de teflón. Los tiempos de síntesis para cada zeolita varían, se ha reportado la comparación entre la síntesis convencional y la síntesis asistida para diferentes tipos de zeolita [16]. En la Tabla 4 se presentan estudios realizados de la síntesis de diferentes zeolitas utilizando irradiación por microondas.

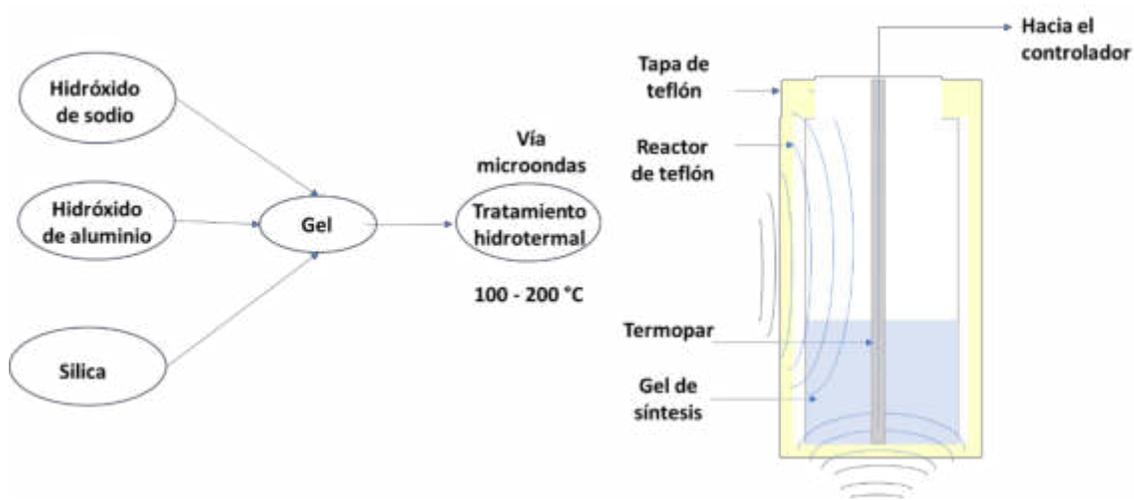


Figura 7. Pasos fundamentales de la síntesis hidrotermal asistida por microondas y partes de la autoclave de teflón [17] .

En 1993, Arafat, A., *et al.* [18], estudiaron el uso de microondas en la síntesis de la zeolita Y y la ZMS-5. Las técnicas de microondas se han ampliado para servir diferentes áreas en la investigación química y práctica. El calentamiento por microondas se utilizó en la preparación de semillas de zeolita A y la preparación de ZSM-5. Sobre las ventajas de aplicar microondas se obtuvo que el calentamiento en las síntesis de las zeolitas; las zeolitas A y X, hidroxisodalita y TMA-hidroxisodalita se prepararon en un tiempo de cristalización muy corto usando microondas.

Los cristales de zeolita Y aglomerados de tamaño uniforme se prepararon en un horno microondas en 10 minutos, mientras que las técnicas de calentamiento convencionales requieren 10-50 h dependiendo de la red Si / Al. Se pueden obtener

relaciones relativamente altas de Si / Al, hasta 5, a partir de hidrogeles que contienen bajo contenido de aluminio sin cristalización de fases no deseadas. La zeolita ZSM-5 se sintetizó en 30 minutos a 140 ° C utilizando esta técnica.

En 2001, Katsuki H., *et al.* [4][19] realizaron un estudio sobre la síntesis de la zeolita NaY en donde compararon la síntesis hidrotermal convencional de estos materiales con la síntesis asistida por microondas. Se sintetizaron zeolitas NaY a partir de sílice coloidal, aluminato de sodio, hidróxido de sodio y se lavaron con agua desionizada, la síntesis se llevó a cabo a 100 °C. En comparación con la formación de zeolita NaY a través del tratamiento hidrotermal convencional, el tratamiento por microondas además tuvo con ventaja un aumento de la tasa de formación de cristales mayor de 3 a 4 veces.

En 2011, Gang Li. *et al* [19], realizó un estudio para la optimización de la síntesis de la zeolita MOR en donde comparó la síntesis convencional y la síntesis vía microondas, se observó una disminución significativa en el tiempo de síntesis de 72 a solo 4 h. Así mismo, el análisis de resultados demostró que la síntesis por microondas no solo acelera la formación de los cristales, si no que a su vez mejora la pureza del material de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X.

En 2016, Umer K. *et al* [20], reportaron que la zeolita MOR fue sintetizada con éxito por medio de la síntesis asistida por microondas. Se obtuvieron materiales con diferentes composiciones de gel de síntesis. Estos materiales fueron obtenidos con un tiempo de síntesis de 12 h vía microondas, sin ayuda de agente directores de estructura. Así mismo al utilizar agentes directores de estructura, el tiempo de síntesis vía microondas se redujo a 6 h, lo cual fue comparado con la síntesis

convencional en donde se necesitaron 24 h de síntesis y la utilización de agente directores de estructura. Por otro lado, se observó el efecto de la etapa de envejecimiento en el material encontrando así que con tiempos de envejecimiento de 6 h se obtenían materiales con una alta cristalinidad, al incrementarse el tiempo en esta etapa a 12 h el resultado era una fase amorfa.

En 2018, Xia, S., *et al* [21] sintetizó con éxito las zeolitas de tipo EMT se sintetizaron con éxito a través de microondas y calentamiento convencional con el gel de plantillas orgánicas y utilizando semillas. Se compararon la síntesis hidrotermal convencional, por microondas y método de cristalización en dos etapas. Los resultados mostraron que la síntesis convencional producía zeolita EMT con una alta cristalinidad del 100% en 72 h, mientras que la superficie del cristal fue áspera según los análisis por SEM. La síntesis asistida por microondas redujo significativamente el tiempo de síntesis de 72 h a 30 min con una cristalinidad del 100%. El método de cristalización en dos pasos también redujo el tiempo de síntesis hasta 13 h mostrando una cristalinidad del 100%.

Tabla 4. Comparación tiempo de síntesis convencional y síntesis asistida por MW.

Autor	Zeolita	Tiempo de síntesis	
		Síntesis convencional	Síntesis asistida por microondas
Arafat, A., et al. [33]	ZSM-5	t= 2 a 3 días	t= 10 min
Katsuki H., et al. [4][19]	Tipo Y	t= 24 h	t= 2 h
Gang Li. et al [19]	MOR	t= 72 h	t= 4 h
Umer K. et al [20]	MOR	t= 24 h	t= 6 h

Xia, S., <i>et al</i> [21]	Tipo EMT	t= 72 h	t= 30 min
----------------------------	----------	---------	-----------

### 3.3 Síntesis hidrotérmal asistida por semillas

Estudios sobre la optimización de la síntesis de zeolitas han ido desarrollándose a través del tiempo, progresos recientes en el desarrollo de métodos que no requieren el uso de agentes directores de estructura han propuesto la utilización de cristales de semilla de zeolita. Este enfoque se ha considerado como novedoso y ha llamado la atención debido a que permite reducir el costo de producción del material y así mismo hace la síntesis más sustentable. Se le conoce como síntesis asistida por semillas a aquella que utiliza cristales del mismo material a sintetizar como semillas para el crecimiento de cristales posteriores. Los cristales se han utilizado principalmente para la reducción del tiempo de la síntesis, eliminación de impurezas, control del tamaño de partícula, y para la preparación de membranas [22]. Las semillas utilizadas en la síntesis son colocadas en el gel inicial para que posteriormente se lleve a cabo el crecimiento de los cristales. En la Figura 8 se observa las etapas de la síntesis asistida por semillas.

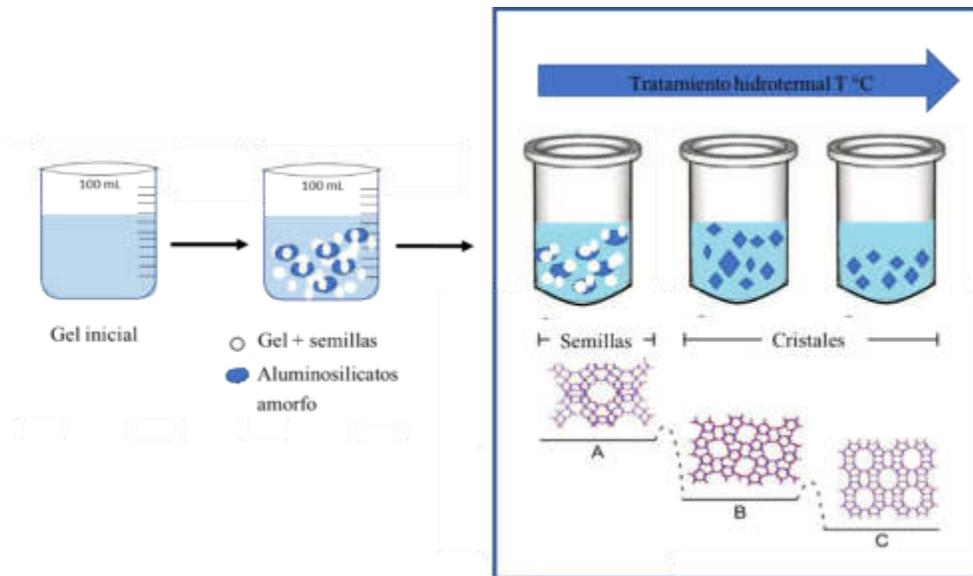


Figura 8. Etapas de la síntesis hidrotérmica asistida por semillas [23].

En 2011, Kamimura Y. et al [23] estudiaron la síntesis de la zeolita beta utilizando semillas en el gel de síntesis. Las semillas beta incrustadas en el gel ocasionaron un rápido crecimiento cristalino y como resultado un mayor número de cristales beta con un tamaño más pequeño. Se utilizó 10% en peso de semillas en el gel de síntesis. Los tiempos de síntesis y tamaño de los cristales variaron de la siguiente forma: de 5 a 30 h mostrando mayor intensidad y sin aparición de impurezas trascurridas 30 h de síntesis. El tamaño de los cristales varía entre 60-300 nm después de transcurrido el tiempo.

En 2012, Itabashi K. et al [24] estudiaron la síntesis de diferentes zeolitas sin la utilización de agentes directores de estructura, utilizando semillas de zeolitas para

la síntesis. El uso de semillas de mordenita en la síntesis de esta y de semillas de ferrierita para el crecimiento de este material dio resultados que mejoraban considerablemente el tiempo de síntesis de las zeolitas. Se utilizó un 10% en peso de semilla en las síntesis de los materiales. Para la zeolita MOR se realizó la adición de semillas de MOR con diferentes periodos de tratamiento hidrotermal. Se observaron la presencia de cristales de MOR desde una hora de síntesis mostrando las intensidades máximas en los patrones de difracción a las 12 h de síntesis, en comparación con la lenta cristalización sin semillas que puede llegar a tomar hasta 7 días para obtener la máxima intensidad [24].

En 2014, Iyoki K. et al [22]. realizaron un estudio con diferentes estructuras de zeolitas para optimizar la síntesis de estos materiales, con el objetivo de bajar los costos de producción y realizar una síntesis más sustentable. La síntesis de las zeolitas asistida por semillas reduce los tiempos de síntesis y aumenta la cristalinidad del material. Ellos obtuvieron como resultado zeolita, con características de poros y cristalinidad comparables con los se la semilla original. Así mismo, estos materiales son más sustentables ya que no se necesita la ayuda de agentes directores de estructura (OSDAs, por sus siglas en inglés) para su formación, por lo tanto, no requieren calcinación. Para este estudio se utilizaron diferentes proporciones de semillas con diferente tamaño de cristal [22].

En 2020, Jain R. et al. [5] estudiaron el uso de semillas para la síntesis de zeolitas, estudiando el posible uso de diferentes unidades de construcción, es decir, ellos decían que la existencia de al menos una unidad de construcción compuesta

compartida entre semillas y productos de la síntesis no se requiere para lograr cristales idénticos. Se utilizaron diferentes semillas para la formación de la zeolita MOR, MFI, MEL, MTW. Los resultados mostraban que el uso de semillas de MOR para la síntesis de la zeolita MOR daba mejor pureza que al usar una semilla con una unidad de construcción diferente, actuando efectivamente como un análogo a semilla de alguna planta. La naturaleza de la semilla de zeolita tiene un impacto significativo en el producto final y que solo se necesita una pequeña cantidad de semillas para reducir drásticamente el tamaño del cristal sin ninguna modificación involuntaria de la composición del marco zeolítico (relación Si/Al).

## **CAPÍTULO 4 ZEOLITAS JERÁRQUICAMENTE ESTRUCTURADAS**

#### 4.1 Síntesis de zeolitas jerárquicas

Las zeolitas como se menciona en la sección anterior están compuestas de microporos los cuales miden alrededor de 2 nm, este tamaño de poro tan pequeño ocasiona una baja difusividad al interior de los mismos, y por lo tanto también transferencia de masa limitada. Para lograr el desarrollo de los materiales que favorezcan la transferencia de masa al interior de sitios activos. Se han evaluado diversos métodos de síntesis, como la desaluminización, desilicación (remoción post-síntesis de átomos de Al y Si de la estructura de la zeolita), son métodos muy agresivos y pueden debilitar la estructura de la zeolita, provocando pérdida de cristalinidad y de estabilidad térmica y química [1]. Otros métodos son altamente contaminantes o con una gran demanda de energía, como el estudio de Cho et al. [25], que reportó la síntesis de la zeolita beta por un método hidrotermal, utilizando un surfactante nitrogenado de cadena larga como plantilla orgánica, donde observó un aumento en las dimensiones de poro con el aumento del tamaño de la molécula del surfactante, como precursores de óxido de silicio se utilizó diatomita, tetraortosilicato (TEOS), silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y como precursores de óxido de aluminio, isopropóxido de aluminio ( $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ ) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) [25].

Normalmente se utilizan plantillas orgánicas (OSDAS) para modificar las propiedades texturales de las zeolitas. Esto es, lograr una jerarquización de los poros del material. La utilización de plantillas o agentes directores de estructura nos ayuda a obtener diferentes jerarquías en la estructura de las zeolitas ya sea de

microporos a meso o macroporos. Los principales compuestos utilizados como agentes directores de estructura son compuestos cuaternarios de amonio como tetraetilamonio (TEA), tetrametilamonio (TMA) y tetrapropilamonio (TPA), que son macromoléculas orgánicas alrededor de las cuales se van formando los cristales Si-O y Al-O para formar estructuras más complejas. El uso de OSDAS involucra varios problemas: El costo, ya que representa más del 50% del volumen del gel de síntesis. (elaborar un poco más). El manejo de estos debe ser con mucho cuidado ya que estos compuestos son altamente tóxicos. Además, estos materiales sirven como plantillas y deben ser calcinados al final de la síntesis causando emisiones que afectan el ambiente. En la Figura 9 se muestra un esquema de síntesis jerárquica por desmetalización y empleando agentes directores de estructura [26].

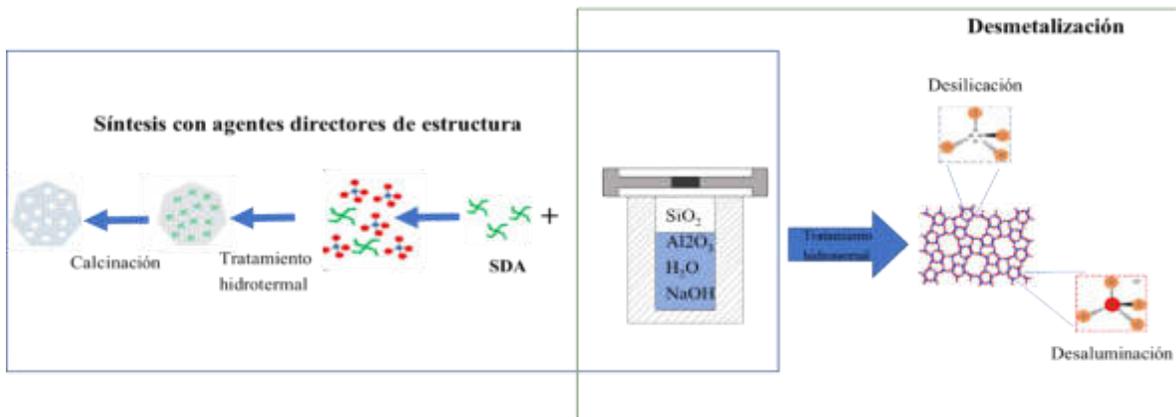


Figura 9. Esquema de síntesis de zeolitas jerárquicas por desmetalización y empleando agentes directores de estructura [26].

Se continúa en la búsqueda de nuevos materiales o técnicas que permitan obtener jerarquías de poros de manera más sustentable. La técnica de electrohilado

se ha estudiado para la producción de fibras de diferentes materiales, el nuevo acomodo de las partículas en forma de fibras permite la formación de meso-microporos [27]. Este método representa una alternativa para la jerarquización de materiales porosos como las zeolitas sin perder las atractivas propiedades intrínsecas de éstas.

## CAPÍTULO 5 ELECTROHILADO

### 5.1 Electrohilado, evolución de la técnica.

El electrohilado es una técnica que ha sido exitosa para la fabricación de fibras y ofrece una mayor flexibilidad y control en la arquitectura de estas. El concepto de electrohilado fue presentado por primera vez por A. Formhals en 1929, año en el que se patentó. La idea de esta técnica se basó en un dispositivo eléctrico para la dispersión de fluidos patentada por J.F. Cooley en 1899. Sin embargo, ninguno de estos dos eventos concluyó con una aplicación científica o industrial para las fibras producidas mediante esta técnica, esto debido a que los métodos analíticos para analizar las propiedades y características de las fibras no estaban disponibles en esa época. El estudio y análisis de esta técnica y de las fibras producidas mediante ellas se consiguió después de dos importantes eventos, el primero en 1960 en donde G. Taylor, obtuvo resultados que permitieron conocer la física detrás del proceso de electrohilado. El segundo fue la evolución o invención de equipos de caracterización que permitieran analizar la nanoestructura de estos materiales. Debido a lo anterior el electrohilado no fue estudiado con atención antes de los años 90's [28] .

En la década de los 90's diferentes grupos de trabajo entre ellos el de D. H. Reneker y A. L. Yarin [29], [30] lograron contribuir con numerosos resultados a este nuevo campo de investigación. Ellos enfocaron sus investigaciones a las soluciones de polímeros y a sus propiedades eléctricas. En los años siguientes otros grupos de trabajo se involucraron en el desarrollo de esta técnica, D. Li e Y. Xia [31] o A.

Greiner y J. H. Wendorff [32] continuaron las investigaciones y colocaron el electrohilado como un campo discreto de investigación científica. Después de diferentes investigaciones, en las que se investigaron ampliamente las nanofibras de polímeros y el proceso de electrohilado, se fue entendido más ampliamente sus fundamentos físicos, y se extendió el uso de la técnica a otros materiales.

## 5.2 Configuración del equipo de electrohilado.

Los principales componentes del equipo de electrohilado se muestran en la Figura 10. Los cuales son una fuente de poder, bomba de inyección, jeringa, aguja, y un colector [28].

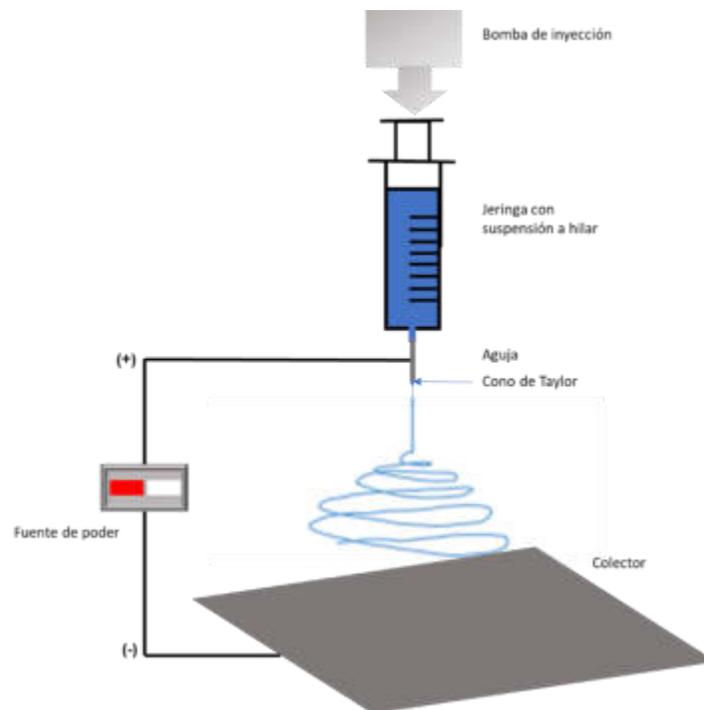


Figura 10. Componentes de la técnica de electrohilado.

Esta técnica utiliza la fuerza electrostática para la producción de fibras nanométricas. El fundamento de esta técnica se basa en el estiramiento de un líquido viscoso por fuerzas eléctricas. El líquido para hilar se puede describir como una solución o suspensión, con una viscosidad determinada que varía dependiendo de la composición [33]. Esta solución viscosa se bombea a través de una aguja capilar conectada a la fuente de poder. Se aplica el voltaje necesario para que la tensión superficial sea superada por las fuerzas eléctricas y se forme el llamado cono de Taylor del cual se expulsa las fibras en forma de un hilo constante. Estas se dirigen hacia una placa de metal conocida como colector la cual tiene una conexión a tierra, esta placa se coloca a una distancia entre 10 y 30 cm de la aguja [28].

### **5.3 Factores involucrados en la técnica de electrohilado.**

La formación de nanofibras utilizando la técnica de electrohilado puede ser modificada por los parámetros del electrohilado, y estos pueden conducir a la fabricación de fibras con diferentes formas y dimensiones [34]. Existen diversos factores que pueden beneficiar o afectar la producción de las fibras como la concentración de polímeros, la viscosidad y el caudal de la solución, la intensidad de campo eléctrico, la distancia de trabajo (distancia entre el colector y la punta de la aguja), la humedad del aire, entre otros . En las siguientes secciones se detallarán los principales factores que están involucrados en la formación de los materiales, y como interfieren positiva o negativamente en estos.

### **5.3.1 Viscosidad**

El primer requisito para la solución a hilar es que esta sea estable y homogénea, y que tenga una viscosidad adecuada para el electrohilado. Según diferentes investigaciones un rango de 0.1- 2 Pa.s, es la viscosidad adecuada de la solución [35]. La viscosidad se puede ajustar seleccionando un polímero soluble en su mayoría orgánico con un alto peso molecular y optimizando su concentración en la solución a hilar. Así mismo existen otros factores afectan la viscosidad de la solución como lo son el disolvente y la concentración de este, su presión de vapor o tensión superficial; también la temperatura durante el hilado y la humedad de la cámara [35].

### **5.3.2 Conductividad**

La superficie de la solución se carga aplicando un potencial de alto voltaje en la punta capilar de una jeringa. Si la conductividad iónica de la solución es demasiado baja, la carga puede no distribuirse homogéneamente en la superficie de la solución, lo que da como resultado la formación de cuentas en su mayoría no deseadas y engrosamientos en forma de gotas en las nanofibras. En la práctica, el nivel óptimo de conductividad se encuentra generalmente por "prueba y error" y la experiencia del experimentador, ya que las soluciones a hilar tienen diferentes propiedades lo cual hace difícil estandarizar estos valores. Se reportan diferentes

rangos de conductividad en los cuales se puede mover hasta encontrar el adecuado para la síntesis [35].

### **5.3.3 Homogeneidad de la suspensión**

La solución para hilar se puede formar de diferentes tipos de sustancias, entre ellas, polímeros, reactivos orgánicos y/o inorgánicos, nanopartículas o incluso biomoléculas o bacterias. Solo hay un requisito con respecto a la composición: las diferentes sustancias deben combinarse y tienen que ser compatibles entre sí, lo que significa que la mezcla debe permanecer monofásica o al menos metaestable siempre que se realice el experimento de electrohilado [36].

La solución debe ser estable, se debe evitar la precipitación de cualquier componente en la solución antes de hilarla. La homogeneidad de la solución a hilar es un desafío sobre todo cuando se preparan fibras inorgánicas a partir de nanopartículas. Las nanopartículas solo se pueden estabilizar en solventes específicos y solo hasta algunas concentraciones. Este tipo de componentes limita la selección de los disolventes y los polímeros compatibles con tales dispersiones. A su vez el encontrar los rangos de concentración adecuados para la solución provoca un desafío, ya que la cantidad de polímero que se disuelve afectara la viscosidad de la solución. En segundo lugar, la concentración general de nanopartículas no debe ser demasiado baja, porque de lo contrario la cantidad de nanopartículas no será suficiente para formar una fibra inorgánica después de la combustión del polímero [37].

No existe una gran cantidad de estudios relacionados con la formación de nanofibras de zeolita. Los pocos estudios realizados reportan que las fibras de zeolitas utilizadas como catalizadores mejoran las propiedades catalíticas tales como selectividad, conversión y tiempo de vida útil del catalizador [32].

En 2006, D. Srinivasan et al. [33], estudiaron la producción de fibras de sílice (silicalita) donde el contenido de aluminio del material es cero. Ellos obtuvieron diferentes materiales con morfologías diversas. Los parámetros de proceso fueron obtenidos a través de un diseño de experimentos (DoE). La síntesis de estos materiales se llevó a cabo por el método sol-gel, se utilizó un agente director de estructura y una vez obtenida la solución esta se hilo directamente. Las fibras de sílice obtenidas fueron calcinadas para eliminar el polímero y el agente director de estructura. Los resultados obtenidos mostraron una forma controlada de sintetizar fibras de zeolita micro y mesoporosa (Silicata-1 y MCM-41 y SBA-15) en sustratos semiconductores estándar con varias nanomorfologías por técnicas de electrohilado. Este fue uno de los primeros estudios de la síntesis de fibras de zeolita usadas para depositarse sobre semiconductores.

En 2015, Saepurahman et al. [38], sintetizaron con éxito fibras de zeolita LTA para aplicarlas como potenciales adsorbentes de tintes en aguas residuales. Las condiciones de electrohilado utilizadas fueron 28 kV de voltaje, distancia entre el colector y la aguja de 15 cm, 0.2 mL/h de flujo y una aguja calibre 22 . Se utilizó un colector rotatorio a 50 rpm. Una vez finalizado el proceso de electrohilado las fibras fueron secadas en un horno a 80°C y después calcinadas a 700°C por 2 horas usando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Las pruebas de adsorción de las

zeolitas mostraron que la capacidad de adsorción de las fibras fue de  $30 \text{ mg g}^{-1}$  más bajas que la zeolita polvo ( $72 \text{ mg g}^{-1}$ ), pero a la vez la capacidad de recuperación y reutilización del material fibroso es mayor que el de la zeolita tradicional.

Recientemente en 2016, Anis Shaheen et al. [39], sintetizaron fibras de zeolita Y. Las zeolita en polvo sintetizadas por el método hidrotérmal presentan diversas características como lo son: estructura microporosa, área superficial, cristalinidad, morfología, al aplicarles la técnica de electrohilado y al formar las fibras se demostró que no solo conservarán estas características sino que también adquirieron otras como lo son: mayor accesibilidad a los sitios ácidos, recuperación del catalizador, mayor vida útil del catalizador, y una estructura jerárquica (micro y mesoporos) sin la utilización de plantillas o métodos de desilación. Las condiciones de electrohilado utilizadas en la síntesis son de gran importancia para la formación del material. Se utilizó un flujo de  $0.5 \text{ mL/h}$ , un voltaje de  $10 \text{ kV}$  a  $28 \text{ kV}$  y una distancia entre el colector y la aguja de  $10$  a  $15 \text{ cm}$ . El control de la humedad en el proceso también es importante, la humedad relativa en la cámara era de  $60\%$ .

## CAPÍTULO 6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 6.1 Difracción de rayos-X (DRX) en polvos

La difracción de rayos X nos ayuda a identificar las estructuras cristalinas de los materiales. Los métodos de difracción de rayos X constituyen una herramienta poderosa para conocer la materia cristalina, en la actualidad se tiene una base de resultados de estructuras de diferentes áreas como o son la química, mineralogía y biología. El principio de esta técnica es la interacción de una estructura cristalina con la fuente de rayos X, estos son producidos cuando una partícula con carga eléctrica de suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada. Los electrones son usados para este objetivo, la radiación se produce en un tubo de rayos X el cual contiene una fuente de electrones y 2 electrodos metálicos. El alto voltaje producido a través de los electrones, el cual es de más de 10 mil voltios, atrae rápidamente los electrones al ánodo que golpea a una velocidad muy alta. La radiación es producida cuando los electrones impactan y se irradian en todas direcciones [40].

Las estructuras cristalinas consisten en la repetición periódica de los átomos o moléculas que conforman el material en las tres direcciones del espacio, sobre éstas se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno cortará con una serie de átomos, si se toma uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro

plano donde la distribución de átomos que corta será la misma, la distancia entre los dos planos se denomina distancia interplanar  $d$ .

La Ley de Bragg establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, donde  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con  $\sin \theta$  menor o igual que 1.

Para que se cumpla la Ley de Bragg se debe dar las siguientes condiciones:

- a) El haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanares.
- b) El ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ . Este se denomina ángulo de difracción y es éste el que habitualmente se mide experimentalmente. La difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda de la onda es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión, esto se puede deducir de la Ley de Bragg, puesto que  $\sin \theta$  no puede ser mayor de 1:  $n\lambda/2d' = \sin \theta < 1$  Por tanto  $n\lambda < 2d'$ . El valor más pequeño para  $n$  es 1, por tanto  $\lambda < 2d'$ . Para la mayoría de los cristales  $d'$  es del orden de 3 Å o menor. En la Figura 11 se puede observar un esquema de la ley de Bragg. Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [40].

La Ley de Bragg puede escribirse como se muestra en la ecuación 3.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \text{ecuación 3}$$

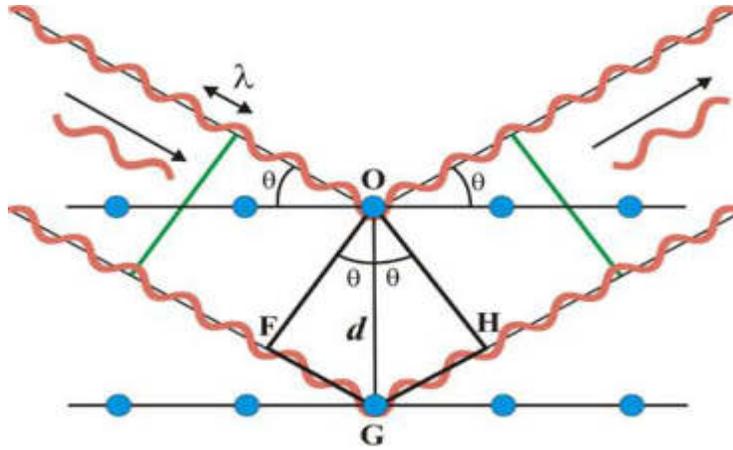


Figura 11. Descripción del modelo de Bragg [40].

Para materiales como las zeolitas, la técnica DRX es de suma importancia ya que permite identificar la fase cristalina del material, identificar sus ángulos característicos y ubicar los planos pertenecientes a la fase, así como calcular el tamaño de cristalito de los materiales obtenidos .

## 6.2 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno nos permite conocer las propiedades texturales de los materiales que incluyen el área superficial, distribución de tamaño de poros y tipos de porosidad. Esta técnica consiste en exponer un material poroso (adsorbente) a nitrógeno gaseoso (adsorbato) a una temperatura de 77 K y una presión determinada, las fuerzas de Van der Waals presentes en las moléculas del gas y los átomos provocan que el sólido comience a adsorber el gas [41].

La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa o desorción) de uno o más componentes en una interfase. La técnica de fisisorción puede ser explicada al exponer un sólido poroso, por ejemplo, el carbón, en un recipiente cerrado a un gas de alta presión, para que este comience a adsorber el gas. Este proceso continuará hasta que la presión se estabilice y el peso del material alcance su valor máximo.

El proceso consiste en un aumento de peso en un sólido acompañado de una disminución en la presión del sistema. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente y utilizando la ley del gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido. La cantidad de gas adsorbido por la muestra es proporcional a la masa  $m$  de la muestra, y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. En este proceso se encuentran dos tipos de materiales, el adsorbato que es el material realmente adsorbido por el sólido y el adsorbtivo termino que se usa para definir al material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido .

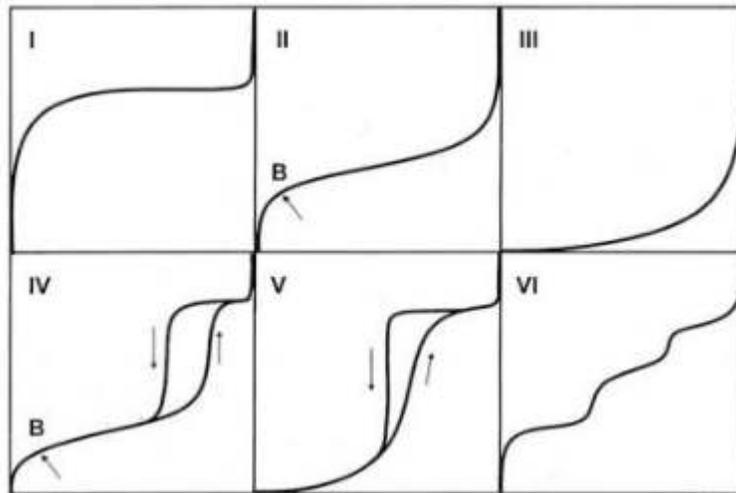
El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas

isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro [41].

Las isotermas de adsorción son las representaciones gráficas del proceso antes descrito, la IUPAC clasifica estas isotermas en 6 tipos diferentes de la I a VI se conocen como isotermas de Brunauer, la isoterma tipo VI se conoce como isoterma escalonada y es poco común en los materiales [42]. La isoterma tipo I, denominada isoterma de Langmuir, es propia de materiales microporosos, la isoterma tipo II es característica de sólidos no porosos o macroporosos, la isoterma tipo III, es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, en la práctica es poco común encontrar este tipo de isoterma, la isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar, la isoterma tipo V del mismo modo que la tipo III presenta interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente, pero existe un ciclo de histéresis asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros, finalmente la isoterma tipo VI o escalonada es la menos común de todas, se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. En la figura 12 se observa cada una de las isotermas antes mencionadas [42].

La forma de la curva de histéresis a menudo se relaciona con la estructura del poro. Curvas anchas de histéresis indican una distribución ancha de tamaño de poro. La ausencia de dicha curva puede significar que la muestra es no porosa o microporos [42].

Para materiales porosos como las zeolitas este tipo de análisis es importante porque proporciona información relevante relacionada con el tipo de poro presente en el material, la distribución y el tamaño de poro, el análisis de la histéresis del material nos ayuda a identificar si la muestra presenta estructuras porosas, microporosas, mesoporosas o macroporosas. Así mismo, la fisisorción para las fibras permite conocer el efecto de la nueva morfología en el material, su nueva jerarquización de poros y tamaño de poro [42].



*Figura 12. Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC. Las flechas en ascendentes significan adsorción y descendentes desorciones. El punto B es conocido como punto de inflexión y representa el llenado de la monocapa [42].*

### 6.3 Análisis termogravimétricos

Los análisis termogravimétricos (TGA, por sus siglas en inglés) permiten medir una propiedad física en base al cambio de la temperatura, permitiendo conocer la influencia de la temperatura en el material, he identificar a que se deben los eventos de pérdida de masa. La técnica de análisis térmico se define como aquella que mide una propiedad física en base al cambio de temperatura. Un análisis termogravimétrico registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. En la figura 13 se representan estos dos tipos de termograma: a) convencional; b) diferencial [40] . En este proyecto los análisis TGA nos permiten conocer la estabilidad térmica de las zeolitas en polvo y en fibras, con el fin de desarrollar rampas de temperatura que nos permitan calcinar los materiales sin sufrir pérdidas de masa importantes.

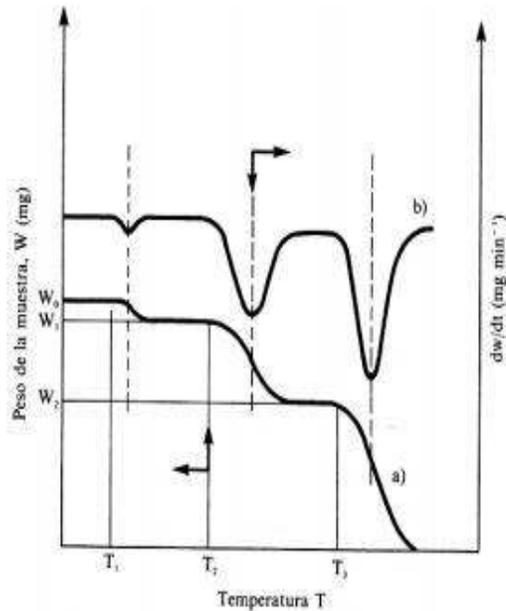


Figura 13. Termograma diferencial (curva superior) y convencional (curva inferior).

#### 6.4 Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) consiste en irradiar una película con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, con una energía de 100 KeV o superior. En la figura 14 se observan los electrones que pueden ser transmitidos o dispersados, y otros dan lugar a las interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc. Las señales producidas se pueden emplear para obtener información morfológica y de su estructura cristalina. El TEM emplea la transmisión/ dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina [43]. Los electrones que se emplean en TEM para el análisis de la muestra son aquellos que la

atraviesan, éstos pueden sufrir dispersión al interactuar con esta (elástica o inelástica) o no experimentar cambio alguno en su trayectoria. De estos tres tipos de electrones, los dispersados elásticamente son los responsables de la formación de las imágenes de difracción, los no dispersados forman imágenes directas del material y los dispersados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica [43]. En la Figura 15 se muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido.

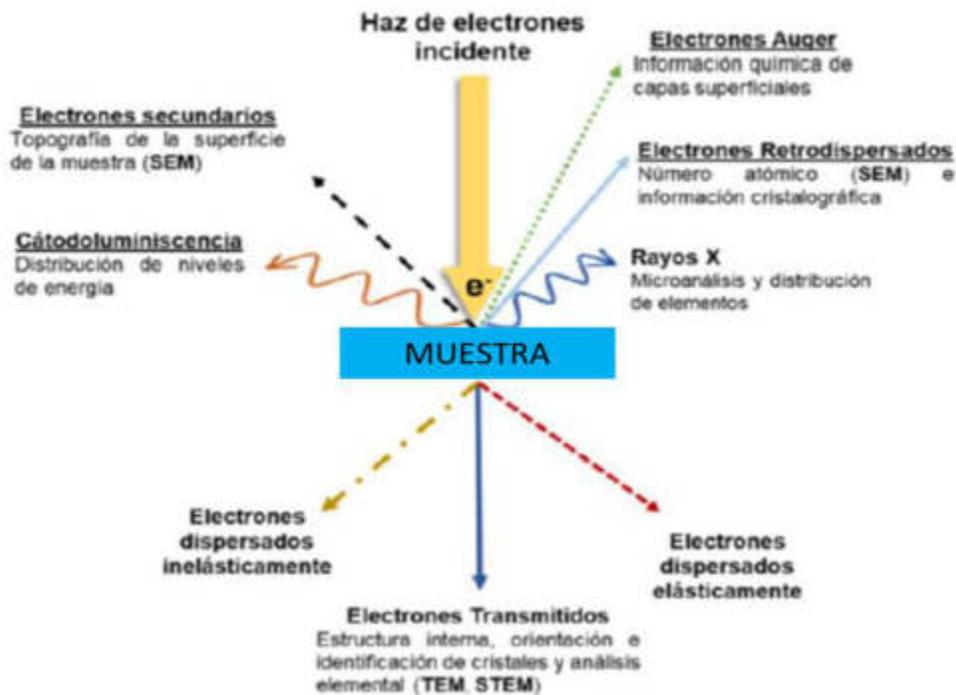


Figura 14. Comportamiento de haz de electrones.

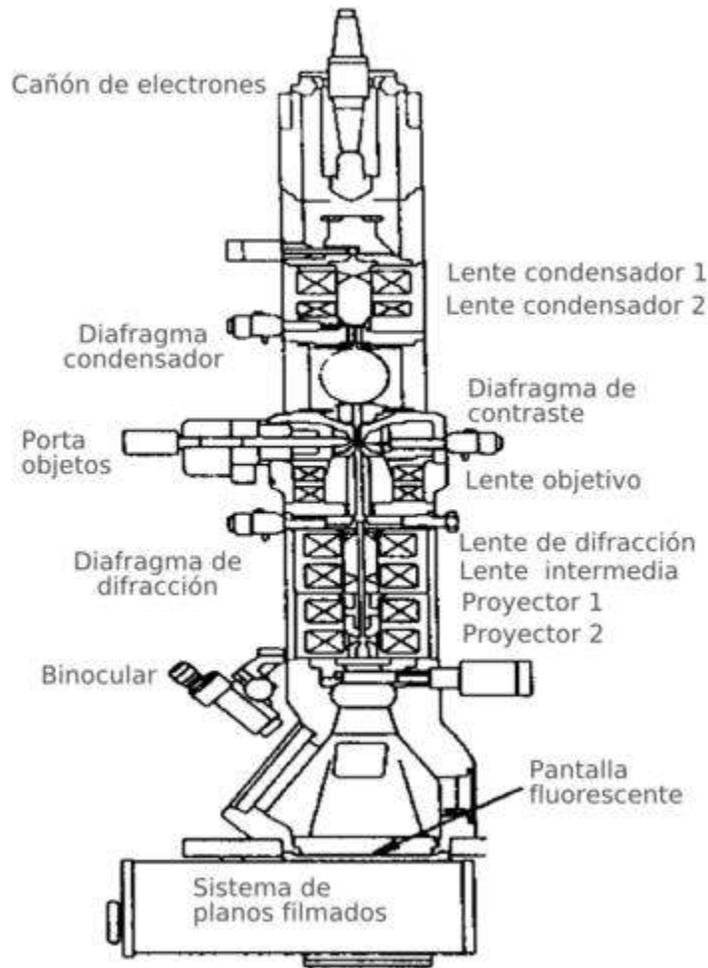


Figura 15. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

## 6.5 Microscopía electrónica de barrido.

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es similar al microscopio electrónico de transmisión al del (TEM por sus siglas en inglés), las principales diferencias radican en cómo los haces de electrones se utilizan para analizar la muestra y cómo se convierten en imágenes. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz

incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra [44].

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda, las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barren la superficie de la muestra, de esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos y el resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película delgada de oro o carbón para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. La Figura 16 muestra un esquema general de los componentes de un microscopio electrónico de barrido [44].

La morfología característica de los materiales sintetizados en este proyecto puede ser observada con ayuda de un microscopio electrónico de barrido. Esta técnica es de gran utilidad ya que no solo permite conocer la morfología del material

también al realizarse un análisis más profundo aporta información de la distribución del tamaño de partícula promedio.

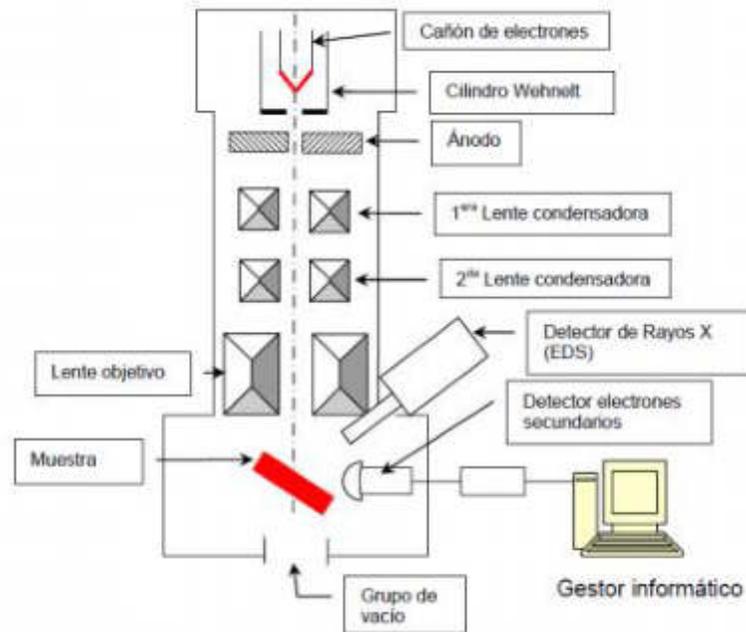


Figura 16. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

## 6.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS por sus siglas en inglés), es un método para la caracterización de la superficie de los materiales. Esta técnica puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie del material con excepción del H y He. Así mismo con un equipo más sofisticado se puede conocer información de la organización y morfología de la superficie [45].

La técnica se lleva a cabo en los primeros 10 nm de superficie del material y las principales aplicaciones de la técnica son la identificación de los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1%; la determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie con un porcentaje de error  $\leq 10\%$ ; información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.; información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\pi^* \rightarrow \pi$  [46].

El fundamento de esta técnica comprende el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir que este: 1) atraviese sin interacción alguna, 2) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía, 3) que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de energía del fotón al electrón. El tercer proceso que es donde ocurre la emisión del electrón al átomo es el proceso básico para la técnica de XPS, cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando se aumenta la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación). El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido,  $10^{-16}$  s, y su física básica se describe mediante la ecuación 5, conocida como la ecuación de Einstein, donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos X, y  $KE$  es la

energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS [46].

$$EB = hv - KE \dots \text{ecuación 4}$$

Para nuestro caso esta técnica es relevante por porque nos permite conocer la composición, concentración y configuración electrónica de las diferentes zeolitas sintetizadas y hacer una comparación entre los materiales [46].

## **CAPÍTULO 7 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **7.1 Hipótesis**

Es posible la jerarquización de poros de la zeolita MOR mediante la formación de fibras de zeolita por la técnica de electrohilado.

### **7.2 Objetivos**

#### **7.2.1 Objetivo General**

Sintetizar fibras híbridas jerárquicas de zeolita/alúmina mediante la técnica de electrohilado.

#### **7.2.3 Objetivos específicos**

- Sintetizar la zeolita MOR por síntesis hidrotérmal vía asistida por microondas y semillas.
- Formación de fibras de zeolita HMOR mediante la técnica de electrohilado.
- Caracterizar los materiales sintetizados para determinar sus propiedades estructurales, texturales, químicas y morfológicas, utilizando las técnicas analíticas de Difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido

y de transmisión (SEM y STEM), Fisisorción de nitrógeno, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Análisis termogravimétricos (TGA) y Desorción de temperatura programada (TPD).

## CAPITULO 8 METODOLOGÍA

### 8.1 Síntesis de la zeolita mordenita asistida por microondas

La síntesis de la zeolita mordenita se llevó a cabo por síntesis hidrotermal asistida por microondas. Se utilizó sílice coloidal (Ludox HS-40, 40% p/p, Aldrich), como fuente de óxido de aluminio se utilizó hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  98%, Aldrich). Se preparó una solución coloidal con 11.4% en peso de sílice coloidal 1.69% en peso de solución de hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  98%, Aldrich). A la solución se le agregó 2.2% en peso de hidróxido de sodio (98%, Sigma-Aldrich) y 61% en peso de agua desionizada, se colocó en agitación y una vez disuelto se agregó a la solución 5% en peso de semilla de mordenita pura (Catalys). El gel resultante se colocó en agitación durante 1 hora a 450 rpm hasta que los componentes fueron completamente homogéneos. Finalmente se obtuvo un gel transparente con una relación molar  $6 \text{ NaOH} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30 \text{ SiO}_2 : 780 \text{ H}_2\text{O}$  el gel obtenido se colocó en una autoclave de teflón perteneciente al microondas Milestone Flexiwave. Las condiciones de síntesis se utilizó una rampa de 10 min para llegar hasta  $180^\circ\text{C}$  trabajando a esa temperatura por un tiempo de síntesis de 6 a 1 hora (empezando con un tiempo de síntesis de 6 h y logrando disminuirlo a una 1 h). Una vez concluido el tiempo de síntesis se recuperó el material el cual se lavó y se filtró hasta obtener un pH menor a 9, finalmente el material fue secado a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 horas. En la Figura 17 se puede observar una gráfica de las etapas de la síntesis. La Tabla 5, presenta las condiciones de la síntesis de cada material.

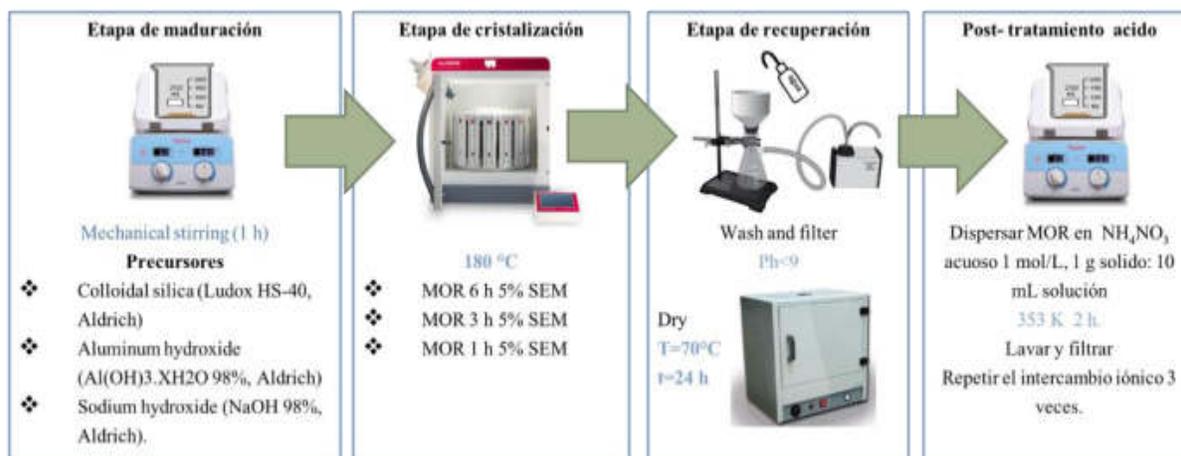


Figura 17. Síntesis de la zeolita MOR

Tabla 5. Zeolita MOR sintetizada .

Muestra	Relación molar Si/Al gel de síntesis	Tiempo de cristalización
MOR 6 h 5% SEM	8.84	6 horas
MOR 3 h 5% SEM	8.45	3 horas
MOR 1 h 5% SEM	7.90	1 hora
MOR 3 h 1% SEM	8.4	3 horas
MOR 1 h 1% SEM	8.34	1 hora

## 8.2 Tratamiento ácido a la zeolita sintetizada

Para aumentar los sitios ácidos de Brönsted de la zeolita se realizó un tratamiento ácido al material por medio de intercambios iónicos. Se decidió realizar este tratamiento debido a que el principal interés era aumentar los sitios ácidos de Brönsted, los cuales se ven beneficiados con este tratamiento, y por lo cual no se trabajó con la relación de Si/Al [47].

La zeolita sintetizada como se menciona en la sección 7.1 fue tratada para mejorar sus propiedades ácidas. El postratamiento ácido se llevó a cabo utilizando una solución 1 molar de nitrato de amonio. Se dispersó la zeolita MOR en la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 g de sólido por cada 10 ml de solución. La solución se colocó en agitación a 80 °C por 2 horas, una vez transcurrido el tiempo se lava y filtra el material, el producto obtenido se coloca en la estufa por 12 horas y una vez transcurrido el tiempo se repite el intercambio iónico 3 veces. Al finalizar los intercambios iónicos las muestras se calcinaron a 500 °C durante 8 h. El material obtenido se etiquetó como HMOR. En la Figura 17 se observa una imagen de la síntesis completa del material.

### **8.3 Síntesis de híbridos de zeolita/ASB por electrohilado.**

La zeolita HMOR se utilizó para formar híbridos de zeolita/alúmina (zeolita/ASB) con diferentes relaciones molares. La síntesis de las fibras se llevó a cabo por la técnica de electrohilado, el equipo utilizado se observa en la Figura 18.

La primera etapa para la formación de las fibras fue encontrar la relación óptima de zeolita/ASB. Se manejaron 3 diferentes relaciones de estos materiales hasta obtener las fibras con las características deseadas.

Los parámetros que son de gran importancia para la formación de las fibras fueron la distancia entre el colector y la jeringa, el voltaje aplicado, el flujo, la viscosidad de la suspensión y el tamaño de las partículas en suspensión. Se trabajó con una distancia entre el colector y la jeringa de 12 cm, el equipo es en posición vertical. El flujo utilizado fue de 8 mL por hora y el voltaje aplicado fue de 18 kV. La temperatura y la humedad la cámara fue ambiental. El tamaño de partícula de la zeolita utilizada se calculó con ayuda del software libre ImageJ..

Para llevarse a cabo el electrohilado se preparó una suspensión con zeolita/ASB en diferentes relaciones, las cuales se presentan en la Tabla 6, estas relaciones se fueron variando de acuerdo con la formación de las fibras, con ayuda de la técnica de SEM, se eligió la relación molar con la que las fibras presentaran menos rupturas y fueran más constantes en este caso la relación 1:2. El porcentaje de polímero (PM=1.3X10<sup>6</sup> PVP) 6% p/p, surfactante (Triton x100, sigma aldrich) 0.25% p/p y etanol (grado ACS Alpha AESAR ) 3% p/p . La suspensión por hilar se

agito durante 7 horas mediante agitación magnética y al transcurrir el tiempo se colocó la en una jeringa de 12 mL. Se montó la jeringa en el equipo y se programó con las condiciones antes mencionadas. Las fibras de zeolita/ASB fueron colectadas y colocadas en un horno a 70°C para remover el exceso de solvente. Posteriormente se calcinaron con una rampa de temperatura de 0.5 °C/min hasta 300°C por 3 horas y después 1°C/min hasta alcanzar los 500°C por 4 horas. Las fibras sintetizadas se caracterizaron por las diferentes técnicas de caracterización para conocer sus propiedades estructurales, texturales, químicas y morfológicas.

Tabla 6. Fibras de zeolita sintetizada, componentes de la suspensión y relación molar (MOR/ASB).

<b>Fibras</b>	<b>Suspensión</b>	<b>Relación molar (MOR/ASB)</b>
<b>Fibras de MOR/ASB (1)</b>	PVP + Etanol + Surfactante + MOR (.064 g) + ASB	1.18:1
<b>Fibras de MOR/ASB (2)</b>	(PVP + Etanol + Surfactante + MOR(.0539 g) + ASB	1:1
<b>Fibras de MOR/ASB (3)</b>	PVP + Etanol + Surfactante + MOR (0.02696 g) + ASB	1:2
<b>Fibras de HMOR/ASB</b>	PVP + Etanol + Surfactante + HMOR (0.02696 g) + ASB	1:2

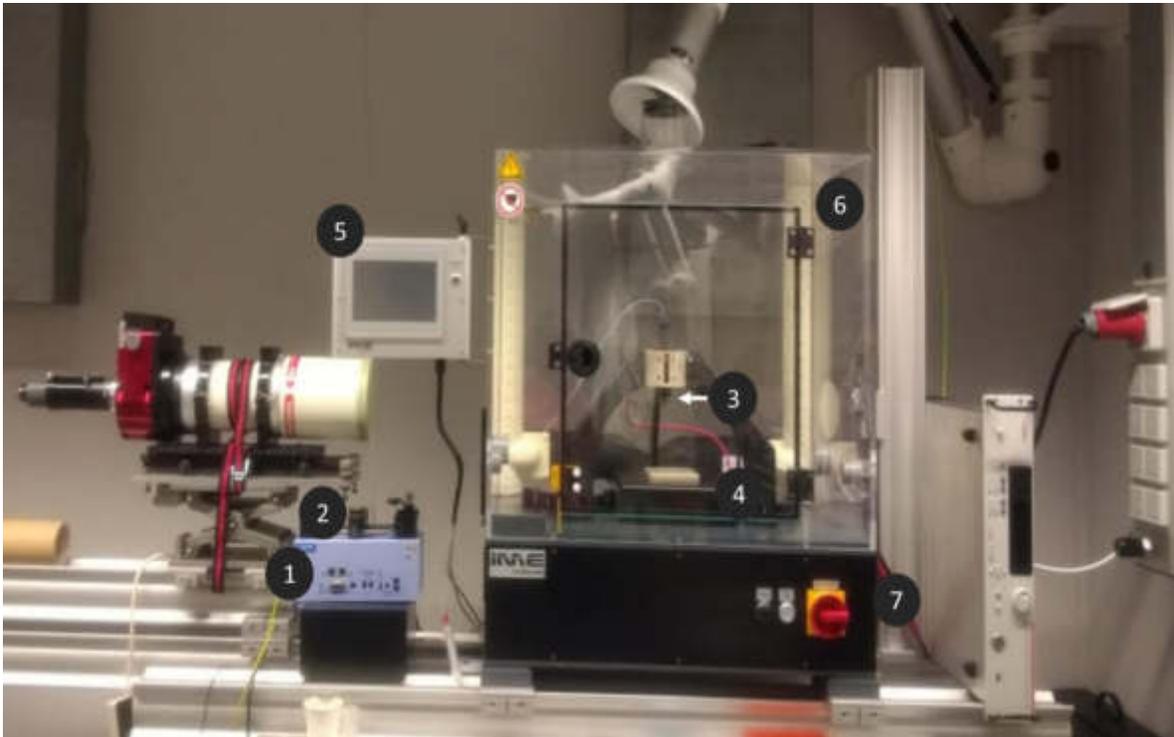


Figura 18. Equipo de electrohilado, (1) bomba de inyaccion, (2) jeringa, (3) aguja, (4) plato colector, (5) controlador, (6) camara de temperatura y humedad controlada, (7) boton de encendido y apagado.

## 8.4 Caracterización de los materiales

### 8.4.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La caracterización por difracción de rayos-X (XRD) se realizó a las muestras para identificar su estructura cristalográfica y establecer la fase cristalina del material. Se utilizaron dos equipos para la caracterización por medio de esta técnica, en la UANL se utilizó el equipo marca Siemens, modelo D5000, serie E04-0012. El equipo fue operado con una corriente de aceleración de 25 mA, un voltaje de aceleración de 35 kV, una fuente de radiación correspondiente al Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). Las condiciones de operación durante las pruebas fueron escala dos Teta ( $2\theta$ ) empezando en  $5^\circ$  y finalizando en  $50^\circ$ , tamaño de paso  $0.020^\circ/\text{min}$  y tiempo de paso 4 segundos, temperatura  $25^\circ\text{C}$ . en la Universidad de Twente se utilizó el equipo X-ray diffraction powder spectroscope (D2 PHASER, Bruker) operado bajo las condiciones Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å) , 30 V, 10 mA, rango ( $2\theta$ ):  $15-80^\circ$ , tamaño de pasos  $:0.05^\circ$  y velocidad de escáner:  $0.1^\circ/\text{s}$

El tamaño de cristalito también se estimó para cada una de las muestras sintetizadas, para esto se empleó la ayuda de OriginLab 9, y la ecuación de Scherrer (Ecuación 5) discutida en el Capítulo 2. La cristalinidad relativa de los materiales fue establecida mediante el cálculo de áreas bajo la curva de los patrones de difracción con ayuda de OriginLab 9 y de los patrones de difracción obtenidos por esta técnica.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \text{ecuación 5}$$

Donde D es el tamaño de cristalito promedio,  $\beta$  es el ancho de la línea de difracción media a mitad de la intensidad máxima (radianes),  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

#### **8.4.2 Fisisorción de Nitrógeno**

Por medio de la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvo la isoterma característica para el tipo de porosidad presente en el material, así como su área superficial por el método BET (Brunauer – Emmet - Teller), volumen de poro y distribución de tamaño de poro en el material por el método de Teoría de Densidad Funcional NLDFT (Non-Local Density Functional Theory, por sus siglas en inglés). La teoría funcional de densidad no local (NLDFT, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más modernos para el análisis de la distribución de poros hasta una resolución a nanoescala, a diferencia de los métodos tradicionales como BJH el cual está restringido a los mesoporos de los materiales. El método NLDFT utiliza una teoría funcional clásica de densidad de fluido para construir las isotermas de adsorción. La descripción de este método a detalle escapa del alcance de este proyecto para una revisión más puntual ver [48]

El equipo utilizado fue Micromeritics Gemini 2360. Antes del procedimiento la muestra fue calcinada a 500°C por 4 horas. El equipo empleó nitrógeno (N<sub>2</sub>) como adsorbato y como adsorbente la zeolita, la adsorción se llevó a cabo a 77 K.

#### **8.4.3 Análisis termogravimétricos**

Mediante la técnica de termogravimetría se obtuvo un perfil de temperatura de calcinación del material, se observaron las pérdidas de masa de los materiales y se atribuyó a los posibles eventos que pueden estar ocurriendo en el material. La información obtenida por esta técnica ayuda a tomar las decisiones sobre las rampas de temperaturas utilizadas en los tratamientos térmicos dados a los materiales. El equipo utilizado para esta técnica fue el NETZSCH STA modelo 449F3, bajo condiciones de 5°C/min, desde 25 hasta 800°C, atm de nitrógeno. ubicado en el laboratorio de caracterización de materiales de la universidad de Twente.

#### **8.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La técnica de espectroscopía electrónica de barrido se empleó para conocer la morfología del material. Las muestras analizadas se depositaron en películas adhesivas de carbón. Los equipos utilizados fueron Nescape 6000, JEOL, acoplado

con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) ubicado en la UANL; HRSEM, Zeiss MERLIN SEM, ubicado en la Universidad de Twente.

Así mismo esta técnica permitió conocer la distribución de tamaño de partícula empleando el software libre ImageJ®, y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitió estimar su relación molar Si/Al.

#### **8.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X**

La caracterización por XPS se llevó a cabo en el equipo Quantera SXM (scanning XPS microprobe), especificaciones X-ray Al K $\alpha$ , monocromático a 1486.6 eV; ubicado en el laboratorio de caracterización de materiales de la universidad de Twente. Con la ayuda de esta técnica se observó la composición química de los materiales, así como su composición atómica y su configuración electrónica. Los resultados de las muestras MOR y HMOR sometidas a ese análisis fueron comparados para conocer las características de cada material.

#### **8.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La técnica de espectroscopía electrónica de transmisión se empleó para conocer la morfología del material. El equipo utilizado se encuentra en la universidad de Twente,

## CAPÍTULO 9 RESULTADOS

### 9.1 Caracterización de la zeolita MOR sintetizada por microondas

Los resultados presentados en la sección 9.1 son correspondientes a las muestras sódicas nombradas MOR 6 h 5% SEM, MOR 3 h 5% SEM, MOR 1 h 5% SEM.

#### 9.1.1 Difracción de rayos-X zeolita MOR

En la Figura 19 se muestran los difractogramas para la zeolita MOR sintetizada con una temperatura de cristalización de 180°C, tiempos de caracterización de 6, 3 y 1 h porcentajes de semilla de 1 y 5% en peso. La zeolita MOR 24 E, fue sintetizada en el horno durante 24 h y fue descartada debido a que el tiempo de síntesis de 24 h no fue suficiente para la obtención de la fase buscada, la síntesis convencional en el horno por calentamiento convectivo necesitaba una gran inversión de energía lo que se reflejaba en tiempos de síntesis superiores a 24 h.

Se calculó el consumo energético de los materiales sintetizados en el horno convencional y en el horno de microondas, la síntesis convencional consumía 450 W/h (1620 MJ), mientras que la síntesis por microondas consumió 260 W/h (936 MJ). La síntesis convencional se debe realizar en tiempos mayores a 24 horas para

llegar a la fase deseada, mientras que la síntesis por microondas se lleva a cabo en una hora con potencias bajas, lo que la hace una opción más rentable.

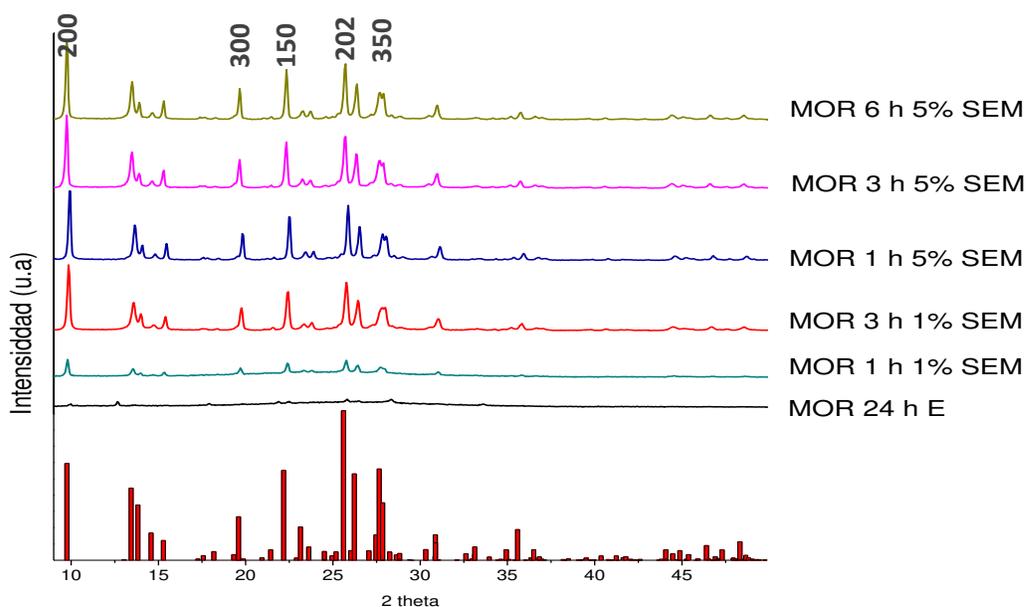


Figura 19. Difractograma de zeolita MOR sintetizada bajo condiciones:  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relación  $\text{Si/Al}=10.84$  y tiempo de cristalización a) 6 horas, b) 3 horas y c) 1 hora, porcentaje de semilla 1-5%.

Las barras en rojo indican la fase teórica del material indicadas en la ficha JCPDS 43-0171 [49]. Las zeolitas sintetizadas utilizando semillas y asistidas por microondas muestran la fase esperada del material mostrando los picos característicos en los ángulos  $9.8^{\circ}$ ,  $22.3^{\circ}$ ,  $25.7^{\circ}$  y  $26.3^{\circ}$  correspondientes a los planos (200), (150), (202), (350) respectivamente, los patrones coinciden con la tarjeta JCPDS 43-0171 para la zeolita MOR y no se observa la formación de otra fase [49].

La cristalinidad relativa de los materiales fue calculada y se observó que a los tres tiempos de síntesis se obtuvo una cristalinidad del 100%. Comparando los tiempos de síntesis, más largo implica mayor gasto energético, por lo cual un tiempo de 1 h de síntesis es el más favorable para la realización de los materiales, por lo cual la zeolita sintetizada con un tiempo de síntesis de 1 hora y 5% de semilla fue utilizada para las siguientes etapas del proyecto. Estos resultados son relevantes ya que mediante la síntesis asistida por microondas se logra una síntesis más sustentable, existen reportes de la síntesis de estos materiales vía microondas con tiempos de síntesis de 4 h según lo reportado por Gang Li. et al [19], materiales sintetizados con un tiempo de una hora y estas **características** no han sido reportados. El calentamiento por microondas es un calentamiento **volumétrico** e instantáneo, el cual es generado sin el efecto de difusión de la pared o el calor, este **rápido** calentamiento ayuda a mejorar la pureza de los materiales y acelera la formación de cristales, lo que provoca que el gel de **síntesis** sea más homogéneo [50] [19].

Por otro lado, las semillas utilizadas en el gel síntesis beneficiaban la cristalinidad del material, se observó que los materiales sintetizados a 1 h 1% de semilla presentaban cristalinidades inferiores, por lo que se concluyó que un porcentaje de semilla de 5% era el óptimo para obtener la cristalinidad del 100% en este material. Existen reportes de la utilización de semillas MOR en el gel de síntesis para el crecimiento de cristales de MOR, Jain, R., & Rimer discutieron varios detalles de la síntesis de estos materiales utilizando semillas como facilitadores para el crecimiento inmediato del cristal con un porcentaje de (2-13%) en peso, se

obtuvieron zeolitas con cristalinidades del 100% y esto se atribuyó a que estas especies facilitan la nucleación a una estructura idéntica [5].

Utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4) se calculó el tamaño de cristalito, la cual está directamente relacionada con el ancho del pico característico que se utiliza para el cálculo, y este a su vez está relacionado con la intensidad. Se obtuvieron tamaños promedio de 119.03, 114.79 y 118.77 nm para las zeolitas MOR 6 h 5% SEM, MOR 3 h 5% SEM y MOR 1 h 5% SEM (MOR) respectivamente, esta información se observa en la Tabla 7. Se observa que los tamaños de cristalito son muy similares en los diferentes tiempos de cristalización y hay una tendencia muy pequeña a aumentar o disminuir según el tiempo de cristalización, esto podría deberse a que la temperatura se mantuvo constante y esto evitó la aglomeración de los cristales o a pequeñas variaciones en los parámetros de síntesis como la alcalinidad del gel de síntesis, tiempo de maduración y cristalización [5]. Las diferencias observadas y la falta de tendencia pueden ser debido a diferencias en la composición del gel o a la falta de control en las variables del proceso, ya que la relación Si/Al **varia** de 8.08 a 10 [20].

*Tabla 7. Cristalinidad relativa y Tamaño de cristalito.*

<b>Muestra</b>	<b>Cristalinidad relativa</b>	<b>Tamaño de cristalito[nm]</b>
a) MOR 1 h 5% SEM	100%	118.77
b) MOR 3 h 5% SEM	100%	114.79
c) MOR 6 h 5% SEM	100%	119.01

### 9.1.2 Microscopía electrónica de barrido Zeolita MOR

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió conocer la distribución de tamaño de partícula (empleando el software libre ImageJ®) y la morfología de las zeolitas sintetizadas, y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitió estimar su relación molar Si/Al.

En las micrografías de la Figuras 20 ,21, 22 se observa la zeolita MOR sintetizada bajo diferentes condiciones de temperatura de 180 °C, y tiempos de cristalización de 6, 3, 1 h respectivamente. Las zeolitas sintetizadas presentan la morfología característica del material conocida como “hojuela de maíz” o “placa ovalada” [19], diferentes reportes concluyen que las condiciones de la síntesis pueden llevar a diferentes morfologías [19][20]. Las zeolitas sintetizadas mostraron un tamaño de diámetro partícula promedio por debajo de 165 nm, dato obtenido con ayuda del software ImageJ® y OriginPro 9.0, en la Figura 23 se observa el gráfico de distribución de tamaño de partícula.

El tiempo de síntesis y la cantidad de semilla (5%) no afectó la morfología del material, ni el tamaño de partícula de éste, esto podría deberse a que la temperatura se mantuvo constante y evitó la formación de aglomerados. La relación Si/Al del material fue calculada utilizando los resultados obtenidos mediante la técnica de EDX. En la Tabla 8 se puede observar la relación Si/Al de los materiales, los cuales no presentan una variación significativa entre ellos. Esta relación Si/Al se encuentra en un rango que ha sido reportado previamente por Liu, Junlong *et.al.* quienes

usaron relaciones con rangos entre 6.4 y 9.6 obteniendo cristalinidades de 91% y 100% respectivamente [13].

Las zeolitas sintetizadas con diferentes tiempos de síntesis presentaron características similares, por lo cual se eligió la zeolita MOR 1 h 5% SEM (MOR) como un material óptimo para las siguientes etapas del proyecto, ya que el tiempo de síntesis de esta fue de 1 hora, logrando además de una alta cristalinidad, una morfología definida y un tamaño de partícula relativamente uniforme haciendo así la síntesis más eficiente y logrando un menor gasto energético en la síntesis del material.

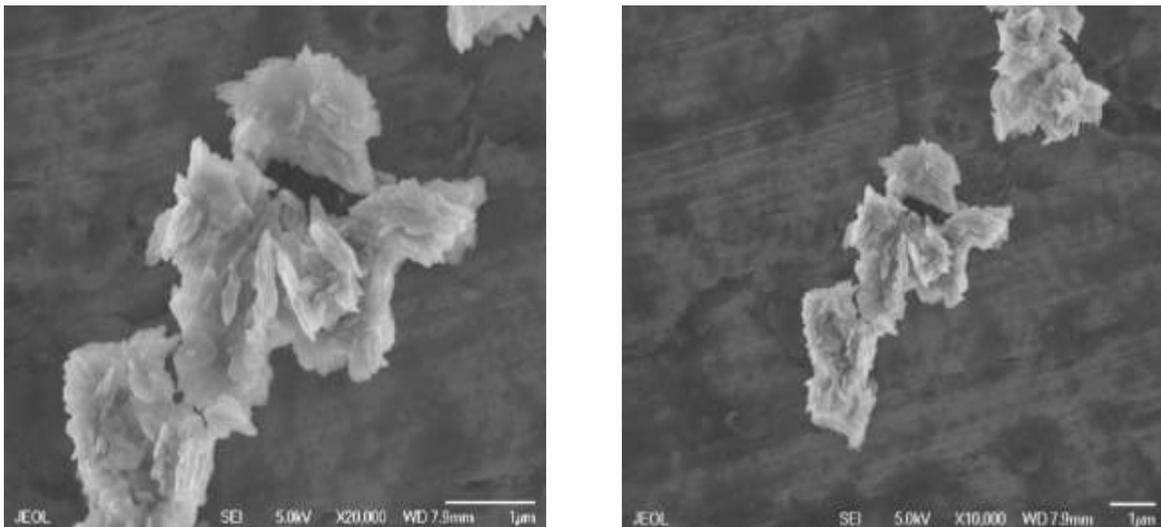


Figura 20. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones: T=180 °C, t= 6 horas, MOR 6 h 5% SEM.

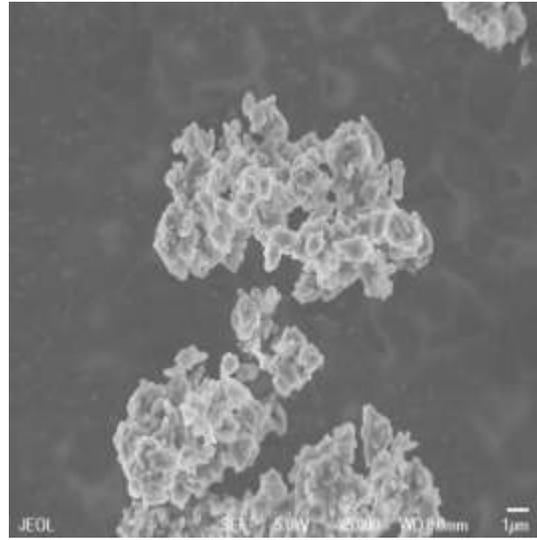
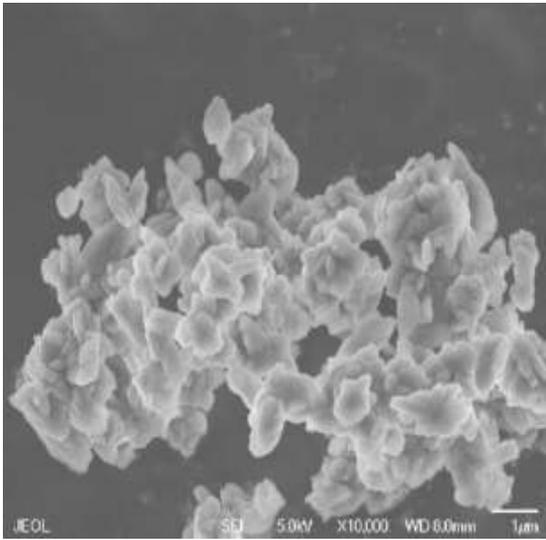


Figura 21. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones:  $T=180$  °C,  $t= 3$  horas, MOR 3 h 5% SEM.

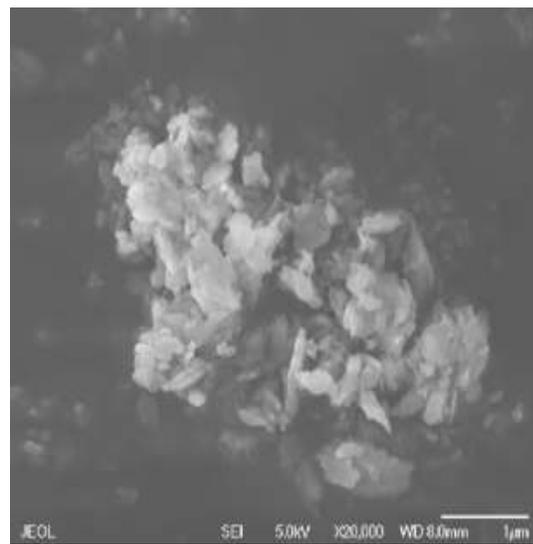
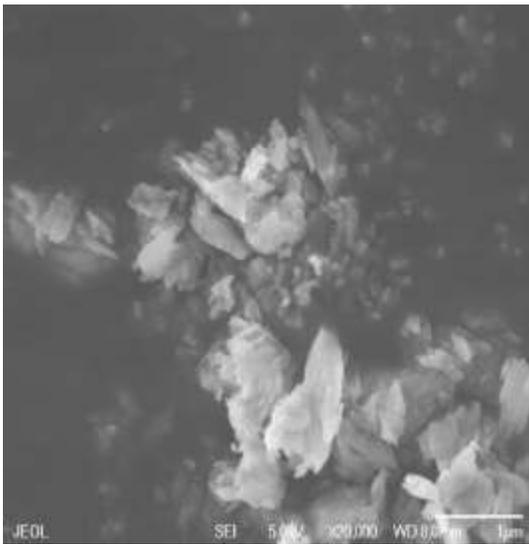


Figura 22. Imágenes de SEM de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones:  $T=180$  °C,  $t= 1$  hora MOR 1 h 5% SEM.

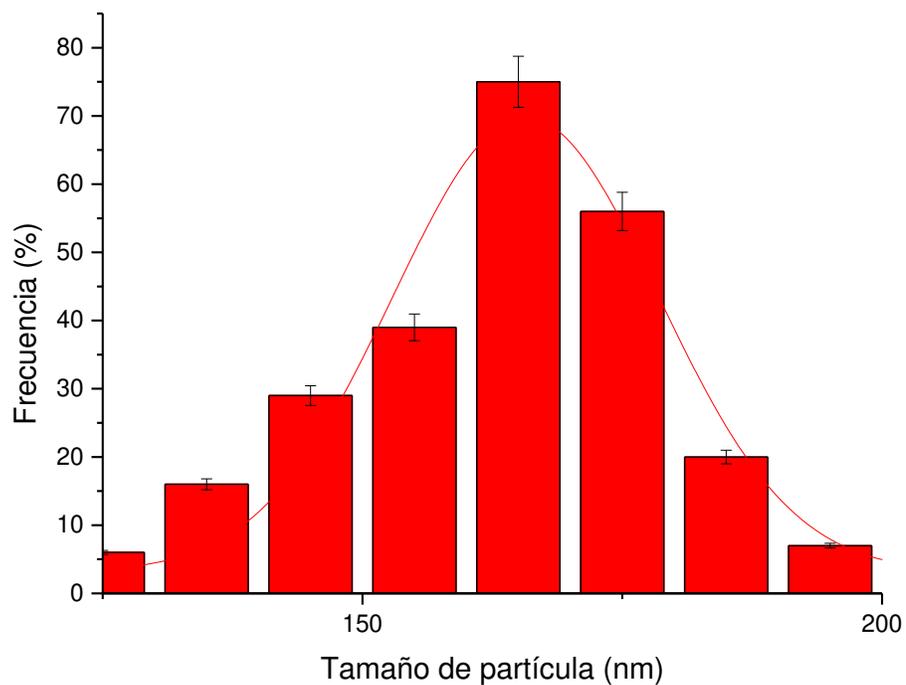


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de la zeolita en polvo.

Tabla 8. Relación en peso Si/Al de los materiales.

<b>Muestra</b>	<b>Relación Si/Al</b>
<b>MOR 6H 5% SEM</b>	8.90
<b>MOR 3H 5% SEM</b>	8.93
<b>MOR 1H 5% SEM</b>	7.78

### 9.1.2 Fisisorción de nitrógeno zeolita MOR

En la Figura 24 se observan las isotermas de adsorción para la zeolita MOR sintetizadas bajo las condiciones de temperatura de cristalización de 180°C y tiempos de cristalización de 6,3 y 1 hora. La MOR 6h 5% SEM, MOR 3h 5%, MOR 1h 5% SEM presentan una isoterma tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos. La forma y orientación de la histéresis tipo H4, sugiere la presencia de poros en forma de rendijas o microporos/mesoporos desordenados. Sin embargo, a pesar de ser un material mesoporoso tiene una gran proporción de microporos en su estructura, esto se evidencia en la distribución de tamaño de poro.

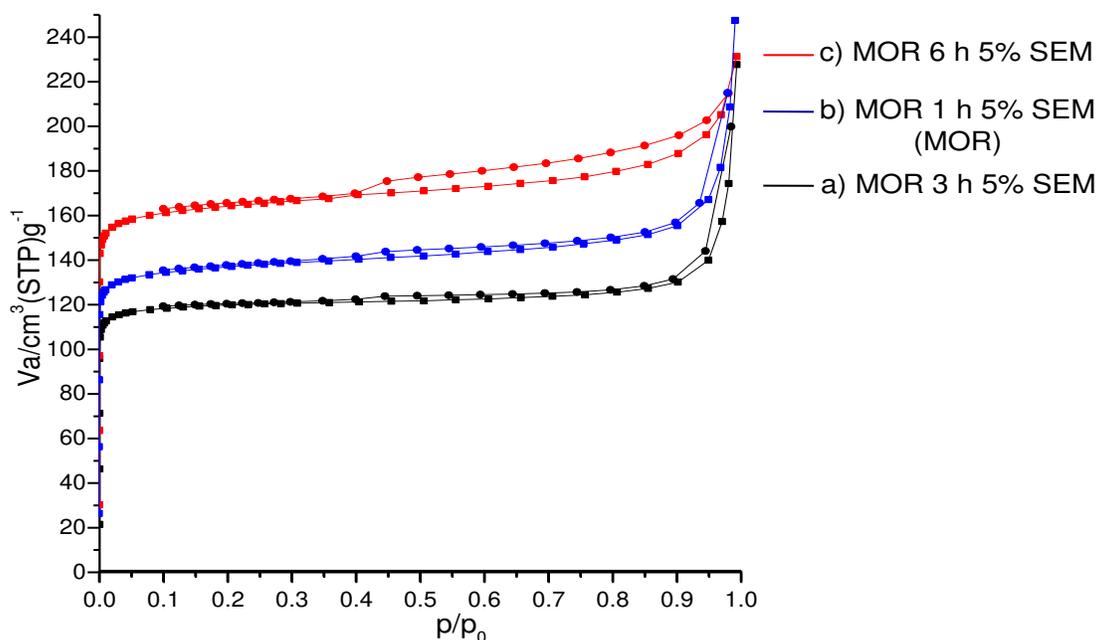


Figura 24. Isotherma de adsorción-desorción de zeolita MOR sintetizada en condiciones  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Porcentaje de semillas y tiempo de cristalización, a) 3 h 5%, b) 1 h 5%, c) 6 h 5%.

La muestra MOR 6 h 5% SEM presenta un diámetro promedio de poro de 3.38 nm, lo cual coincide con lo observada por el método NLFDT [48]. La distribución del tamaño de poro mediante NLFDT para este material se observa en la Figura 25, en donde se observa el área microporosa característica de estos materiales y tamaños de poros mayores a 2 nm que se atribuyen a la formación de un área mesoporosa.

La muestra MOR 3 h 5% SEM presenta un diámetro promedio de poro de 3.34 nm, lo cual coincide con lo observada por el método NLFDT. La distribución del tamaño de poro mediante NLFDT para este material se observa en la Figura 26, en donde se observa el área microporosa característica de estos materiales y tamaños de poros mayores a 2 nm que se atribuyen a la formación de un área mesoporosa.

La muestra MOR 1 h 5% SEM presenta un diámetro promedio de poro de 2.61 nm, lo cual coincide con lo observada por el método NLFDT. La distribución del tamaño de poro mediante NLFDT para este material se observa en la Figura 27, en donde se observa el área microporosa característica de estos materiales y tamaños de poros mayores a 2 nm que se atribuyen a la formación de un área mesoporosa.

Las características de micro-mesoporosidad presentes en los materiales se han reportado anteriormente para otros materiales sintetizados vía microondas, Xia, Siqui *et al.* [21], reportó resultados similares para la zeolita tipo EMT, concluyendo

que la jerarquía de poros presente en los materiales sintetizados vía microondas se atribuía a el calentamiento de MW, el calentamiento por MW, al ser un calentamiento más uniforme, promueve zeolitas con tamaños de cristalitas pequeños, ya que evita la aglomeración de los cristales, lo cual favorece a la estructura mesoporosa intercrystalina en el material. Como se observa en la Figura 25, 26 y 27 la mayor parte de los poros presente en los materiales son mesoporos con tamaños promedios de poro mayores a 2 nm (20 Å). En la Tabla 9 se presenta un resumen de las propiedades texturales de los materiales.

*Tabla 9.* Propiedades texturales de las zeolitas MOR sintetizadas, a) 3 h 5 % SEM, b) 1 h 5% SEM, c) 3 h 1% SEM.

<b>Muestra</b>	<b>MOR 6 h 5% SEM</b>	<b>MOR 1 h 5% SEM (MOR)</b>	<b>MOR 3 h 1% SEM</b>
<b>S<sub>BET</sub> [m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>]</b>	392	372	388
<b>D<sub>poro</sub> [Å]</b>	33.8	33.4	26.1
<b>V<sub>poro</sub> [cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>]</b>	0.1524	0.1458	0.080

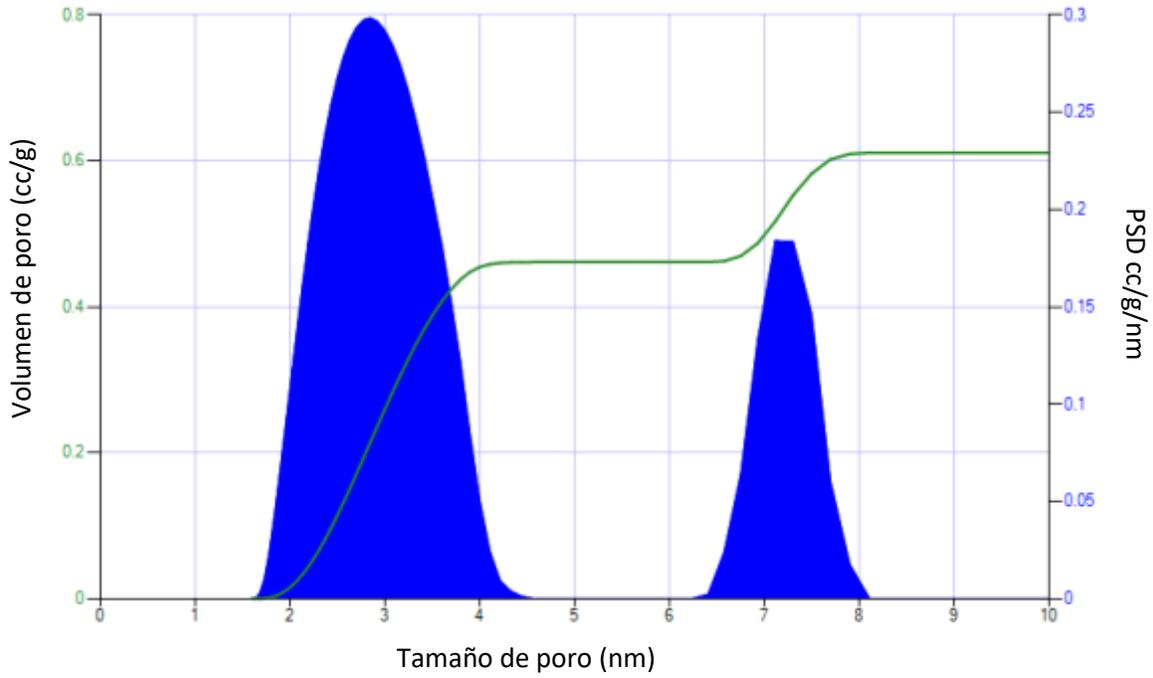


Figura 25. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 6 h 5% SEM.

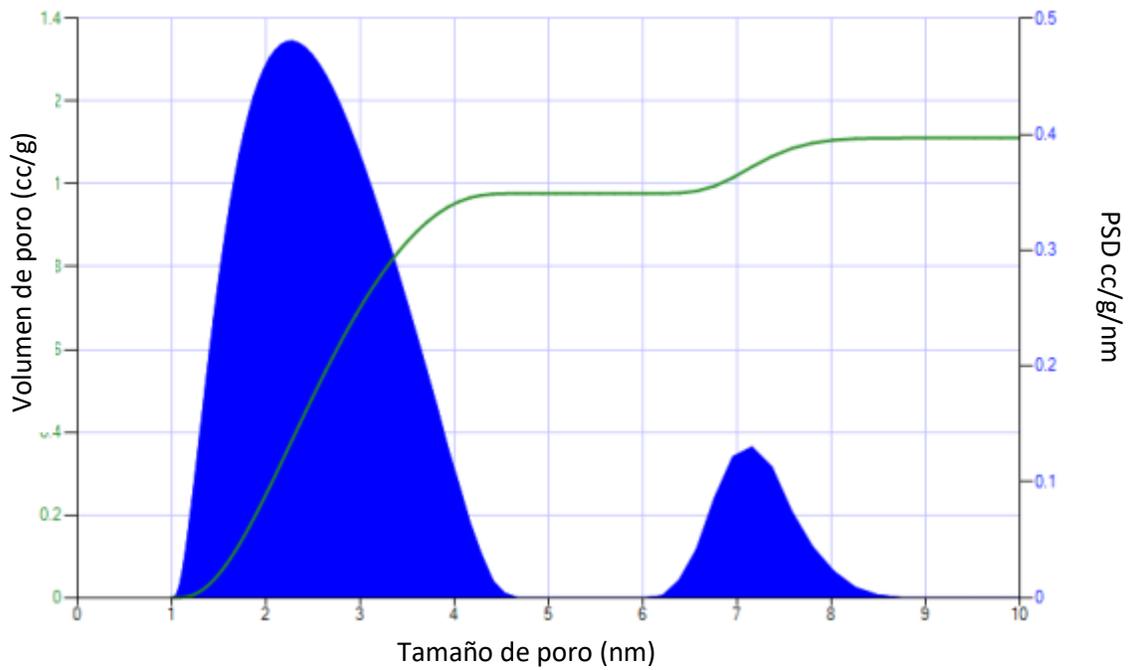


Figura 26. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 3 h 5% SEM.

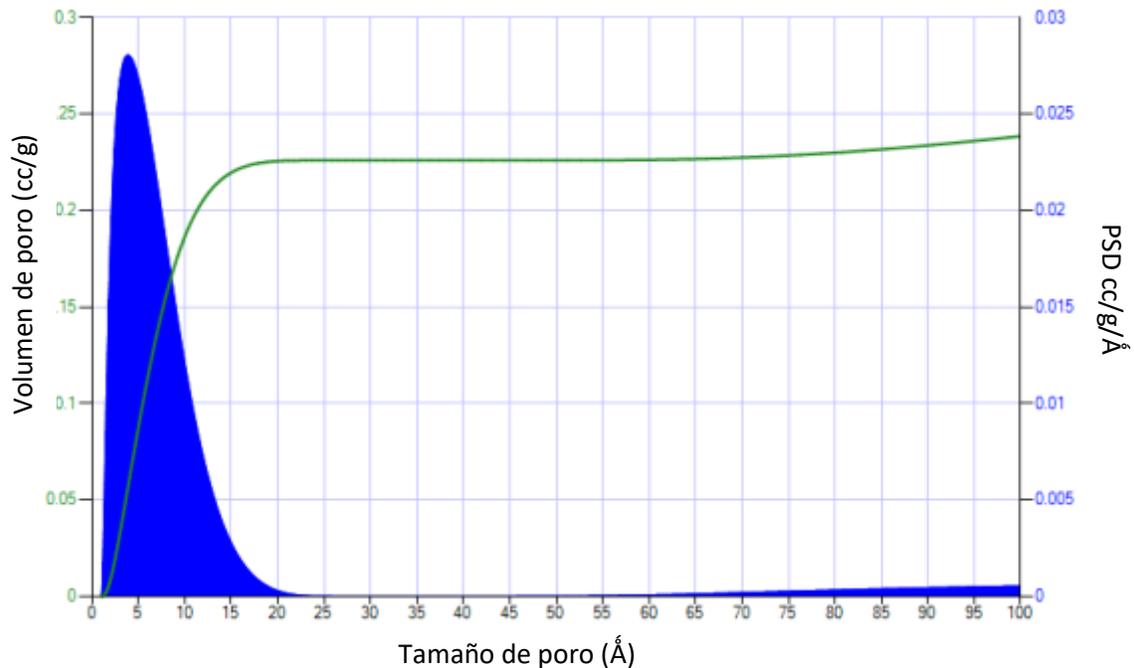


Figura 27. Distribución de tamaño de poro de la zeolita MOR 1 h 5% SEM.

[¿se eligió esta muestra para los siguientes experimentos por el menor gasto energético durante la síntesis? De acuerdo con estos resultados, aparentemente al aumentar el tiempo de síntesis aumenta la cantidad de mesoporos]

### 9.1.3 Análisis termogravimétricos zeolita MOR

Los análisis termogravimétricos a la zeolita MOR 1 h 5% SEM, la cual se nombró MOR a partir de esta sección, sintetizada a una temperatura de 180 °C con un tiempo de síntesis de 1 h y un porcentaje de semilla del 5%, mostró una pérdida de peso a temperaturas menores a 200 °C las cuales son atribuidas a pérdidas de agua intrínseca en el material, lo cual coincide con lo reportado por Luo, Xiao Lin *et al.*,[51] en donde se explica que está pérdida corresponde a la pérdida de agua adsorbida por el material. El material sintetizado es térmicamente estable por encima de esta temperatura ya que no presenta eventos de pérdida de masa, por

lo cual se puede calcinar a temperaturas superiores a 400 °C sin presentar pérdidas de peso, es importante conocer la estabilidad térmica del material ya que en otras técnicas de caracterización como lo es fisorción de nitrógeno se requiere un tratamiento previo del material bajo condiciones de temperaturas altas, así como también en el tratamiento de acidez que se le da a la zeolita MOR. En la Figura 29 se observa el termograma de la zeolita MOR, el cual presenta la derivada de la pérdida de peso.

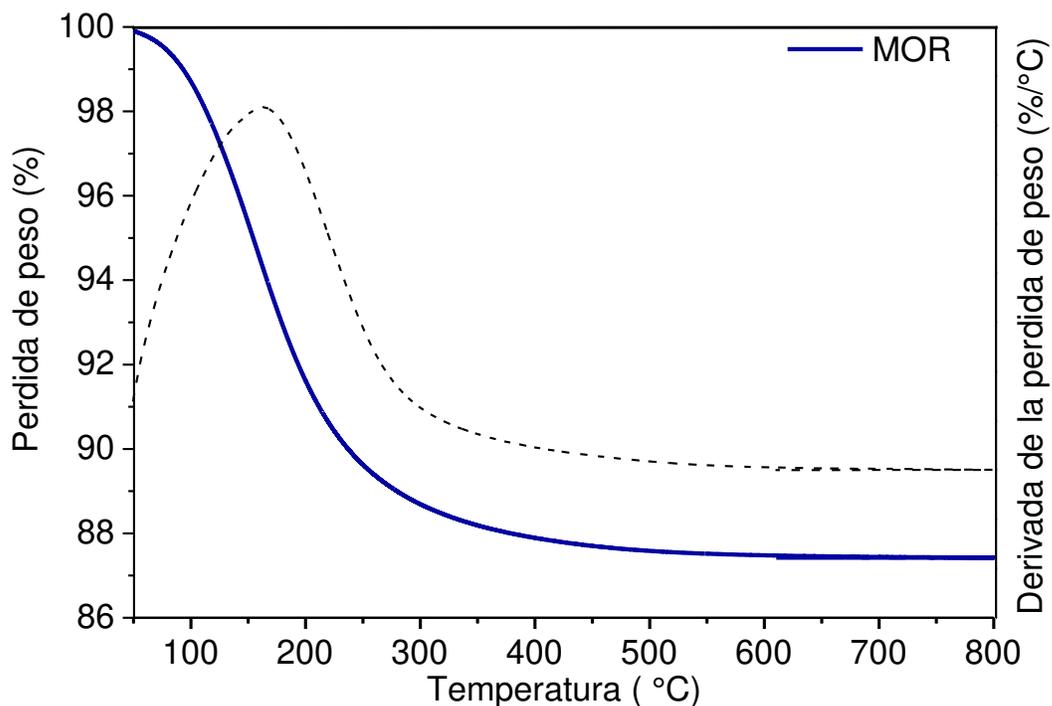


Figura 28. Termogramas zeolita MOR sintetizada bajo las condiciones  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relación  $\text{Si/Al}=10.60$  y tiempo de cristalización 1 hora.

## 9.2 Caracterización zeolita con tratamiento de acidez HMOR

### 9.2.1 Difracción de rayos X zeolita HMOR

Para obtener mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted en la zeolita se realizó un postratamiento ácido en el material con mejores características (MOR 1 h 5% SEM), el tratamiento se describe en la sección 7.2. Mediante difracción de rayos-X, observamos que después del tratamiento se conserva la fase cristalina de la zeolita MOR, apareciendo los picos característicos del material y con ausencia de picos correspondientes a otras fases.

La zeolita a la cual se le aplicó el tratamiento de acidez muestra la fase esperada del material mostrando los picos característicos en los ángulos  $9.8^\circ$ ,  $22.3^\circ$ ,  $25.7^\circ$  y  $26.3^\circ$  correspondientes a los planos (200), (150), (202), (350) respectivamente, los patrones coinciden con la tarjeta JCPDS 43-0171 para la zeolita MOR [49]. En la Figura 29 se puede observar una comparación entre la zeolita MOR (MOR 1H 5% SEM) y la zeolita HMOR. Se calculó el porcentaje de cristalinidad de los materiales con ayuda de OriginPro 9.0, se obtuvieron cristalinidades relativas del 100%. El tamaño de cristalito también fue calculado dando un tamaño de 117.19 nm.

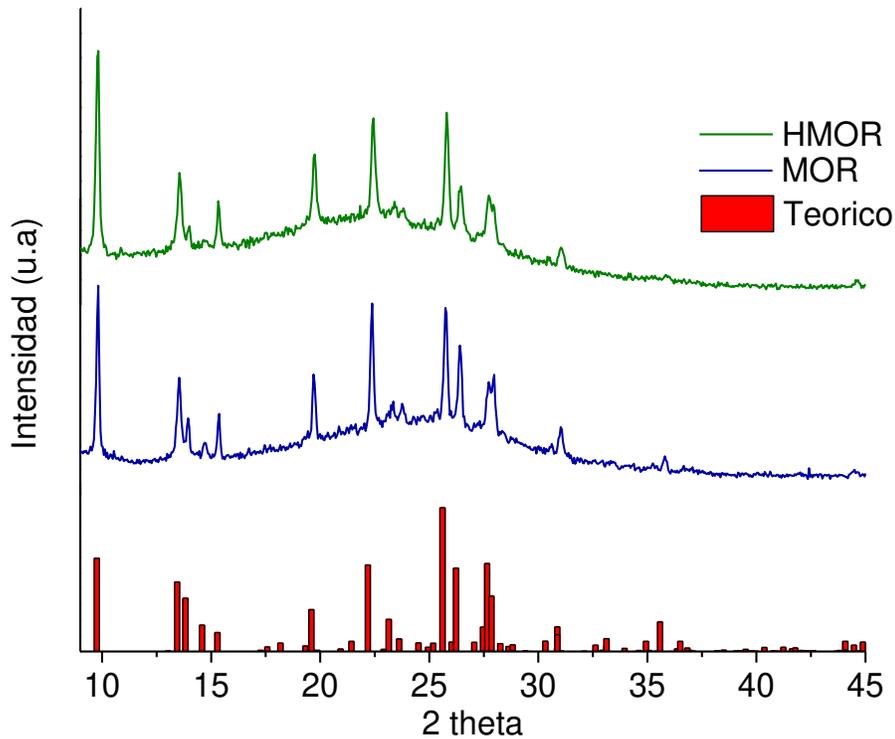


Figura 29. Difractogramas de las zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones:  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relación  $\text{Si/Al}=10.60$  y tiempo de cristalización 1 hora, HMOR después del tratamiento ácido.

### 9.2.2 Microscopía electrónica de barrido zeolita HMOR

En la micrografía de la Figura 30 se observa la zeolita MOR 1 h 5% SEM después del tratamiento de acidez (HMOR) al que fue sometida la zeolita MOR. Se puede observar que el postratamiento de acidez no modificó la morfología característica del material conocida como “hojuela de maíz” o “placa ovalada” [19], diferentes reportes concluyen que las condiciones de la síntesis pueden llevar a diferentes morfologías [19][20]. La zeolita con el postratamiento mostró un tamaño

de diámetro partícula promedio de 157 nm, en la Figura 31 se muestra la gráfica de distribución de tamaño de partícula. La relación Si/Al del material fue calculada utilizando los resultados obtenidos mediante el análisis de EDX, el material **presentó** una relación Si/Al 10.60 nm. El tipo de morfología obtenido es reportado en el trabajo de Xue, Huifu *et al.*, en donde se realizó un tratamiento de acidez bajo las mismas condiciones de **síntesis**.

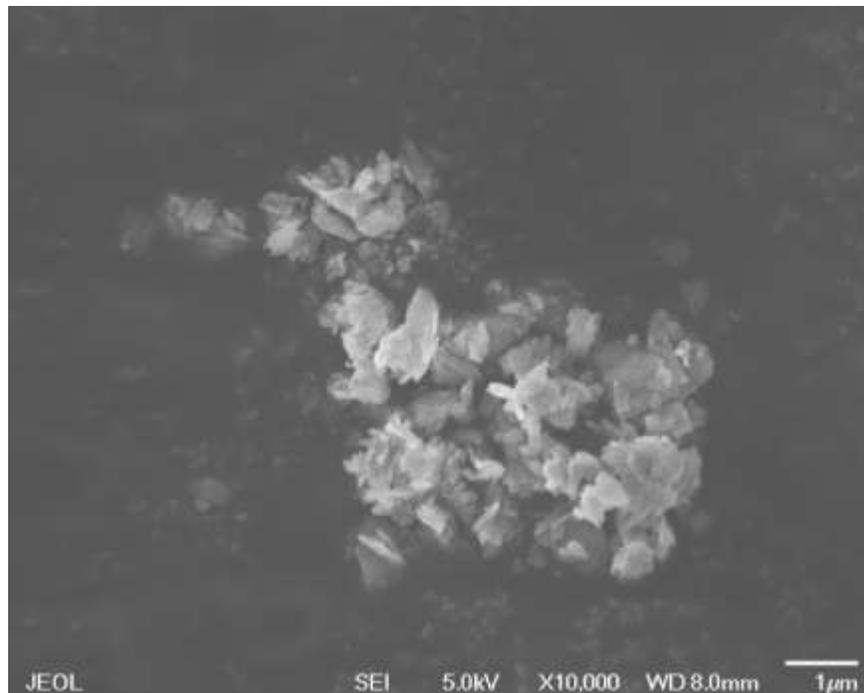


Figura 30. Imágenes de SEM de las zeolitas HMOR sintetizada bajo condiciones:  
T=180 °C, t=1 h, con postratamiento de acidez.

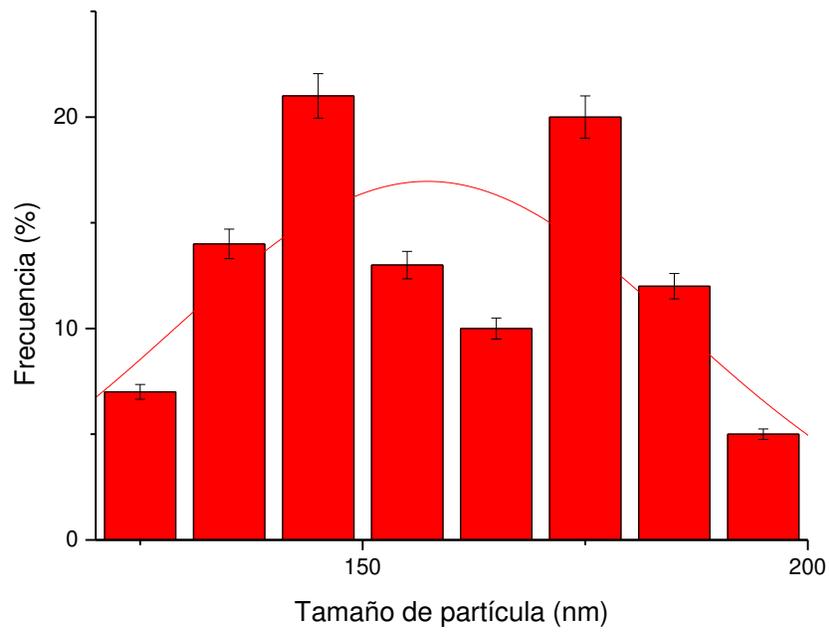


Figura 31. Distribución de tamaño de partícula zeolita HMOR.

### 9.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) zeolita HMOR

Los resultados de XPS para la zeolita HMOR fueron comparados con la zeolita MOR con el fin de comprobar la eficacia del tratamiento de acidez aplicado al material. Se obtuvo la composición en la superficie del material, las concentraciones atómicas y su configuración electrónica. En la Figura 32 se observa el espectro de estos materiales. Los espectros muestran los elementos esperados, en la muestra MOR se presenta carbono (C), oxígeno (O), sodio (Na), aluminio (Al) y silicio (Si), en la muestra HMOR los elementos presentes fueron C, N, O, Al y Si.

Para conocer la composición de las muestras se evaluaron las energías de enlace de cada pico. Las energías de enlace del fotoelectrón se referenciaron con la energía de enlace del carbono (C 1s =284.4 eV) [45]. Las energías de enlaces presentes en la muestra MOR comparadas con la literatura permitieron conocer los elementos presentes en el material, a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) Na 1s=1071.11 eV, d) O 1s= 531 eV. En la Tabla 10 se observan las energías de enlaces de literatura, comparadas con las obtenidas en los experimentos. Para la muestra HMOR las energías de enlace obtenidas en el espectro fueron a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) N 1s= 400 eV, d) O 1s= 531 eV, e) C 1s = 284.81 eV, las cuales se evaluaron con las proporcionadas con la literatura. En las Figuras 33 y 34 se observan las deconvoluciones de los materiales.

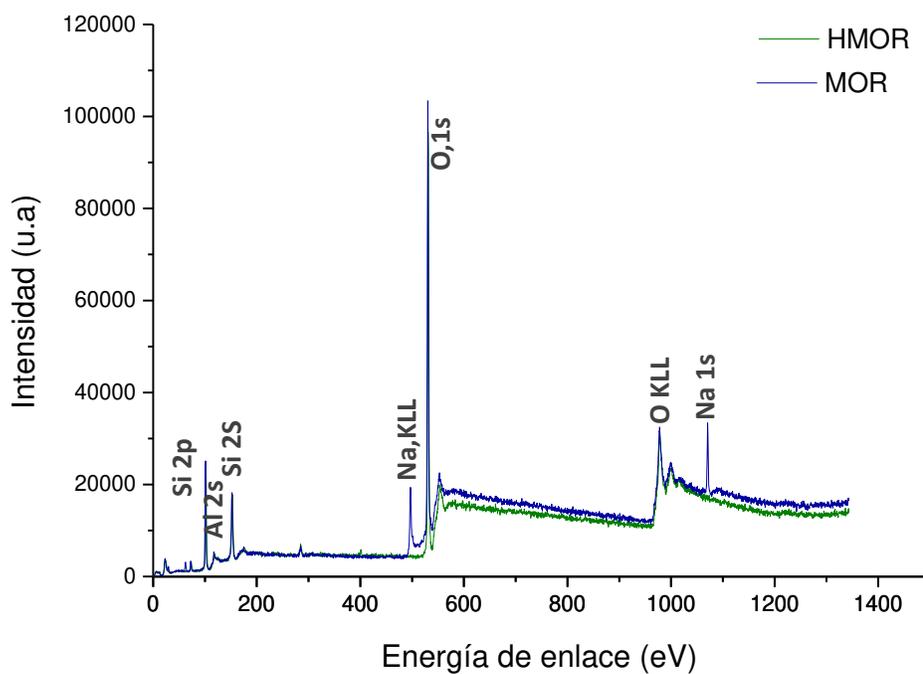


Figura 32. Espectro zeolitas MOR sintetizada bajo condiciones:  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=1\text{ hora}$ ;  
HMOR después del tratamiento de acidez.

La concentración de los elementos presentes en la muestra se observa en la Tabla 11. Al comparar los resultados de ambas muestras se observa la presencia de sodio en la muestra MOR mientras que en la muestra HMOR no hay presencia de este elemento, lo cual atribuimos a que los intercambios iónicos realizados en el material lograron su función y se obtuvo un material protonado.

Tabla 10. Energías de enlace experimentales y teóricas de los elementos presentes en las muestras MOR y HMOR [45].

<b>Muestra/elemento</b>	<b>Energía de enlace (eV)</b>	
	<b>Experimental</b>	<b>Teórica</b>
<b>Na 1s</b>	1071	1072
<b>N</b>	400	400
<b>O 1s</b>	531	531
<b>Al 2p</b>	72.79	73
<b>Si 2p</b>	101.45	101.75

Tabla 11. Composición en %peso de las muestras MOR y HMOR.

<b>Muestra/elemento</b>	<b>Na</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>
<b>MOR</b>	6.61	0.12	64.19	2.84	22.67
<b>HMOR</b>	0.03	1.39	1.39	3.12	25.24

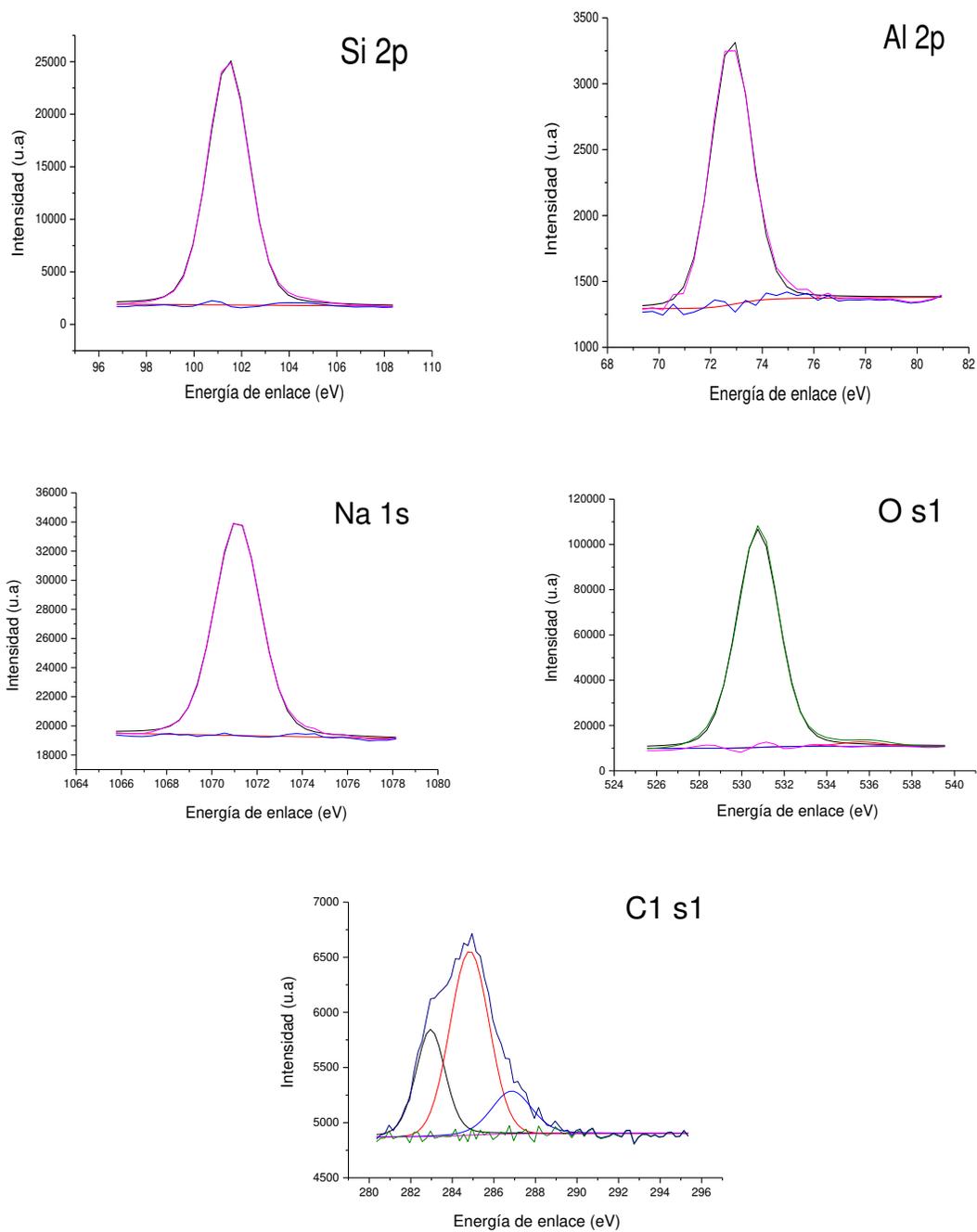


Figura 33. Energía de enlace de los diferentes elementos presentes en la muestra MOR,  
a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) Na 1s=1071.11 eV, d) O 1s= 531 eV, e) C 1s =  
284.81 eV.

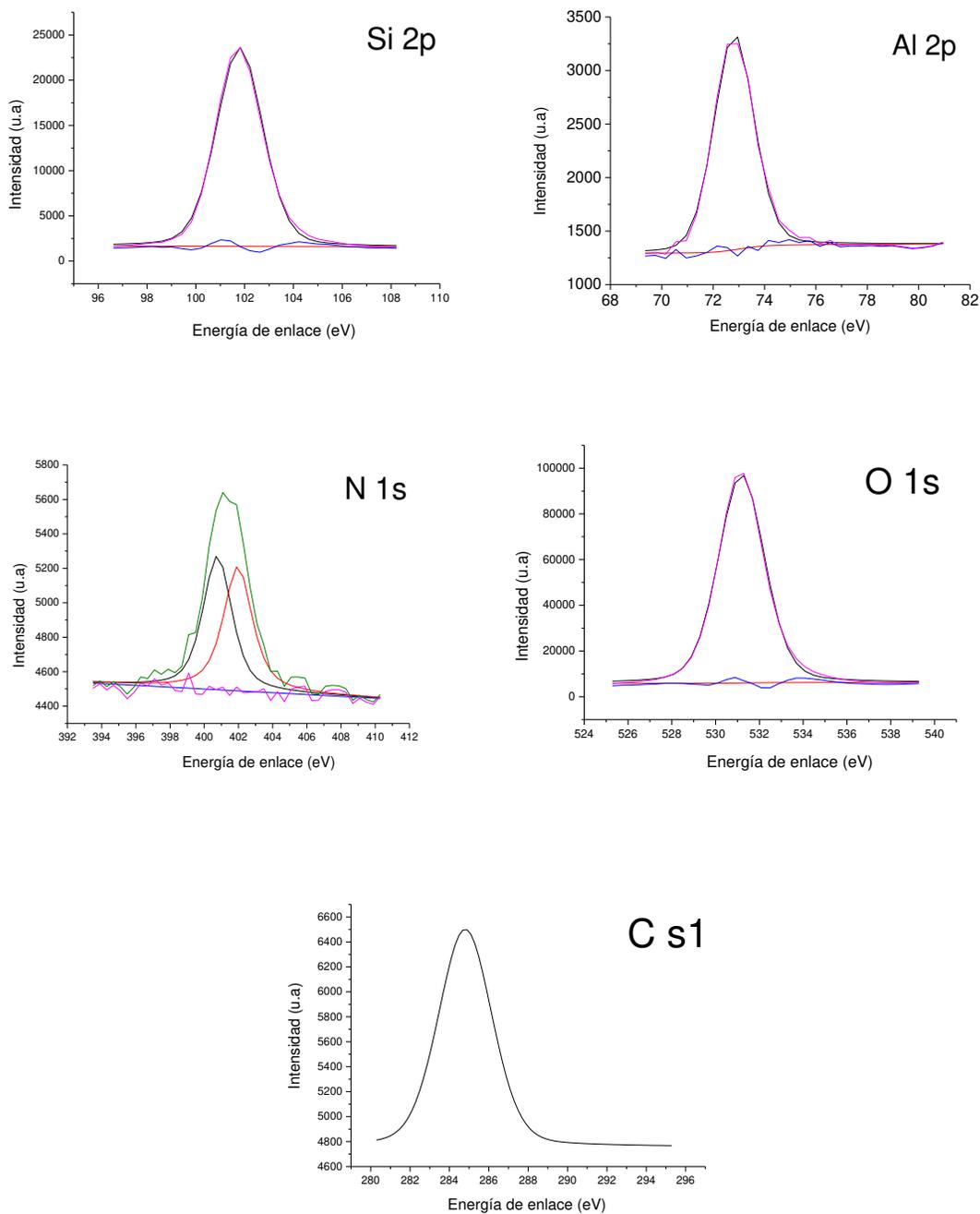


Figura 34. Energía de enlace de los diferentes elementos presentes en la muestra MOR, a) Si 2p= 101.45 eV, Al 2p=72.79 eV, c) N 1s=400 eV, d) O 1s= 531 eV, e) C 1s = 284.81 eV.

#### 9.2.4 Análisis termogravimétricos zeolita HMOR

Los resultados de la técnica para la zeolita HMOR mostraron una pérdida de masa por debajo de los 200 °C la cual se atribuían a la pérdida de agua en el material. Esto se relaciona con lo reportado por Luo, Xiao Lin *et al.* [51] en donde se explica que está pérdida corresponde a la pérdida de agua adsorbida por el material. Se presentó otro evento a los 560 °C el cual se atribuye a la pérdida de iones amonio anclados en la superficie del material. Se recomienda trabajar a una temperatura de calcinación menor a los 560 °C. La formación de las fibras que se llevará a cabo en la siguiente etapa del proyecto utilizará alúmina amorfa como soporte para la formación de los materiales por lo cual se recomienda trabajar a temperaturas inferiores a 500 °C para evitar la formación de otra fase en el material. Se conoce por literatura que la temperatura de calcinación del polímero PVP, el cual será utilizado como polímero conductor para la formación de las fibras, es a los 500 °C, por lo cual trabajar a una temperatura menor no logra eliminar el polímero [27]. En la Figura 35 se observa los termogramas de estos materiales.

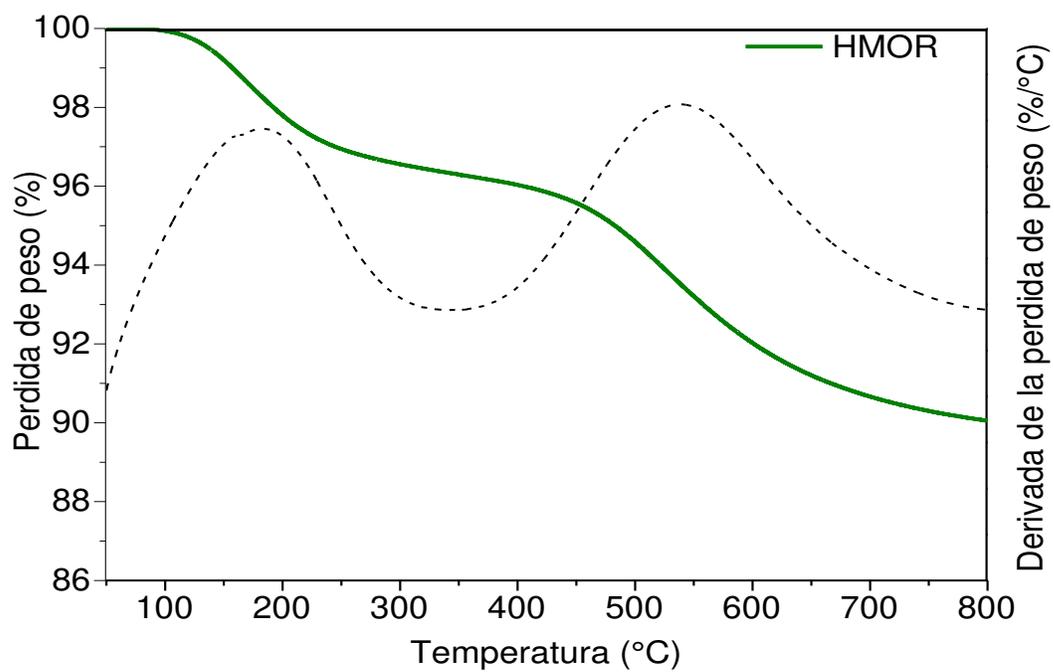


Figura 35. Termograma de la zeolita HMOR sintetizadas bajo las siguientes condiciones

T=180 °C, relación Si/Al=10.60 y tiempo de cristalización de 1 h.

### 9.3 Híbridos de zeolita/alúmina

#### 9.3.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 36 se presentan una comparación de los materiales sintetizados, la zeolita MOR, HMOR, las fibras de zeolita/ASB MOR/ASB y HMOR/ASB, fibras de ASB pura y fibras de ASB/surfactante. Todos los materiales caracterizados pasaron por un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 500 °C.

El ASB es un compuesto que contiene aluminio 3<sup>+</sup> con un anión orgánico. Al calcinarse este material a 500°C se obtiene la fase amorfa de la alúmina, la cual se observa en el difractograma. Las muestras ASB pura y fibras de ASB/surfactante son fibras con una estructura amorfa.

En la sección 8.1 y 8.2 se presentaron las zeolitas sintetizadas en polvo, las cuales mostraron la fase característica del material. La zeolita MOR y HMOR en polvo sintetizadas utilizando semillas y asistidas por microondas muestran la fase esperada del material mostrando los picos característicos en los ángulos 9.8°, 22.3°, 25.7° y 26.3° correspondientes a los planos (200), (150), (202), (350) respectivamente, los patrones coinciden con la tarjeta JCPDS 43–0171 para la zeolita MOR [49].

Las zeolitas sintetizadas en polvo y la alúmina fueron utilizadas para formar los híbridos de zeolita /ASB, en el difractograma se puede observar que las fibras

presentan la fase característica de la zeolita MOR y la parte amorfa de la ASB. Estos materiales presentaron los picos característicos de la zeolita MOR en los ángulos  $9.8^\circ$ ,  $22.3^\circ$ ,  $25.7^\circ$  y  $26.3^\circ$  correspondientes a los planos (200), (150), (202), (350) respectivamente, los patrones coinciden con la tarjeta JCPDS 43–0171 para la zeolita MOR [49]. Se **calculó** el tamaño de cristalito de la fibra HMOR con ayuda de la ecuación de Scherrer el cual es de 110.30 nm.

Los patrones muestran la fase característica de la zeolita MOR sin presencia de fases de otros materiales, solo el efecto del ASB amorfo. Al mismo tiempo, no se observan cambios estructurales después de que las partículas se formaron en forma fibrosa.

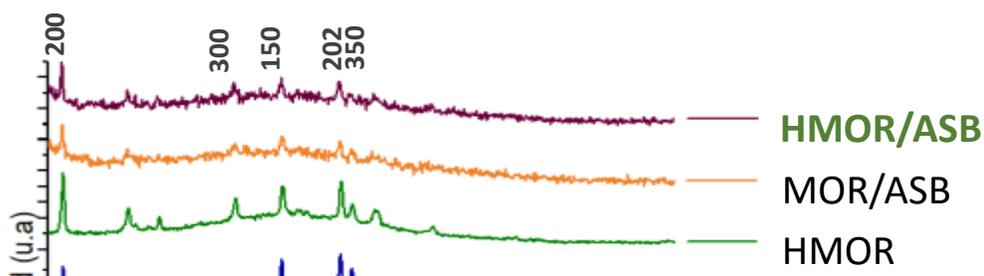


Figura 36. Comparación de los materiales sintetizados , zeolita MOR, HMOR, fibras de zeolita/ASB, MOR/ASB, fibras de ASB, fibras ASB/surfactante.

### **9.3.2 Microscopía electrónica de barrido**

Las zeolitas MOR/ASB y HMOR/ASB fueron electrohiladas con diferentes relaciones molares bajo las condiciones de electrohilado de flujo de 0.8 mL/h, voltaje de 18 kV y distancia entre aguja y colector de 12 cm. La preparación de la suspensión a hilar para el material (MOR) presentó mayor dificultad para dispersar las partículas en la suspensión por lo cual se decidió preparar una suspensión con la zeolita ya tratada bajo un postratamiento de acidez (HMOR), la cual mostró una dispersión más rápida y la suspensión fue más estable a comparación de la suspensión anterior, lo cual atribuimos a que el tamaño de partícula de la zeolita NaMOR es mayor al de la zeolita después del tratamiento ácido (HMOR).

Se sintetizaron fibras con diferentes relaciones molares de zeolita/ASB (1.18:1, 1:1, 2:1), con las cuales se logró la obtención de las fibras, las fibras formadas con las relaciones (1.18:1, 1:1) mostraban rupturas y aglomeraciones de partículas de zeolita, lo que se atribuyó al exceso de este material. La relación peso 1:2 zeolita/ASB se consideró como la óptima para la síntesis de este material.

En la Figura 37 se puede observar las micrografías de los materiales sintetizados con una relación 1.18:1, 1:1 MOR/ASB, se observan fibras con rupturas y exceso de material caracterizado por partículas aglomeradas de gran tamaño presentes en las fibras. La presencia de ruptura en las fibras puede deberse a tres factores, 1) que la presencia de partículas de mayor tamaño afecten la continuidad de las fibras y su estructura uniforme, 2) al llevarse a cabo la calcinación el polímero que encapsula la fibra se elimina del material y su eliminación puede introducir discontinuidades a lo largo de la longitud de la fibra, 3) la distancia entre el colector y la jeringa es demasiado corta, la fibra no tiene tiempo suficiente para solidificarse antes de llegar al colector [27].

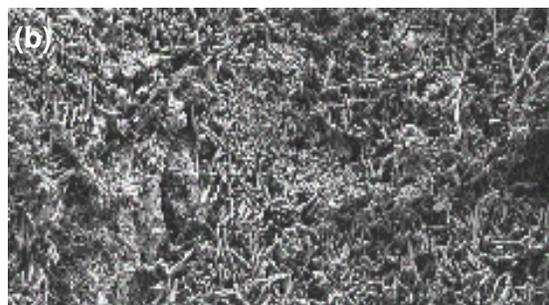
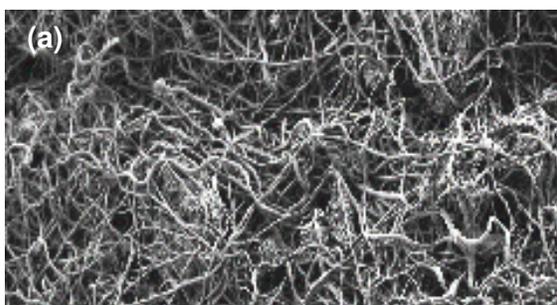


Figura 37. Imágenes de SEM de las fibras sintetizadas. (a) Híbridos de MOR/ASB relación 1.18:1; (b) Híbridos de MOR/ASB relación 1:1;

Las fibras de zeolita MOR/ASB con una relación 1:2 son observadas en la Figura 38, en donde se aprecia la formación del material sin rupturas y con tamaños de diámetro promedio de 160 nm el cual se obtuvo con ayuda del software libre ImageJ®. Las fibras sintetizadas con esta relación molar no presentan rupturas y los tamaños son más uniformes.

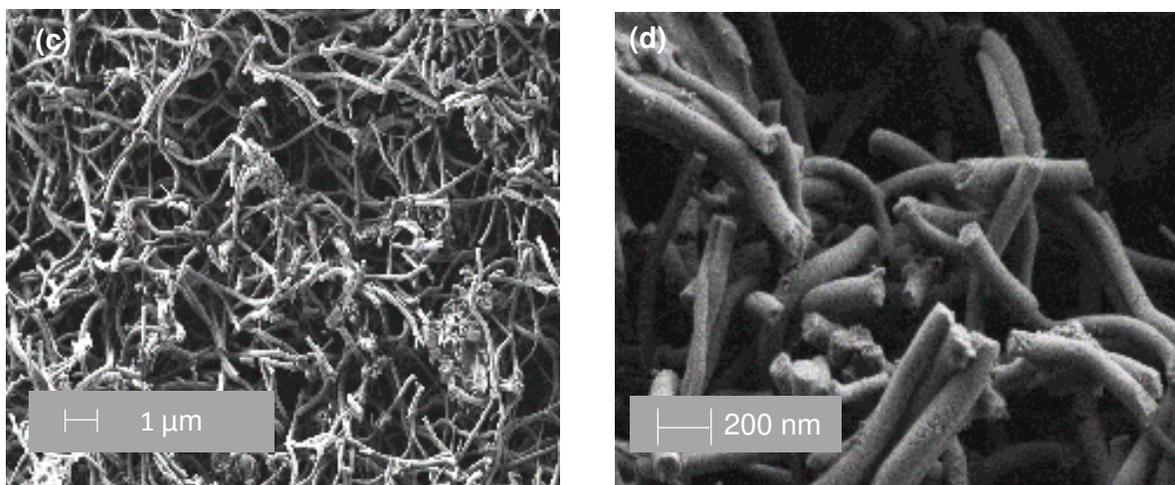


Figura 38. Imágenes de SEM (c y d) Híbridos de MOR/ASB relación 1:2.

En la figura 39 se observan las fibras sintetizadas con una relación 1:2 HMOR/ASB, estos materiales exhiben fibras sin rupturas con un tamaño de diámetro uniforme. La relación molar 1:2 HMOR/ASB se eligió como la que presenta mejores características en suspensión y en fibras. El tamaño de diámetro promedio del material es de 160 nm. La distribución del tamaño de diámetro promedio de este material se observa en la Figura 40. En la Figura 41 se observa la variación del tamaño de las fibras HMOR/ASB considerando solo una muestra de ellas. Las partículas de zeolita que forman las fibras están orientadas aleatoriamente.

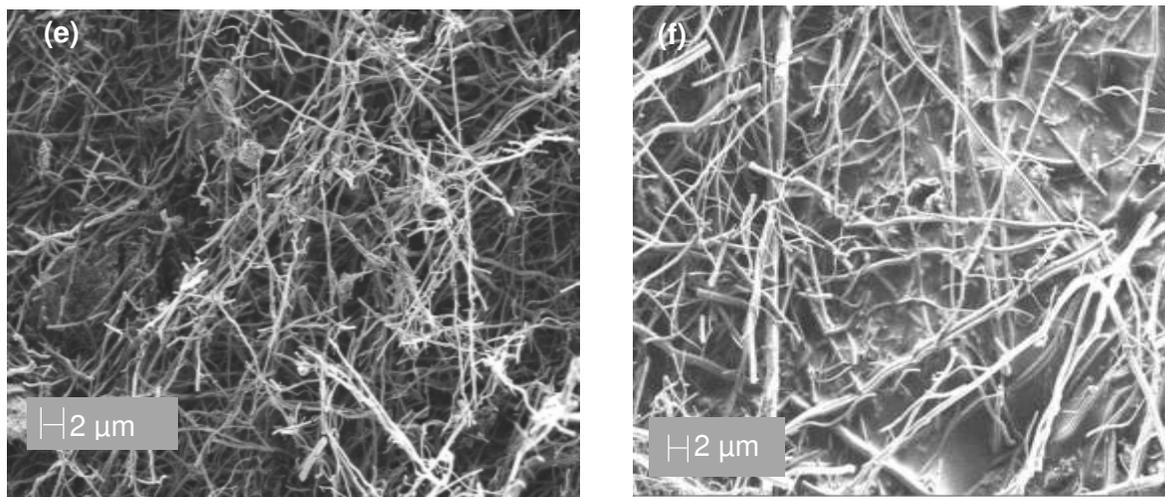


Figura 39. Imágenes de SEM (e y f) Híbridos de HMOR/ASB relación 1:2.

Las fibras mostradas en las imágenes son fibras puras de zeolita/ASB, es decir fibras ya calcinadas para la eliminación del polímero, Anis et. al. [27] mencionan que una vez calcinado el polímero que encapsula las partículas estas se adhieren entre sí para retener la forma fibrosa que se observa en las micrografías, pero la eliminación del polímero puede ocasionar la ruptura total de las fibras.

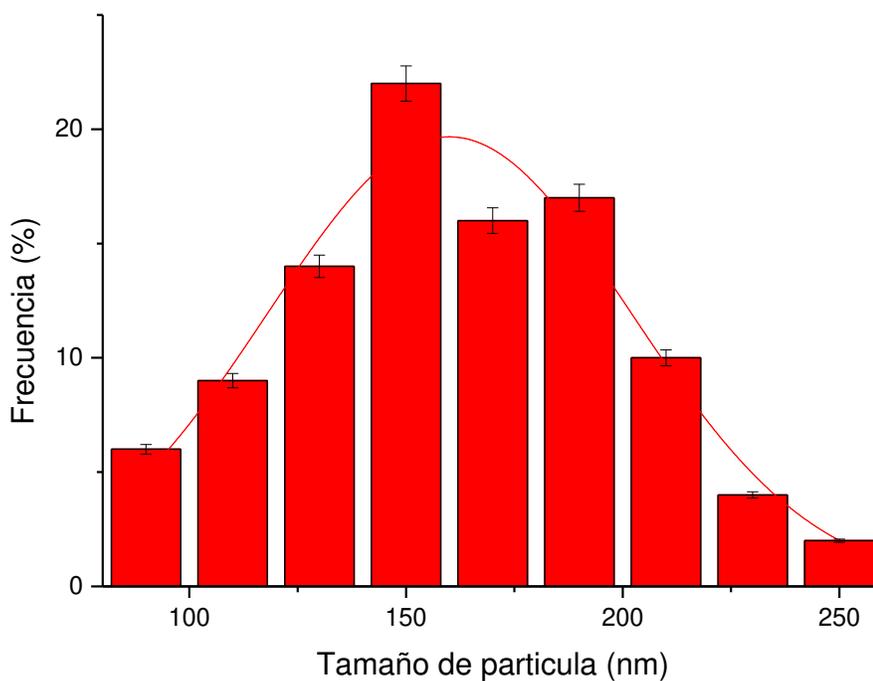


Figura 40. Distribución de tamaño de partícula fibras HMOR/ASB.

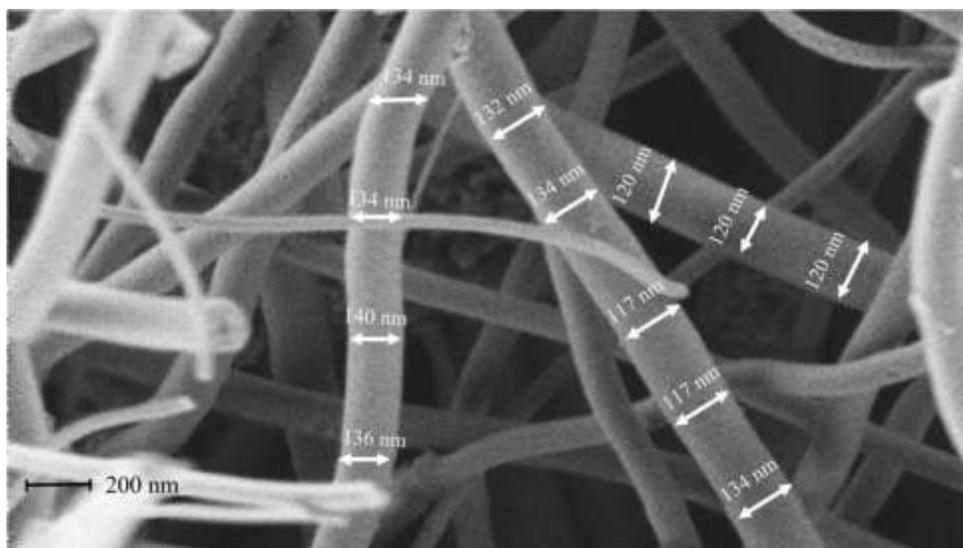


Figura 41. Variación de los diámetros de las fibras HMOR/ASB (escala 200 nm).

### 9.3.3 Fisorción de nitrógeno

En la Figura 42 se observan las isotermas de adsorción para los híbridos de zeolita/ASB sintetizadas bajo las condiciones de electrohilado de flujo de 0.8 mL/h, voltaje de 18 kV y distancia entre aguja y colector de 12 cm, con una relación zeolita /ASB de 2:1. Las muestras HMOR/ASB y MOR/ASB presentan una isoterma tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos, esto se evidencia por la presencia de un ciclo de histéresis correspondiente a estos materiales. La IUPAC define los materiales microporosos como un material que tiene poros menores de 2 nm de diámetro y material macroporoso como un material que tiene poros mayores de 50 nm de diámetro. Los materiales mesoporosos típicos incluyen diferentes tipos de sílice y algunos tipos de alúmina que tienen mesoporos de tamaño entre los 2 y 50 nm.

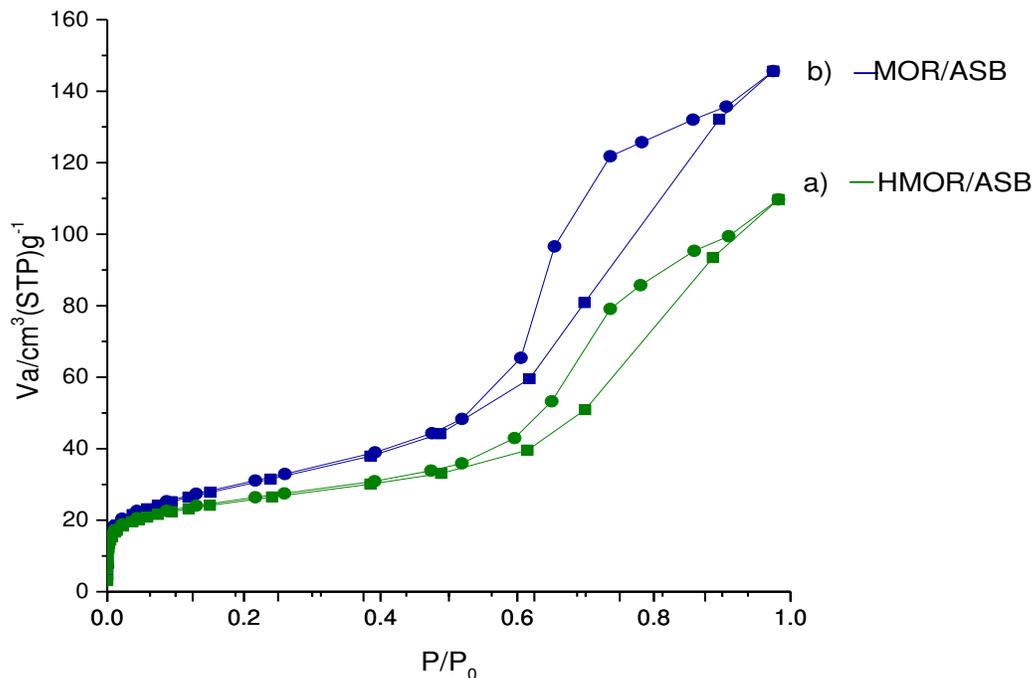


Figura 42. Isotermas fibras de HMOR/ASB relación 1:2; fibras de zeolita MOR/ASB relación 1:2; fibras de Surfactante/ASB relación 1:2.

Las gráficas de distribución de poros para los materiales muestran materiales con porosidades multimodales en este caso micro-mesoporosos, por lo cual se considera que el nuevo acomodo de las partículas de zeolita en forma de fibra logro una jerarquización en el material. Esto sugiere que pudiera tener un efecto positivo en la aplicación como catalizador, ya que se ha reportado que las restricciones difusivas se logran disminuir al haber poros de mayor diámetro en los materiales . En la Figura 43 y 44 se observa en comportamiento de dichas graficas.

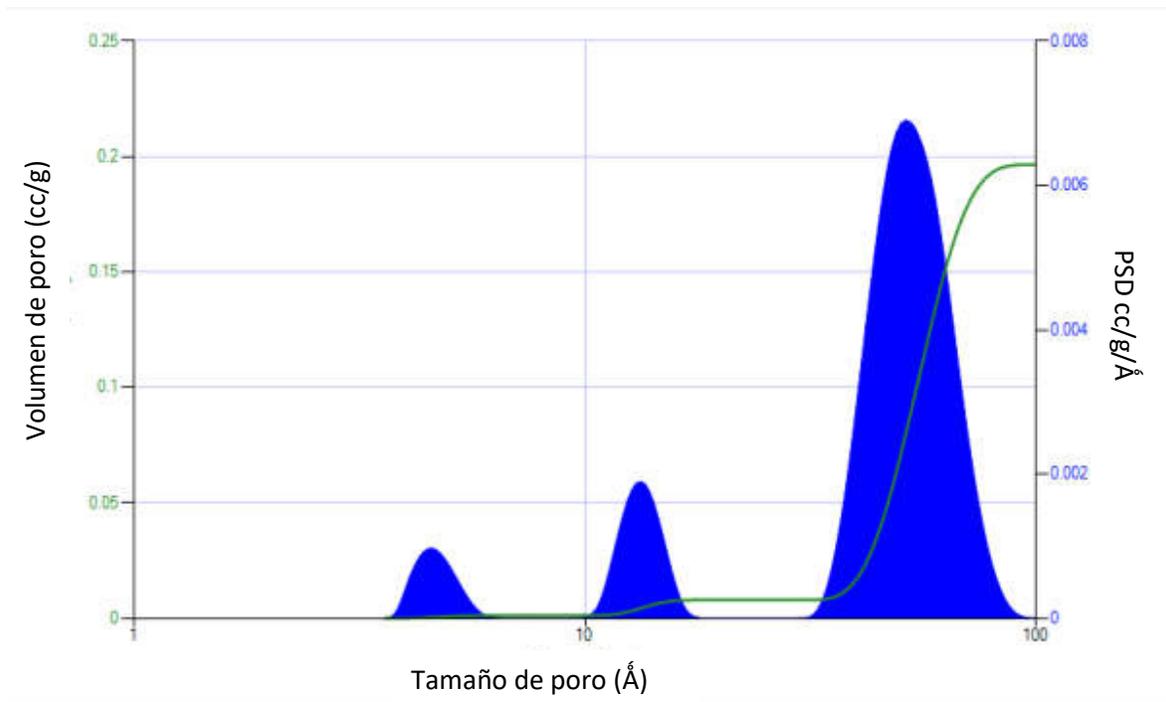


Figura 43. Distribución de tamaño de poro de la fibra hibrida de zeolita MOR.

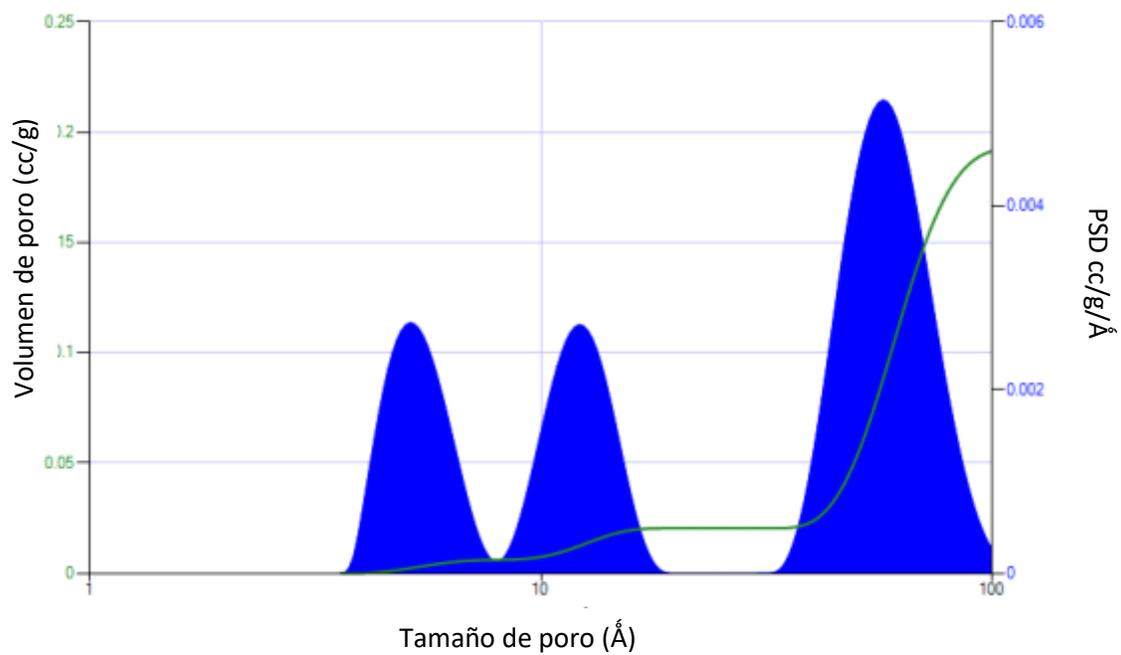


Figura 44. Distribución de tamaño de poro de la fibra hibrida de zeolita HMOR.

En la Tabla 12 se observa un resumen de las propiedades texturales y morfológicas de las fibras de zeolitas MOR sintetizadas. El área superficial de los materiales fibrosos es presentada en la tabla, se comparó con los materiales en polvo y presento una considerable disminución. Este tipo de comportamiento se ha observado anteriormente cuando se producen las fibras de materiales porosos. Se concluye que podría deberse a que el nuevo acomodo de las fibras obstruye parte de la superficie del material, ocasionando que ciertas caras de las partículas no proporcionen el área correspondiente.

Tabla 12. Propiedades texturales de los híbridos de zeolita/ASB sintetizadas con una relación 1:2.

Muestra	<b>HMOR/ASB</b>	<b>MOR/ASB</b>
$S_{BET}$ [ $m^2g^{-1}$ ]	121 $m^2/g$	106 $m^2/g$
$D_{poro}$ [Å]	73	82
$V_{poro}$ [ $cm^3g^{-1}$ ]	0.2224 $cm^3/g$	0.2194 $cm^3/g$

#### **9.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).**

Una caracterización más detallada de los poros en el material se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), este método en general es adecuado para distinguir porciones amorfas y cristalinas de las partículas [52].

En las figuras 44, 45, 46, y 47 se observa la estructura porosa de las fibras de zeolita/ASB. Los poros presentes en las fibras se caracterizaron en la sección anterior por la técnica de fisisorción de nitrógeno, se concluyó que las fibras tienen poros que van desde 1 a 100 nm, tamaños que las hacen presentar características de jerarquización. Los diámetros de las fibras que se obtuvieron por TEM se compararon con los obtenidos por la técnica de SEM, las fibras presentan diámetros promedio de 160 nm. El diámetro de las fibras depende de las condiciones usadas durante el electrohilado, el diámetro de la aguja, la distancia del colector y la jeringa y el voltaje pueden afectar el diámetro final de los materiales [53]. La figura 44 y 45 corresponde a fibras de MOR/ASB con una relación 1:2; la figura 46 y 47 corresponden a las fibras de HMOR/ASB con una relación 1:2.

En la figura 48 se muestra una representación gráfica de las fibras micro-meso-macro porosas, en donde se observa la jerarquía de poros presente en la superficie de las fibras.

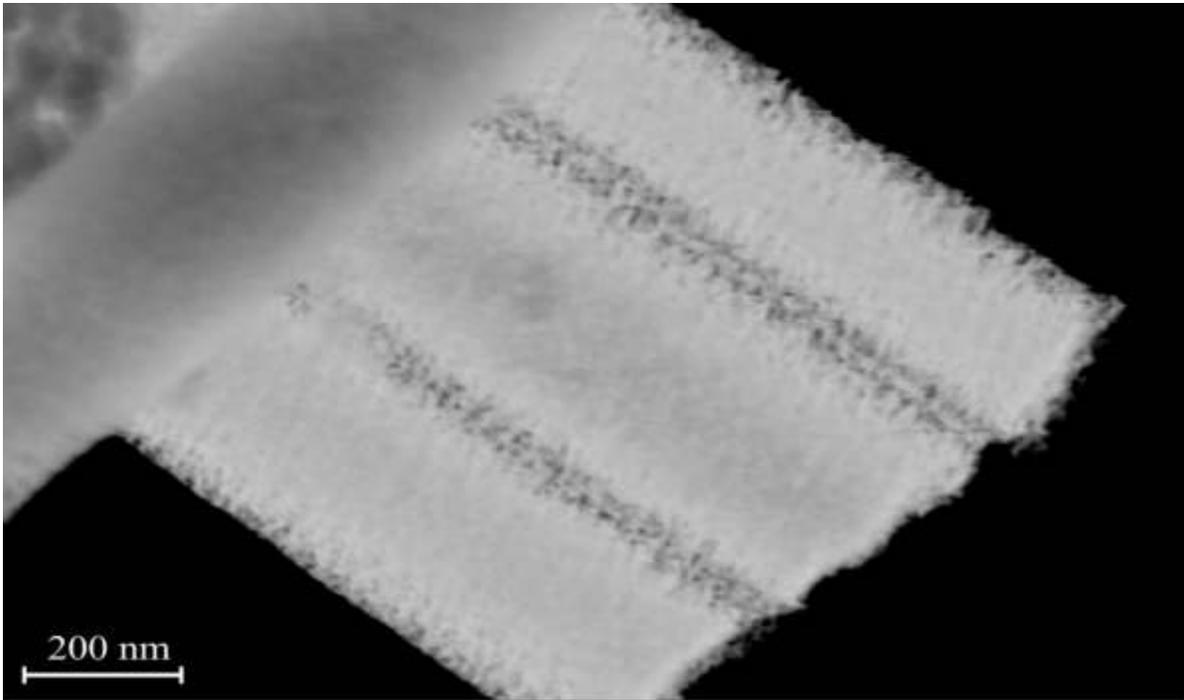


Figura 45. Imágenes de TEM fibras híbridas de MOR/ASB relación 1:2.

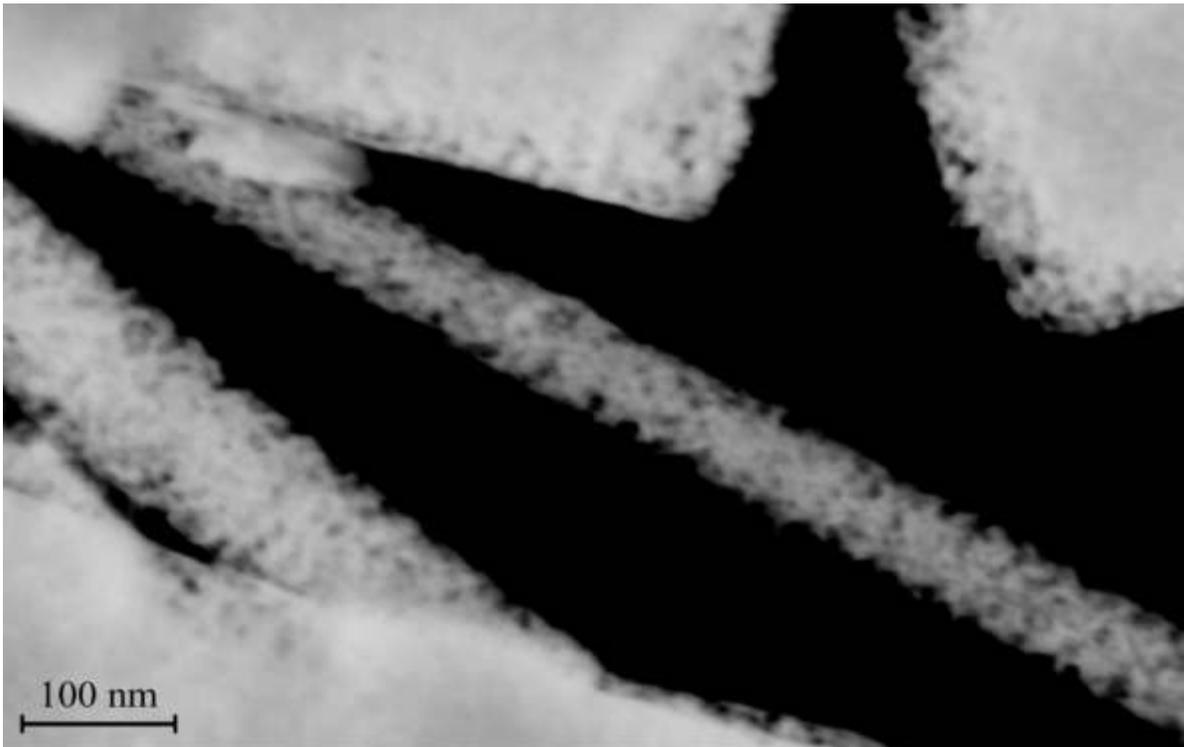


Figura 46. Imágenes de TEM fibras híbridas de MOR/ASB relación 1:2.

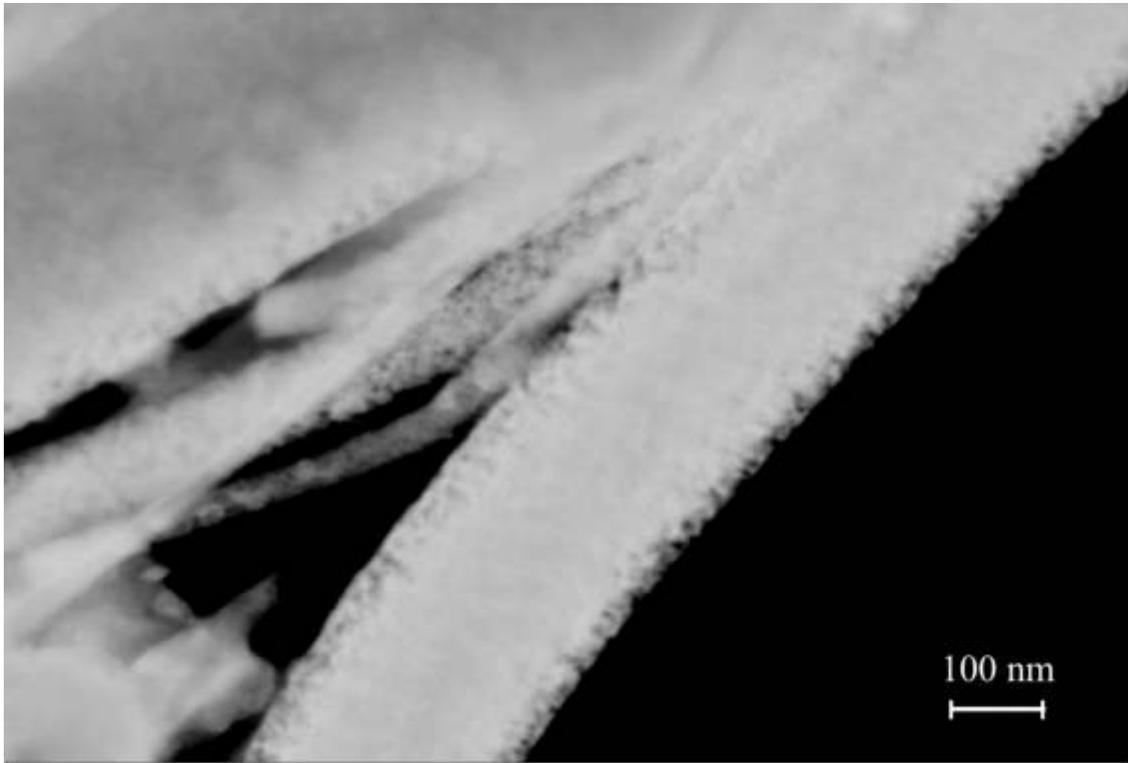


Figura 47. Imágenes de TEM fibras híbridas de HMOR/ASB relación 1:2.

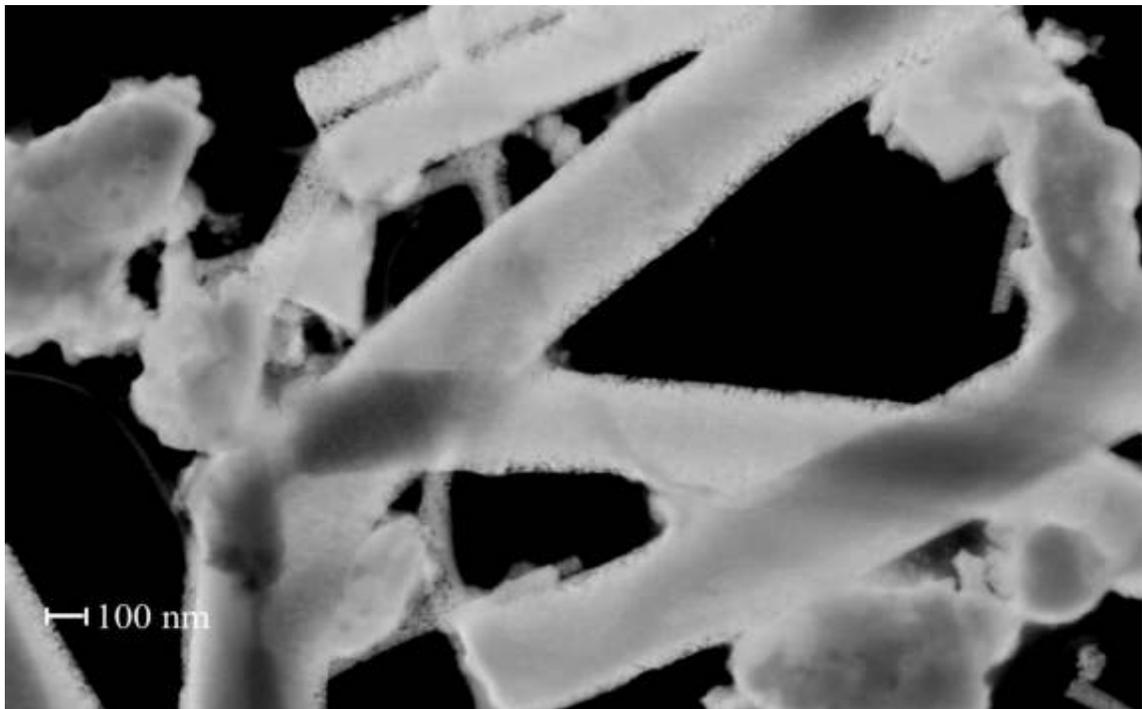


Figura 48. Imágenes de TEM fibras híbridas de HMOR/ASB relación 1:2

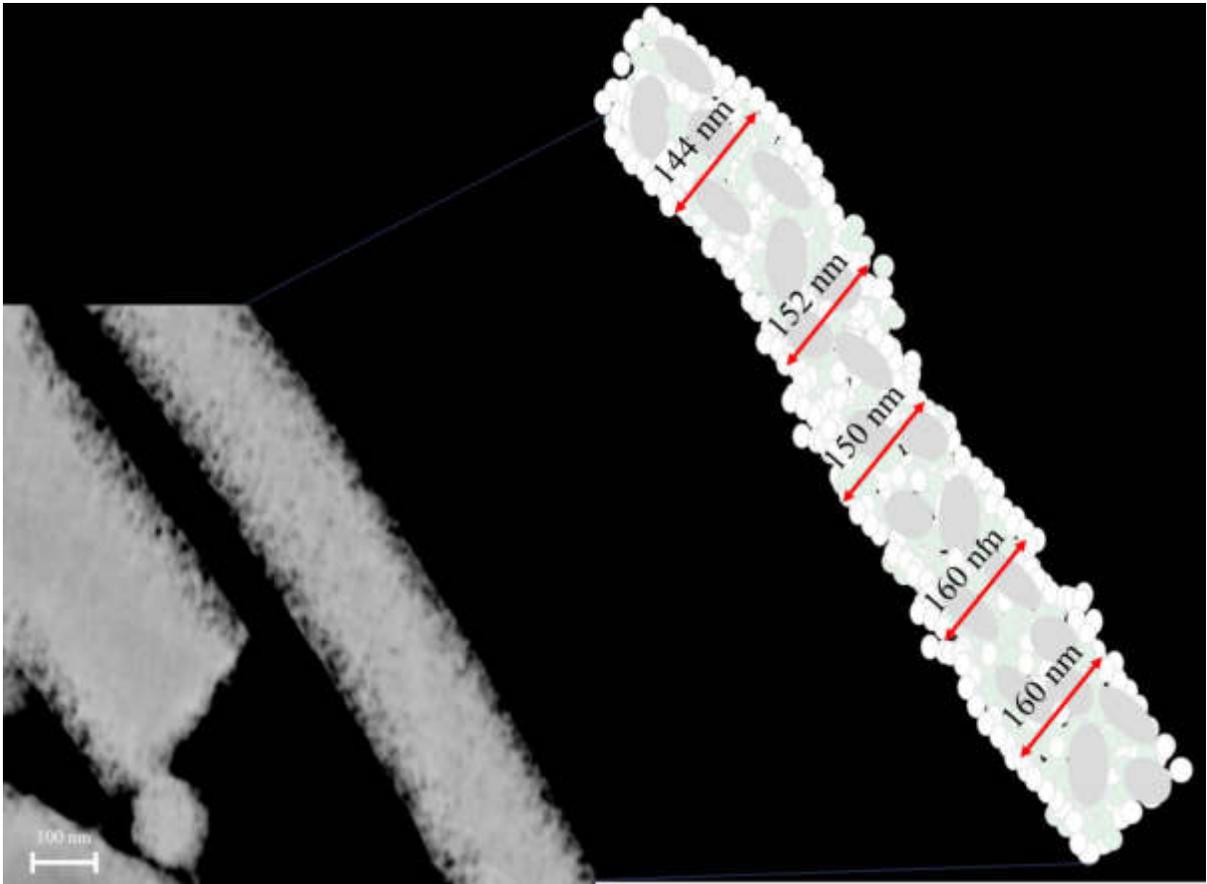


Figura 49. Representación gráfica de las fibras HMOR/ASB.

## CAPÍTULO 10 CONCLUSIONES

- La síntesis de los materiales asistida por microondas presentó una gran ventaja en cuanto al tiempo de síntesis y el gasto energético. Se redujo el tiempo de síntesis en un 98 % comparado con el método convencional. Se calculó el consumo energético de ambos métodos de síntesis el convencional y el asistido por microondas y se concluyó que la síntesis vía microondas es una opción más sustentable en comparación con la convencional, de acuerdo con el análisis hay un ahorro de 190 W-h.
- La síntesis asistida por microondas mejoró la cristalinidad relativa del material al 100% comparada con el método tradicional. De acuerdo con los resultados, se sugiere que esto es debido a que el calentamiento es más uniforme a través de microondas acelerando la nucleación y favoreciendo la velocidad de cristalización.
- Los resultados de fisisorción de nitrógeno evidenciarán la presencia de mesoporos intercristalinos por la forma del ciclo de histéresis en las isothermas de adsorción. Este tipo de comportamiento se atribuye a la forma de calentamiento volumétrico, lo cual evita la formación de aglomerados generando partículas más pequeñas y con tamaños uniformes impactando en la formación de porosidades jerárquicas.

- La metodología desarrollada para la formación de fibras de zeolita logró que el nuevo acomodo de las partículas formara una jerarquización de micro-meso-macro poros. La relación 1:2 zeolita/alúmina produjo las zeolitas con mejores características, sin rupturas y con tamaños de diámetro más uniformes.
- La formación de meso-macro poros después de la formación de las fibras fue evidenciada por las isothermas características de materiales mesoporosos y observada mediante el método NLFDT, en donde se observa la jerarquía de poros. El tamaño de diámetro de poro promedio corresponde a mesoporos según lo publicado por la IUPAC.
- El tratamiento térmico aplicado a las fibras después del ser hiladas se realizó a 500°C, los análisis termogravimétricos realizados a las fibras mostraron que a esta temperatura había eventos de pérdida de masa los cuales atribuimos a pérdida de sitios ácidos de Brønsted, no se utilizó una temperatura de calcinación menor debido a que la temperatura en la que se elimina el PVP es a los 500°C.
- En un futuro se espera aplicar estos materiales novedosos en alguna reacción química de **interés** como catalizadores.

## CAPÍTULO 11 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Koohsaryan and M. Anbia, "Nanosized and hierarchical zeolites: A short review," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 4, pp. 447–467, 2016.
- [2] S. I. Zones and L. T. Yuen, *Ssz-13*. 2016.
- [3] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 3, pp. 663–701, 2003.
- [4] "Microwave Versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of NaY Zeolite," pp. 5–12, 2001.
- [5] R. Jain and J. D. Rimer, "Seed-Assisted zeolite synthesis: The impact of seeding conditions and interzeolite transformations on crystal structure and morphology," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 300, p. 110174, 2020.
- [6] Aida Grau Atienza, "Zeolitas Jerarquizadas Con Estructura Mfi Y Faujasita :," *Tesis Univ. Alicante.*, 2016.
- [7] C. L. Zhang and S. H. Yu, "Nanoparticles meet electrospinning: Recent advances and future prospects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4423–4448, 2014.
- [8] M. Teresa and O. Gutiérrez, "ZEOLITAS CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES."
- [9] "Enhancement of the Stability of Mordenite for use in Dimethyl Ether

Carbonylation by Allen Artur Carl Reule A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering Department of Chemical,” 2016.

- [10] R. Qu, “CATÁLISIS HETEROGENEA,” pp. 1–19.
- [11] Z. Zhang *et al.*, “Isolated zinc in mordenite stabilizing carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate,” *Chinese Chem. Lett.*, pp. 3–6, 2018.
- [12] B. W. M. Meiek, “Crystal (Ptilolite)\*,” vol. 450, 1961.
- [13] H. Xue, X. Huang, E. Ditzel, E. Zhan, M. Ma, and W. Shen, “Dimethyl Ether Carbonylation to Methyl Acetate over Nanosized Mordenites,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 33, pp. 11510–11515, 2013.
- [14] X. M. Meixia Wang, Shouying Huang \*, Jing Lü, Zaizhe Cheng, Ying Li, Shengping Wang, “Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethyl ether,” *Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 2, pp. 1530–1538, 2016.
- [15] C. S. Cundy and P. A. Cox, “The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
- [16] X. Meng and F. Xiao, “Green Routes for Synthesis of Zeolites,” 2014.
- [17] “TRABAJO ESPECIAL DE GRADO SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA Y,” 2008.
- [18] F. Science, “Microwave preparation of zeolite Y and,” vol. 13, no. October

1992, pp. 162–165, 2000.

- [19] G. Li, H. Hou, and R. Lin, “Rapid synthesis of mordenite crystals by microwave heating,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 3, pp. 662–664, 2011.
- [20] U. Khalil and O. Muraza, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mordenite zeolite: Optimization of synthesis parameters,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, pp. 211–217, 2016.
- [21] S. Xia, Y. Chen, H. Xu, D. Lv, J. Yu, and P. Wang, “Synthesis EMT-type zeolite by microwave and hydrothermal heating,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 278, no. November 2018, pp. 54–63, 2019.
- [22] K. Iyoki, K. Itabashi, and T. Okubo, “Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 189, pp. 22–30, 2014.
- [23] Y. Kamimura *et al.*, “Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free , Seed-Assisted Synthesis,” pp. 744–750, 2011.
- [24] K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, and T. Okubo, “A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent,” 2012.
- [25] K. Cho, K. Na, J. Kim, O. Terasaki, and R. Ryoo, “Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors,” 2012.
- [26] J. Zhao, Y. Yin, Y. Li, W. Chen, and B. Liu, “Synthesis and characterization

of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates,” *Chem. Eng. J.*, 2015.

- [27] S. F. Anis and R. Hashaikeh, “Electrospun zeolite-Y fibers: Fabrication and morphology analysis,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 233, pp. 78–86, 2016.
- [28] C. Wessel, “Nanostructured Mesoporous Materials via Electrospinning,” no. December, 2015.
- [29] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, “Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9 I, pp. 4531–4547, 2000.
- [30] D. H. Reneker and A. L. Yarin, “Electrospinning jets and polymer nanofibers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 10, pp. 2387–2425, 2008.
- [31] D. Li and Y. Xia, “Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 14, pp. 1151–1170, 2004.
- [32] A. Greiner and J. H. Wendorff, “Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 30, pp. 5670–5703, 2007.
- [33] D. Srinivasan, R. Rao, and A. Zribi, “Synthesis of novel micro- and mesoporous zeolite nanostructures using electrospinning techniques,” *J. Electron. Mater.*, vol. 35, no. 3, pp. 504–509, 2006.
- [34] J. Di *et al.*, “Fabrication of zeolite hollow fibers by coaxial electrospinning,”

- Chem. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 3543–3545, 2008.
- [35] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, “Beaded nanofibers formed during electrospinning,” vol. 40, pp. 4585–4592, 1999.
- [36] W. V. Gmbh and W. Chem, “Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide,” pp. 7282–7302, 2006.
- [37] C. Wessel, R. Ostermann, R. Dersch, and B. M. Smarsly, “Formation of Inorganic Nanofibers from Preformed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Electrospinning,” pp. 362–372, 2011.
- [38] Saepurahman, G. P. Singaravel, and R. Hashaikeh, “Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 1133–1141, 2016.
- [39] S. F. Anis, A. Khalil, Saepurahman, G. Singaravel, and R. Hashaikeh, “A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 236, pp. 176–192, 2016.
- [40] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION Second Edition*. 1978.
- [41] “2.1 isoterma de adsorción de nitrógeno,” pp. 19–30.
- [42] R. Lopez, “Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte,” *Univ. Nac. San Luis. Argentina*, vol. Capitulo 3, pp. 19–51, 2004.
- [43] W. Henhapl and C. B. Jones, “A run-time mechanism for referencing variables,” *Inf. Process. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 14–16, 1971.

- [44] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," *Cent. Investig. Hosp. "La Fé,"* pp. 73–92, 1965.
- [45] L. Barr, "The nature of the relative bonding chemistry in zeolites : An XPS study," vol. 10, 1990.
- [46] D. Anseán, "Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)," p. 20, 2010.
- [47] M. Boronat and A. Corma, "Factors Controlling the Acidity of Zeolites," *Catal. Letters*, vol. 145, no. 1, pp. 162–172, 2015.
- [48] G. Kupgan, T. P. Liyana-Arachchi, and C. M. Colina, "NLDFIT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials," *Langmuir*, 2017.
- [49] S. Sakthinathan *et al.*, "Microporous and Mesoporous Materials Platinum incorporated mordenite zeolite modified glassy carbon electrode used for selective electrochemical detection of mercury ions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 292, no. June 2019, p. 109770, 2020.
- [50] O. R. Herrera *et al.*, "Tesis defendida por Omar Tzili Pozos y aprobada por el siguiente comité," 2012.
- [51] X. L. Luo *et al.*, "Microwave synthesis of hierarchical porous materials with various structures by controllable desilication and recrystallization," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 262, no. November 2017, pp. 148–153, 2018.
- [52] J. M. Martínez Blanes, "Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura," 2015.

[53] X. He *et al.*, “Near-Field Electrospinning : Progress and Applications,” 2017.