

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS SUSTENTABLE DE ZEOLITAS  
JERÁRQUICAS, SU CARACTERIZACIÓN Y  
APLICACIÓN A PROCESOS CATALÍTICOS.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

**M.C. HUERTA MUÑOZ JORGE GUILLERMO**

ASESOR:

DR. BRENT EDWARD HANDY

CO-ASESOR:

DR. HÉCTOR ARMENDÁRIZ HERRERA



SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. FEBRERO 2022

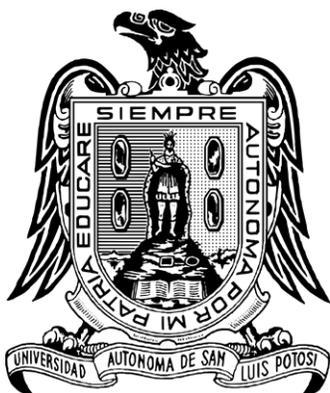
El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT, registro 000897, en el Nivel Consolidado.

Número de registro de la beca otorgada por CONACYT: 335262

Los autores están agradecidos por el apoyo financiero de CONACYT proyectos CB2014-01-#241045, CB2016-#25527 y UASLP C15-FRC-04-18.8



Síntesis sustentable de zeolitas jerárquicas, su caracterización y aplicación a procesos catalíticos por Huerta Muñoz, Jorge Guillermo se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS SUSTENTABLE DE ZEOLITAS  
JERÁRQUICAS, SU CARACTERIZACIÓN Y  
APLICACIÓN A PROCESOS CATALÍTICOS.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

**M. C. HUERTA MUÑOZ JORGE GUILLERMO**

**Integrantes del jurado**

Dr. Brent Edward Handy \_\_\_\_\_

Dr. Héctor Armendáriz Herrera \_\_\_\_\_

Dr. Mario Moscosa Santillán \_\_\_\_\_

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez \_\_\_\_\_

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo \_\_\_\_\_



## **Integrantes del Subcomité de Tesis**

**Dr. Brent Edward Handy**

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dr. Héctor Armendáriz Herrera**

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

**Dr. Mario Moscosa Santillán**

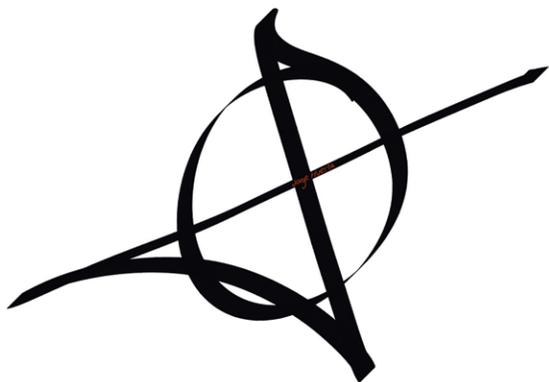
Facultad de Ciencias Químicas, UASLP

**Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez**

Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología  
(CIACyT)

**Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo**

Facultad de Ciencias Químicas, UASLP



*A Dios y mis contactos.*

*A mi familia, porque juntos somos los reactivos adsorbidos en la misma superficie, reaccionamos entre nosotros de la mejor manera posible y obtenemos productos de alto valor agregado: amor, sinceridad, honestidad, cariño y sinergia.*

*A mi hija Rebeca, tu fuiste el catalizador de este proyecto. Avanza por la vida transformándote en sus sitios ácidos o básicos, y entre sus micro, meso o macroporos encuentra lo que te haga feliz.*

*A mi esposa, por ser el soporte de este metal rígido que tienes como pareja, sin tus características catalíticas, este camino hubiera tenido mayores problemas difusionales.*

## **Agradecimientos**

To Dr. Brent Handy, thank you once again for sharing your knowledge, jokes, thoughts and time during this great project. I'm very grateful of what you gave to me in this PhD: freedom, freedom in terms of ideas, experiments and work. You are by far, the greatest researcher in the whole faculty. Thank you for this science trip.

Al Dr. Héctor Armendáriz Herrera del Instituto Mexicano del Petróleo. Sus comentarios, correcciones y pláticas fueron de mucha ayuda a mi proyecto. Agradezco en sobremanera su entusiasmo por revisar los resultados obtenidos. También agradezco a su esposa Dra. María de Lourdes Guzmán Castillo, por sus atenciones dentro de las instalaciones de su laboratorio, y permitirme guiarme por este proyecto. Sus palabras y comentarios serán siempre recordados ya que me formaron como el investigador que soy ahora.

Al Dr. Mario Moscosa Santillán. Gracias por las pláticas, discusiones, y más que nada, su camaradería que demuestra lo sincero y honesto ser humano que es. Gracias a su esposa la maestra Rosa Elena Delgado Portales, por abrirme las puertas a su vida desde mucho antes de comenzar este proyecto. Sus atenciones hacia mi familia y su servidor son inmensamente bien recibidas y agradecidas. Gracias a ambos por ser ustedes mismos.

Al Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez. Por sus aportaciones en comentarios y correcciones a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Antonio Aragón Piña del Instituto de Metalurgia. Su clase y sus aportaciones al proyecto fueron indispensables y de mucha utilidad.

Al Dr. Mario Cortés Garay, por haberme dado la oportunidad de desarrollarme como profesor en la Universidad Tecnológica Metropolitana durante casi todos mis estudios de doctorado.

A la Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo. Gracias por sus aportaciones durante este proyecto en síntesis de zeolitas utilizando residuos. Aprecio sus acciones hacia

mi familia y a su servidor, desde el primer momento en que la conocí. Siempre quise llevar clase con usted en licenciatura, y tuve una grata experiencia en su clase de posgrado. Una clase magistral al estilo Cambridge.

Al Dr. Marco Martín González Chávez, por la impartición de su clase y su seguida atención hacia mi persona y mi familia. Aprendí todo lo que había deseado en su clase.

Al apoyo técnico en el laboratorio durante estos años de doctorado: L. Q. Yadira Elena Marin Proa, I. Q. Araceli Juárez, M. C. Jorge Rangel. Por ser pacientes y exigirme ser mejor en el laboratorio. A la L. Q. Claudia Hernández y a M.M.I.M. Rosa Lina Tovar del Instituto de Metalurgia por su apoyo técnico, además de amistad y compartir su conocimiento con un servidor.

A mis maestros en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

A mi familia le agradezco y les comparto un poco de lo que trata este documento:

En este documento, quiero plasmar lo que somos en estos momentos como familia, por ello durante meses he estado insistiéndoles en una tarea en específico. Le pedí a cada quien algo que a mi parecer lo caracterizara, y que, en algunos casos, es una de sus más fuertes habilidades. Sepan que nunca estaré demasiado ocupado para ninguno de ustedes. Son mi familia y los quiero. Dentro del documento podrán encontrar diferentes símbolos de cada uno de ustedes.

Agradezco a mi padre Amauri Fernando Huerta González, por ser un soporte y un pilar en mi vida, dándome seguridad, felicidad y seriedad en una manera que solamente tú puedes lograr. Gracias, porque con tu sabiduría he logrado llegar hasta donde estoy.

A mi madre Ma. Paz Muñoz Estala, te agradezco con la misma intensidad que a tu esposo, ya que él no pudo hacerlo solo y tú eres el segundo pilar que me sostiene. Cada día desde hace más de 28 años te has despertado con una meta en la vida: dar felicidad a los tuyos. Y si bien muchas veces esa meta se cumple, aunque sea a costa tuya, quiero que sepas que agradezco tu esfuerzo y dedicación en formar junto a tu esposo, una gran familia.

A mis hermanos. Amauri Fernando Huerta Muñoz, ya que siempre has sido ejemplo de hermano mayor, y lo seguirás siendo. Gracias por tus risas y por cuidar de todos nosotros. La medicina es tu profesión, pero tus atenciones hacia nosotros son tu vocación. Miguel Huerta Muñoz, como el gran mediano que eres, nunca me has dejado, inclusive, aunque estés a km de aquí. Quiero que sepas que, aunque no ponga atención a mis respectivos dispositivos, siempre estás en mi mente, y es como si estuvieras aquí en SLP. No importa a dónde vayas a parar, tienes un hogar en nosotros. Gracias por tus risas desde que nací. Ambos me esperaban, pero yo no sabía que ya me estaban esperando dos ángeles guardianes en esta vida.

A mi cuñada Aurea Soledad Castro Ramírez Obregón, por estar ahí para compartir tus alegrías y tristezas, tus pensamientos y sentimientos con todos nosotros. Eres parte de nuestra familia y te agradezco el habernos regalado la oportunidad de conocer a esas dos personas tan maravillosas que has creado.

A mis sobrinas. Julia Carolina Cruz Castro, que desde niña tenemos una conexión fuerte e importante. Fuiste el primer bebé en la familia y seguirás siéndolo siempre. Angela Zyanya Huerta Castro, que otorgas una sonrisa en mi rostro cada vez que nos vemos. Déjate asombrar por la maravillosa niña y mujer que serás. Quiéranse a ustedes mismas, apóyense y respétense, logren de ustedes lo que las haga felices. Gracias por estar ahí para su tío.

A mi tía Ma. Rosalía Muñoz Estala. Porque eres una segunda figura materna. Siempre estás para nosotros y siempre estaré ahí para ti y los tuyos. Tus risas, enseñanzas y pláticas te hacen ser la mujer plena que te caracteriza. A mi primo Aramis Adalberto Muñoz Estala. Que has sido mi compañero, mi cuarto hermano, el hermano pequeño que no sabía que deseaba. Te agradezco tus palabras, consejos, risas, juegos y noches de desvelo que compartes conmigo.

Agradezco también a mis abuelos y abuelas que, sin su apoyo hacia mis padres, no estaría en el lugar donde estoy ahora. José Huerta Castro y Rosa Hortensia González López; Luis Muñoz Lucio y Sabina Estala Tovar. Los abuelos son importantes en

cualquier familia, nos impulsan a seguir queriendo demostrar a ellos y a nosotros mismos que los problemas no se resuelven solos, sino en familia.

A mis amigos, porque nunca tiran la toalla de querer o poder hablar conmigo. Un amigo es quien está ahí en cualquier momento del día, mes o año: Claudia Nicho, Selene Herrera, Jéssica Torres, Juan Servando, Ana Barragán, Luis Adolfo Santos Calderón, Fernando Vertiz, Horacio Solaegui, Carlos Alberto Martínez García.

A mis amigos y compañeros en el área catalítica, que sin ustedes todo este camino hubiera sido muy triste: Israel Sustaita, Ilse Nayeli, Leoncio Santiago, José Ignacio Martínez<sup>2</sup>, Karina Cruz, Fernanda Quintana, Paulina Rocha, Rubén Sagredo Puente, Gerardo Flores, Yamile Camargo y Eva Rivera.

A mis esferas del dragón y grandes amigos en todas las situaciones: César Manuel Del Ángel Olarte, Andrés Carranza, Miguel Olvera, Liz Hermosillo, Diakaridia Sangaré, Alejandra Castillo, Felipe Rodríguez, Jorge Alfredo Rangel Jiménez.

A los maravillosos músicos de Ángel Monter, Daniel García-Ramos y Jair Luqueño, porque gracias a ustedes no pierdo mi aspecto musical. Gracias por grabar nuestras canciones en estos años.

A grandes amigos que han estado ahí sólo para escucharme, preocuparse por mí o por mi familia. Amigos como ustedes son de los que doy gracias a Dios. Iván Alejandro Iturbe Escobar, porque amigos como tú sólo hay 1 en la vida, sincero, tenaz y conectado a mí como hermanos al nacer; Alberto Alejandro Flores Pérez, agradezco tu cariño y aprecio hacia mi familia desde siempre, además de agradecer las incontables risas y similitudes de pensamiento; Fernando Pérez (Bachita), por ser mi padrino, mi ahijado y tío de mi hija, eres y serás parte importante de mi vida; César Manuel del Ángel Olarte, descubrí en ti un gran amigo, escondido entre un Felipe y una Dra., pero siempre ahí para confiar en mí. Gracias por los grandes momentos en este posgrado. Sigamos viajando y escuchando a Chumel Torres.

A mis alumnos de servicio social y verano de la ciencia. El 50% de esta tesis es suya, ya que, sin sus ideas, comentarios y experimentos, no habiéramos podido lograr este

proyecto: Yadira Rojas, David Aguilar, Valeria Xiomara García, Fernanda Torres, Priscila Medina, Nancy Campillo y José Pablo Sánchez.

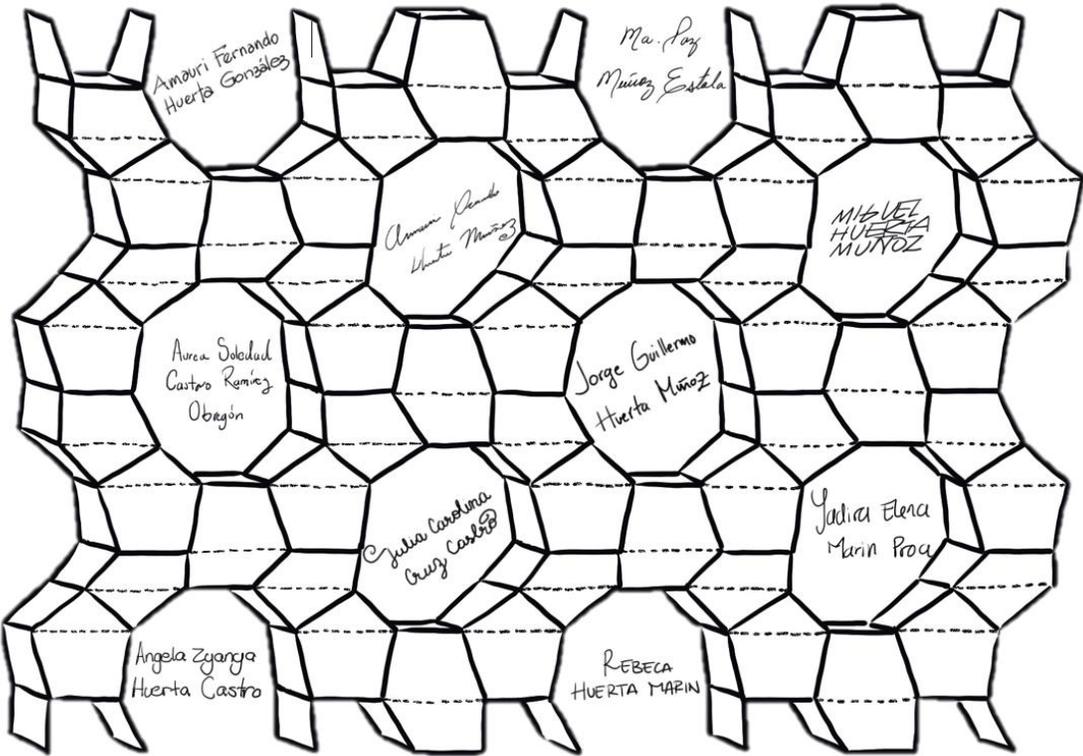
Y en este momento de mi vida, habrán de saber que uno no solamente adquiere conocimiento en un doctorado. Durante el doctorado tuve cambios drásticos en mi vida, me comprometí, planeé una boda, me casé, me embaracé (junto a mi esposa) y tuvimos una bella hija. Tuve la fortuna de toparme en mi camino con una familia que me ha recibido en gran manera y para bien. Mi segunda familia, Marin-Proa [Desde 2018].

Agradezco al Sr. David Marin Fuentes por sus atenciones, palabras de apoyo y más que nada, gracias por ser el padre amoroso, respetuoso y responsable de las hijas de la facultad de ciencias químicas. Que, junto a su esposa, la Sra. Ma. Elena Proa Torres, le agradezco el haber dedicado su vida a su familia, ya que esto es un pilar importante en el resultado que pueden observar el día de hoy: sus 3 hijas. Agradezco a mis cuñadas Abigail Marin Proa y Arely Marin Proa, porque tampoco sabía lo divertido que es tener hermanas, si es que me permiten llamarles así. Son divertidas y con grandes principios y valores inculcados por sus padres. Permítanme ser ejemplo para ustedes y cumplan sus sueños, ya sea que sean de negocios, profesionales, o de diversión. Gracias por darme un segundo hogar y les agradezco el tiempo que han invertido en este proyecto.

Y no por dejar al último, se deja le peor. Sino que, un servidor ve estos agradecimientos como una gráfica sinusoidal. Te agradezco Yadira Elena Marin Proa, porque sin tu constante apoyo, cariño y risas (más que nada), este proyecto no se estaría culminando. Mi esposa, mi amiga y ya sabes qué (jeje). Eres la persona a quien más agradecimiento tengo en estos momentos de mi vida, un momento nuevo que va a comenzar y que estaré a tu lado de igual manera apoyándote, respetándote y amándote. Gracias por tus desvelos, comidas elegantemente preparadas, consejos y miradas. Uno no piensa que se va a casar con un estudiante de doctorado. Pero que bien se siente dejar de ser estudiante y ser ahora: estudiante de la vida (jeje). Gracias por todos los Taquinos. Piensa en mí con Diels-Alder, piensa en mí con Scherrer.

Rebeca Huerta Marin. Gracias por existir. Gracias por hacerme papá. Gracias por darme fe. Gracias por hacerme experto en desveladas. Gracias por quererme. Gracias por elegirme. Gracias por ser tú. Gracias por motivarme.

Antes de terminar, también hay alguien a quien agradecer, ya que sin este recurso no hubiera podido desarrollarse gran parte de esta investigación. Existe una gran parte de conocimiento que no es accesible a todo el mundo. El conocimiento debería ser gratuito para toda la población. Durante mi estancia doctoral hubo recortes de presupuesto que no permitieron el acceso a muchas revistas de investigación. Esta tesis fue posible en gran manera gracias a Alexandra E.



## *Resumen*

La síntesis de ZSM-5 altamente cristalina, de grado catalítico, se exploró utilizando desechos de aluminio (anillos de latas y papel aluminio) y sílice proveniente de botellas de vidrio, además de Aerosil 380. Las impurezas de Mg o Cr en los anillos de las latas inducen la formación de supermicroporos. La despolimerización del vidrio molido con glicerol a 250 °C, en comparación con una síntesis hidrotérmal convencional, da lugar a nanocristales de ZSM-5 soportados sobre un material amorfo mesoporoso formado por aluminosilicatos con un diámetro de poro centrado en 4 nm. La principal impureza en las botellas de vidrio fue Ca (16% en peso, base óxido), lo cual produjo un bajo rendimiento de cristales de ZSM-5 en la síntesis. Las medidas de acidez se realizaron con FT-IR utilizando piridina, mostrando sitios ácidos tipo Lewis en la mayoría de los materiales. La reacción de deshidratación de isopropanol mostró rendimientos cercanos a 96 - 99% de propileno en la mayoría de las muestras a excepción de la zeolita hecha con vidrio (ZS1), en comparación con las zeolitas comerciales que además, tienen rendimientos hacia isopropil éter (3 - 4%). Se obtuvieron zeolitas altamente cristalinas a excepción de la zeolita ZS1. El uso de residuos sólidos urbanos para la síntesis de zeolitas catalíticas tipo MFI puede tener impactos económicos, sociales y ambientales positivos. Por otro lado, utilizar desechos como materias primas logró la síntesis de zeolitas cancrinitas (CAN), con alto contenido en aluminio (Si/Al = 1), lo que llevó a aplicaciones como la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  y su uso como antiácidos.

## *Palabras clave*

Botella de vidrio, glicerol, suprareciclaje, zeolita MFI, aluminio reciclado

## *Abstract*

The synthesis of highly crystalline ZSM-5, suitable for catalytic applications, was explored through the use of municipal recycled aluminum (tabs from cans and aluminum foil) and recycled silica (glass bottles), as well as from the pure silica Aerosil 380, giving rise to highly crystalline ZSM-5. Mg or Cr impurities in the can tabs induce the formation of supermicropores. The depolymerization of the powdered glass bottle with glycerol at 250 °C, compared to a conventional hydrothermal synthesis, leads to ZSM-5 nanocrystals supported on a mesoporous amorphous material made up of aluminosilicates with a pore diameter centered at 4 nm. The major impurity in the glass bottles was Ca (16 wt%, oxide basis), which may explain the low yield of ZSM-5 crystals in the synthesis. Acidity measurements were conducted with pyridine-IR, showing mostly Lewis acidity in the zeolite. Measurements for the isopropanol dehydration reaction gave a 96 - 99% of propylene yield in most of the samples except for the zeolite made with glass (ZS1), in comparison of commercial zeolites that have yields for diethyl ether. Highly crystalline zeolites were obtained except for zeolite ZS1 which uses glass as the silicon source. The use of urban solid wastes for the synthesis of catalytic MFI can have positive economic, social, and environmental impacts. Under high Al conditions, it was also possible with municipal Al and Si wastes to synthesize cancrinite (CAN) zeolites, under high Al conditions, leading to other potential applications, such as Cu<sup>2+</sup> adsorbents and potential use as antacids.

## *Key words*

Bottle glass, glycerol, upcycling, MFI zeolite, recycled aluminum

# Índice

1	Introducción.....	1
2	Antecedentes .....	6
2.1	Zeolitas y su uso en catálisis heterogénea .....	6
2.1.1	Tipo de Marco MFI .....	8
2.1.2	Aplicaciones de zeolitas en catálisis heterogénea .....	9
2.2	Síntesis de Zeolitas.....	10
2.3	Desechos como materia prima en síntesis de catalizadores .....	12
2.4	Jerarquicidad en catalizadores .....	14
2.4.1	Despolimerización – Silanización – Recristalización (DSR) como método para jerarquización de zeolitas.....	17
2.5	Acidez en zeolitas .....	19
2.6	Prueba de acidez en catalizadores: Deshidratación de isopropanol.....	22
3	Justificación.....	26
4	Hipótesis .....	28
5	Objetivo general .....	30
6	Objetivos particulares.....	32
7	Materiales y métodos .....	34
7.1	Tratamiento previo a desechos de aluminio y vidrio. ....	34
7.2	Síntesis de cancrinitas por el método hidrotermal .....	35
7.3	Síntesis de ZSM-5 por el método hidrotermal.....	36
7.4	Despolimerización – Recristalización.....	37
7.5	Despolimerización – Silanización - Recristalización .....	38
7.6	Caracterización de catalizadores.....	40
7.6.1	Fisorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	40
7.6.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	41
7.6.3	Difracción de rayos X .....	41
7.6.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	42
7.6.5	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	42

7.7	Prueba de acidez en catalizadores: Deshidratación de isopropanol.....	42
7.8	Modificación de Cancrinitas con HCl .....	45
8	Resultados .....	47
8.1	Caracterización de materiales usados como materia prima .....	47
8.2	Disoluciones de Al y su correlación a Al(OH) <sub>3</sub> .....	51
8.3	Preparación de materiales jerárquicos mediante el método de Despolimerización – Silanización – Recristalización (D-S-R).....	52
8.4	Materiales de cancrinitas (CAN) por el método hidrotermal.....	56
8.4.1	Difracción de rayos X .....	57
8.4.2	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	59
8.4.3	Microscopía electrónica.....	60
8.5	Modificación de Cancrinitas con HCl .....	61
8.6	Aplicación de cancrinitas sintetizadas con desechos sólidos urbanos. ....	62
8.6.1	Evaluación de cancrinita para la adsorción de Cu (II) .....	62
8.6.2	Evaluación de cancrinita como antiácido.....	64
8.7	Síntesis de ZSM-5 (MFI) por el método hidrotermal .....	67
8.7.1	Difracción de rayos X .....	69
8.7.2	FTIR .....	71
8.7.3	Microscopía electrónica.....	75
8.7.4	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	80
8.8	Síntesis de ZSM-5 por despolimerización – recristalización.....	84
8.8.1	Difracción de Rayos X.....	85
8.8.2	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	87
8.8.3	Microscopía electrónica.....	89
8.8.4	FT-IR .....	90
8.9	Tratamiento post-síntesis D – R de ZTAB y ZAIT .....	90
8.10	Deshidratación de isopropanol .....	93
8.11	Potencial económico de materias primas de desechos de aluminio y vidrio.	95
9	Discusión.....	99
9.1	Disoluciones de Al(OH) <sub>3</sub> .....	99
9.2	Cancrinitas y la despolimerización – recristalización .....	100

9.3	La jerarquización y su relación con el método de síntesis .....	101
9.4	FTIR de adsorción de piridina en zeolitas .....	104
9.5	Cristalinidad y el rol del calcio en la síntesis de zeolitas con vidrio molido .....	105
10	Conclusiones .....	108
11	Bibliografía.....	110
12	Anexos .....	119
	Anexo A. Refinamiento Rietveld para muestras de AlFOIL .....	119
	Anexo B. Metodología para disolución de Al .....	120
	Anexo C. Fundamentos para la caracterización de zeolitas .....	126
	Anexo C-1. Fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	126
	Anexo C-2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	129
	Anexo C-3. Difracción de rayos X .....	132
	Anexo C-4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	135
	Anexo C-5. Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	137
	Anexo D. Microcalorimetría utilizando dietil éter como molécula de prueba .....	139
	Anexo E. Control de temperatura para síntesis de zeolitas (glicerina y agua).....	141
	Anexo F. Software desarrollado para la adquisición de datos en equipo de fisisorción.....	144
13	Glosario .....	146

## *Índice de Figuras*

Figura 1. “Frameworks” de zeolita tipo FAU (superior) y tipo MFI (inferior).....	7
Figura 2. Unidad principal: pentasil (izquierda) y cadena formada por pentasilos (derecha).....	9
Figura 3. Métodos de síntesis de zeolitas mesoporosas con agente y sin agente director de estructura. Reinterpretación de K. Egeblad [2008]......	16
Figura 4. Tipos de zeolitas con propiedades mesoporosas: zeolitas jerárquicas, nanocristales de zeolita y zeolitas soportadas. J. Pérez-Ramírez [2008]......	17
Figura 5. Cristalización de zeolitas silanizadas: ZSM-5 convencional (arriba) y ZSM-5 jerárquica silanizada con PHAPTMS (abajo). D. P. Serrano [2013]......	18
Figura 6. Representación esquemática de la recristalización de zeolita con un agente silanizante. D. P. Serrano [2013]......	18
Figura 7. Sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.....	20
Figura 8. Diferencias entre sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.....	22
Figura 9. Mecanismo propuesto para la deshidratación de isopropanol. ....	24
Figura 10. Esquema de metodologías utilizadas para la síntesis de ZSM-5 utilizando residuos de aluminio y silicio. ....	36
Figura 11. Esquema para la despolimerización-silanización-recristalización de zeolitas. ....	40
Figura 12. Diagrama de la microplanta de reacción utilizada para la deshidratación de isopropanol.....	44
Figura 13.a) Micrografías de MEB para papel aluminio y b) anillos de latas de aluminio.....	48
Figura 14.a) Patrones de DRX para vidrio molido b) patrones de DRX para Al(OH) <sub>3</sub> obtenidos de anillos de latas (AITAB) y papel aluminio (AIFOIL). ....	49
Figura 15. Micrografías MEB para AIFOIL (superior) y AITAB (inferior). ....	50
Figura 16. Micrografía de MEB para el vidrio molido a partir de una botella. ....	51
Figura 17.a) Difractograma de JH_Z1 b) isothermas de adsorción de una zeolita comercial CBV5020 y JH_Z1. ....	53

Figura 18. Micrografías de MEB para JH_Z1. ....	54
Figura 19. Isotermas de adsorción/desorción para MGC-92C y MGC-92C-DSR.....	55
Figura 20. Isotermas de adsorción para MMZ-153C-DSR (izquierda) y MMZ-154C-DSR (derecha). ....	55
Figura 21. Estructura cristalina de la cancrinita mostrando la localización de los átomos en las jaulas y los canales, en una proyección a lo largo del plano (001) [Hassan 2006] .....	58
Figura 22. Difractogramas de cancrinita obtenidos. ....	59
Figura 23. Isotermas de adsorción/desorción para ZVID1, ZF1 y ZTAB1. ....	60
Figura 24. Micrografías de MEB para ZF1 (izquierda) y ZTAB1 (derecha). ....	61
Figura 25. Isoterma de adsorción/desorción y distribución de tamaño de poro para ZTAB1 y ZTAB1-HCl. ....	62
Figura 26. Eficiencia de remoción de Cu <sup>2+</sup> (superior) y cantidad total de Cu <sup>2+</sup> adsorbido por zeolita agregada (inferior).....	64
Figura 27. Valores de pH después de 1 h en una solución gástrica como función de la masa añadida de antiácido.....	67
Figura 28. Patrones de difracción de zeolitas sintetizadas a partir de desechos. ....	69
Figura 29. Espectro IR de zeolitas sintetizadas a partir de desechos .....	72
Figura 30. Bandas características de adsorción de piridina a 25 °C (izquierda) y a 150 °C (derecha). ....	74
Figura 31. Adsorción y desorción de piridina a diferentes temperaturas para ZFOIL	75
Figura 32. Micrografías de MET para a) ZS1, b) ZAIF, c) ZTAB y d) ZFOIL. ....	77
Figura 33. Micrografías de MEB para a) ZAIF, b) ZAIT, c) ZTAB y d) ZFOIL. ....	78
Figura 34. Micrografías de MET para ZTAB.....	79
Figura 35. Isotermas de adsorción/desorción y curvas de distribución de tamaño de poro para a) ZAIT, b) ZAIF, c) ZTAB, d) ZFOIL. ....	82
Figura 36. Análisis t-plot para nitrógeno adsorbido a 77 K en a) CBV5020, b) ZAIF, c) ZAIT, d) ZTAB y e) ZFOIL. ....	83
Figura 37. Difractogramas de ZVID2, ZVID3 y ZS1. ....	86
Figura 38. Difractogramas de vidrio molido a partir de botella y de ZS1. ....	87

Figura 39. Isotermas de adsorción para muestras sintetizadas con vidrio. ....	88
Figura 40. Isoterma de adsorción de ZS1 y distribución de tamaño de poro. ....	89
Figura 41. Micrografías de MET para ZS1 .....	90
Figura 42. Isotermas de adsorción para ZTABH, ZAITH y ZTABHH .....	92
Figura 43. Perfiles de rendimiento vs tiempo para zeolitas sintetizadas respecto a isopropil éter (inferior) y propileno (superior). ....	93
Figura 44. Gráficas de barras para rendimientos hacia propileno, isopropil éter y conversión después de 120 min de reacción. ....	95
Figura 45. Composición de AIFOIL en gráfica de relación de disolución vs masa de Al(OH) <sub>3</sub> obtenido. ....	100
Figura 46. Reinterpretación de gráfica de contorno para diferentes factores jerárquicos, incluyendo los sintetizados en este proyecto. [J. Pérez-Ramírez 2009] .....	104
Figura 47. Moles de aluminio vs. moles de Al(OH) <sub>3</sub> obtenidos. ....	121
Figura 48. Relación de capacidad de disolución vs. masa de Al(OH) <sub>3</sub> . ....	122
Figura 49. Variación de parámetros A y B en función de V <sub>NaOH</sub> . ....	124
Figura 50. Masa de aluminio a disolver vs. masa de Al(OH) <sub>3</sub> obtenida. ....	125
Figura 51. Diagrama de equipo de fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K. Diagrama desarrollado por Fernanda Torres en Verano de la Ciencia [2018]. ....	128
Figura 52. Esquema de funcionamiento de un equipo de FTIR .....	130
Figura 53. Esquema de funcionamiento de difractor de rayos X. ....	132
Figura 54. 7 sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais. ....	133
Figura 55. Vista superior de una celda unitaria cúbica mostrando la distancia entre los planos cristalinos (110). ....	134
Figura 56. Emisión de los variados electrones y ondas electromagnéticas de una muestra. ....	136
Figura 57. Esquema de muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido. ....	137
Figura 58. Diferencias entre MEB y MET. ....	138

Figura 59. Microcalorimetrías de CBV8014 utilizando amoníaco 2010 [círculos], 2017 [rectángulos] y con dietil éter en 2020 [triángulos]. .....	139
Figura 60. Señales adquiridas para cada dosis de la microcalorimetría de dietil éter. ....	140
Figura 61. Sistema para obtener correlaciones entre temperaturas de solución y de canastilla de calentamiento. ....	142
Figura 62. Correlación de temperatura de resistencia vs. temperatura de solución (agua).....	142
Figura 63. Correlación de temperatura de resistencia vs. temperatura de solución (glicerina).....	143

## *Índice de Tablas.*

Tabla 1. Tipos de zeolitas de acuerdo a su contenido en silicio.....	12
Tabla 2. Condiciones de operación hasta lograr 1% de conversión antes de comenzar las pruebas de acidez.....	43
Tabla 3. Análisis elemental de residuos sólidos urbanos utilizados para síntesis de zeolitas.....	48
Tabla 4. Condiciones de síntesis para síntesis de cancrinitas a partir de desechos .	56
Tabla 5. Valores de pH al inicio, después de 1h y la diferencia para los distintos antiácidos propuestos .....	66
Tabla 6. Condiciones de síntesis para zeolitas ZSM-5.....	68
Tabla 7. Relación Si/Al y cristalinidad de zeolitas sintetizadas.....	71
Tabla 8. Propiedades texturales de muestras sintetizadas de ZSM-5.....	80
Tabla 9. Condiciones de síntesis por despolimerización-recristalización de acuerdo a Pacheco-Malagón [2007] .....	84
Tabla 10. Estimación de costos de un lote de zeolita producida con residuos.....	97
Tabla 11. Propiedades texturales de catalizadores sintetizados.....	103
Tabla 12. Parámetros A y B .....	122
Tabla 13. Parámetros A y B en función de 4 parámetros.....	123

# CAPÍTULO

# 1

# INTRODUCCIÓN



*The world gives you so much pain and here you are making gold out of it. There is nothing purer than that – **Rupi kaur***



*"Leía mucho, y muy pronto se dio cuenta de cuán poco probable era que tuviese un futuro interesante. Fue una decepción, pero aún se sentía feliz." **El Castillo Ambulante - Diana Wynne Jones***

# 1 *Introducción.*

El suprareciclaje o “upcycling” implica el aprovechar residuos o materiales de desecho para producir materiales, de buena calidad, mayor valor económico y ecológico.

Las zeolitas son aluminosilicatos utilizados en diferentes procesos en la industria, específicamente como catalizadores heterogéneos en el presente trabajo. Un catalizador heterogéneo es aquél que tiene una fase diferente que los reactivos o productos e incrementa la velocidad de una reacción. La síntesis de zeolitas utiliza diversas fuentes de materias primas. En cuanto a silicio, entre los ejemplos más comunes se encuentran la arena, sílice coloidal o pirogénica, metasilicato de sodio, cenizas volátiles o “*fly ash*” producidas en centrales eléctricas [1,2] y tetraetil ortosilicato (TEOS) [3]. Por otra parte, el aluminio para síntesis de zeolitas se obtiene típicamente de hidróxido de aluminio, aluminato de sodio, cloruro de aluminio y nitrato de aluminio [4].

En los últimos años se han investigado fuentes alternativas de Al y Si a partir de desechos, tal es el caso de cenizas de cáscara de arroz (RHA), latas de aluminio o botellas de vidrio. La ceniza de cáscara de arroz, una fuente de silicio altamente puro, ha sido utilizada exitosamente para la síntesis de silicalita-1, faujasita Y y ZSM-5 [5-7]. Para manejar los residuos de una manera más sencilla y reducir el impacto ambiental de la síntesis se ha optado por sustituir reactivos como el NaOH con glicerol, donde se despolimeriza la fuente de silicio. Además, con esta sustitución no se tendrá un cambio significativo del pH en la solución. Es importante considerar el estado actual del manejo de materiales reciclables en nuestro país para poder llegar a pensar en escalar este proceso. A México le falta coordinación entre las industrias de reciclaje y la manufactura de productos de valor agregado. En 2018, la recuperación de vidrio y aluminio fue de 21.7 y 12.7 toneladas, de acuerdo a valores del Diagnóstico Básico

para la Gestión Integral de los Residuos (DBGIR) [20], emitido por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. La mayoría de los centros de reciclaje no están registrados y además son insuficientes. Hasta el 2019, solamente 22 estados del país contaban con una ley para la prevención y gestión integral de residuos.

El aluminio puede llegar a venderse hasta en \$3,000 USD/ton, mientras que el aluminio reciclado llega a venderse en \$1,200 USD/ton, observando una disminución en el precio de materiales reciclados. Las latas de aluminio tienen un rango de precio en \$16.00 MXN/kg. El vidrio por otra parte tiene un precio bajo comparado con el aluminio, \$8.00 MXN/kg. La zeolita comercial que se sintetizó en este trabajo es la ZSM-5, cuyo precio se encuentra entre \$20,000 – 42,000 USD/ton, un precio muy alto a comparación del costo de las materias primas recicladas. El reutilizar desechos para convertirlos en un producto de mayor valor es un gran incentivo para que la población continúe reciclando.

La recolección de basura en algunos municipios no es asumida por los servicios oficiales del gobierno, y los datos de materiales reciclados están subestimados debido al hecho de que la mayoría del reciclaje es hecho por pepenadores o recolectores de basura no autorizados, y no solo en México, en países en desarrollo ocurre lo mismo, como lo reporta Asim [21]. En México existen aproximadamente 2.5 millones de personas que trabajan en recolectar basura [22]. Ellos representan, en la mayoría de los casos, una clase analfabeta de medios modestos y el trabajo de recolectar basura les proporciona una fuente de empleo e ingreso económico que de otra manera sería inalcanzable.

Estudios de cómo hacer que las síntesis de zeolitas sean más amigables con el medio ambiente han sido realizados con anterioridad. Algunos de ellos son remover el uso del agente director de estructura, la síntesis libre de solventes y maneras más eficientes de calentar las soluciones iniciales del gel de síntesis [8,9]. A pesar de esto, el uso de materiales reciclados en la síntesis de zeolitas es ambientalmente deseado

y menos costoso que utilizar materias primas más puras, además que no se han utilizado este tipo de residuos para su uso en catálisis.

En los últimos años, ya se han sintetizado zeolitas a partir de materiales de desecho [10,11]. Terzano logró sintetizar una mezcla de zeolitas a partir de una botella de vidrio y latas de aluminio, pero no logró sintetizar una sola fase de zeolita, además que la pureza de su zeolita obtenida fue baja [12]. Abdelrahman utilizó latas de aluminio y diferentes fuentes de silicio para sintetizar aluminosilicatos [13] para usarlos como adsorbentes de colorantes, de igual manera resultando en múltiples fases zeolíticas. Estos estudios estaban enfocados en producir adsorbentes que fueran amigables con el medio ambiente y no en una síntesis dirigida a una única fase de zeolita. Aun así, existen muy pocos estudios que utilizan latas de aluminio para producir materiales de alto valor agregado como óxido de aluminio [14-16], hidróxido de aluminio y alfa alúmina [17]. Trabajos han sido publicados utilizando vidrio de botellas molido, pero utilizan tratamientos ácidos para remover impurezas [18,19]. Tomando en cuenta lo anterior, se optó por utilizar residuos de aluminio y de vidrio para obtener una sola fase zeolítica en este trabajo.

Para algunas aplicaciones el tamaño de los poros zeolíticos es muy pequeño para hacer reaccionar moléculas grandes. Una de las soluciones a este problema son las zeolitas jerárquicas, las cuales son micro-mesoporosas y ayudan en la difusión molecular de productos. Obtener materiales jerárquicos será de beneficio para reacciones que contengan reactivos con moléculas de gran tamaño como es el caso de la refinación del petróleo, que cada vez requiere el procesamiento de moléculas de hidrocarburos más grandes a gasolina y diesel. También se considera la aplicación de zeolitas en la conversión de biomásas en biorrefinerías contempladas para la producción de biocombustibles.

Dentro de los resultados obtenidos, se muestra la preparación de un material que contiene supermicroporos, además de los microporos ya existentes (diámetro de poro

= 1 – 2 nm) y en algunos casos, materiales mesoporosos (diámetro de poro = 4 nm). Se desarrolló un método para jerarquizar las zeolitas producidas utilizando glicerol a 250 °C. La sustitución de NaOH por glicerol para la despolimerización y el uso del suprareciclaje para la síntesis de zeolitas resultó en materiales cristalinos, con alta área superficial, y dependiendo de las condiciones de síntesis, jerárquicos.

# CAPÍTULO

## 2

# ANTECEDENTES



*La literatura es como la fe: es un paso más allá de la imaginación –  
Chimamanda Ngozi Adichie*



*"Es excelente tener un lugar en el que serenarse cuando algo nos irrita o aflige. La vida  
está llena de momentos difíciles, pero podemos sobrellevarlos si pedimos ayuda de  
forma adecuada." Mujercitas - Louisa May Alcott*

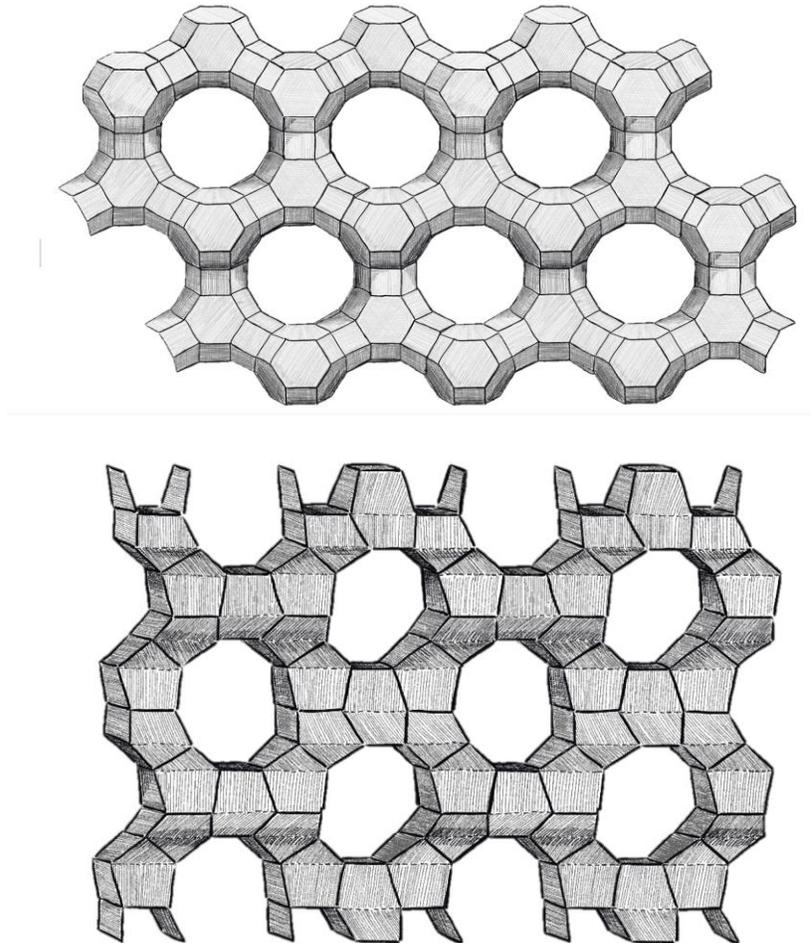
## 2 Antecedentes.

### 2.1 Zeolitas y su uso en catalisis heterogénea.

La catálisis heterogénea es una interdisciplina que se basa en química del estado sólido, física, química de materiales, química computacional, cinética de reacciones, mecanismos de reacción e ingeniería de reacciones [24]. Un catalizador es un material que convierte reactivos a productos, a través de una serie de pasos elementales, en el cual el catalizador participa regenerándose a sí mismo. La parte más importante de los catalizadores son sus sitios activos (o centros activos) en la superficie del sólido. Suelen ser materiales con altas áreas superficiales ( $10 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y pueden ser sólidos ácidos, bases, metales soportados o mezcla de óxidos metálicos [25,26]. Los catalizadores sólidos son favorecidos en procesos industriales debido a que eliminan la separación del catalizador de los productos.

Un gran ejemplo de catalizador heterogéneo utilizado a lo largo de las últimas décadas son las zeolitas. Las zeolitas son silicatos y aluminosilicatos cristalinos unidos por átomos de oxígeno, los cuales producen una red tridimensional que contiene cavidades, es decir, canales de dimensiones moleculares. Dichos canales pueden tener la función de ser canales reactivos en donde su actividad y selectividad se verá incrementada con la adición de sitios activos [8]. Información de la estructura de la red cristalina de átomos (*Framework*) puede elucidar muchas de las propiedades de la zeolita [27]. La estructura de la red cristalina describe la conectividad o topología de la estructura tetraédrica de los átomos en la más posible simetría sin hacer referencia a la composición química, también define el tamaño y la forma de las aberturas de los poros, la dimensión de los canales, el volumen y el arreglo de las cajas ("cages") y los tipos de sitios disponibles para el intercambio de cationes. Las aberturas de poros se caracterizan por el tamaño del anillo que define el poro, designado por un n-anillo (o anillo de n miembros), donde n es el número de átomos T en el anillo. Átomos T puede

entenderse como cualquier catión coordinado tetraédricamente dentro de la estructura cristalina de la zeolita, como se observa en la Figura 1.



*Figura 1. "Frameworks" de zeolita tipo FAU (superior) y tipo MFI (inferior).*

En la mayoría de las representaciones de zeolitas, los enlaces y los átomos de oxígeno son omitidos para mayor claridad. Existen diferentes representaciones estructurales como las cajas, canales, cadenas u hojas que pueden surgir para diferentes tipos de marcos zeolíticos. Por ejemplo, la cadena de pentasil de esquina compartida se

denomina [5<sup>8</sup>] que significaría que la cadena contiene 8 estructuras de anillos de 5 miembros, y es característico de una familia de zeolitas alta en silicio (MFI) [27].

Existen diferentes tipos de zeolitas y pueden catalogarse primordialmente en naturales o sintéticas, donde las zeolitas sintéticas han tenido mayor impacto en la industria, tales como Zeolita A, Zeolita Y, ZSM-5, MCM, etc. En este trabajo no se discutirán zeolitas de tipo natural.

### 2.1.1 *Tipo de marco MFI.*

La zeolita que tiene una mayor representación de este marco zeolítico es la ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5), la cual puede ser descrita en términos de unidades [5<sup>8</sup>] pero es más fácil representarlos con pentasilos como en la Figura 2. Las unidades de [5<sup>8</sup>] se unen para formar cadenas de pentasilos y estas cadenas se unen en forma de espejo por medio de un enlace con un átomo de oxígeno para formar hojas con aberturas de poro de 10-anillo (o anillos de 10 miembros). Cada una de estas hojas está enlazada de forma que pueden obtenerse estructuras tridimensionales. Con 12 átomos T en su estructura asimétrica, el tipo de marco MFI es uno de los más complicados que se conocen.

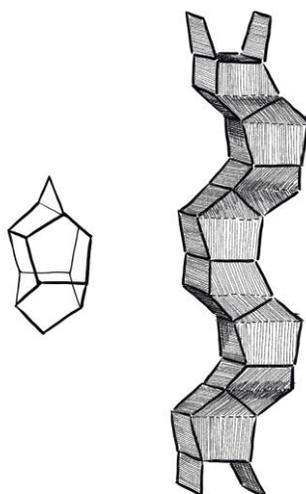


Figura 2. Unidad principal: pentasil (izquierda) y cadena formada por pentasilos (derecha).

### 2.1.2 Aplicaciones de zeolitas en catálisis heterogénea.

Las aplicaciones de las zeolitas van desde el uso en la refinación de petróleo como catalizador para producción de gasolinas de alto octanaje, hasta tamices moleculares para procesos de separación. Son muchas las propiedades que pueden explotarse en las zeolitas como cristalinidad, microporosidad uniforme, alta área superficial, estabilidad hidrotérmica, propiedades ácidas, intercambio iónico, capacidad de adsorción, selectividad o su actividad catalítica

La ZSM-5 en particular, es un material de gran interés para la industria, pues posee un alto grado de estabilidad térmica, elevada acidez y alta selectividad para ciertas reacciones catalíticas y, es por esta razón, que ha sido ampliamente estudiada y modificada [28].

De los usos más importantes de las zeolitas en catálisis se pueden mencionar el craqueo catalítico fluidizado (FCC por “*Fluid Catalytic Cracking*”), metanol a hidrocarburos, producción de monómeros como p-xileno, conversión de benceno y propeno a cumeno, conversión de biomásas a hidrocarburos, alquilación de buteno y

aromáticos; sustitución electrofílica, acilación, halogenación o nitración de aromáticos, isomerización de olefinas y síntesis de aminas. Las aplicaciones de estos materiales micro y mesoporosos en la transformación de moléculas orgánicas han dejado de ser un secreto para la comunidad científica y a lo largo de las últimas décadas se han logrado avances en el diseño, preparación y desarrollo de nuevas estructuras zeolíticas con un control sobre el tamaño de los poros [24]. Mientras siga existiendo desarrollo en cuanto a la síntesis de zeolitas y sus modificaciones post-síntesis, seguirán existiendo nuevas maneras de obtener compuestos valiosos a un menor costo. En el siguiente subcapítulo se discutirá la síntesis de zeolitas.

## 2.2 *Síntesis de Zeolitas*

Las zeolitas naturales y sintéticas poseen rasgos similares respecto a su origen, ya que para ambos casos se necesita un medio alcalino, una fuente de aluminosilicatos y condiciones específicas de presión y temperatura. Los métodos convencionales de síntesis de zeolitas involucran condiciones hidrotérmicas, en las que los materiales se someten a altas presiones y temperaturas. Los factores que influyen en la síntesis de las zeolitas son la pureza de los reactivos, el orden de adición de los mismos, la temperatura y tiempo de cristalización [27]. Para la síntesis de cualquier zeolita se necesita al menos una fuente de silicio, de aluminio, un agente mineralizante, un catión alcalino, agua y el agente director de estructura es opcional. El agente mineralizante más utilizado es el ion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), ya que una función principal es que debe ser capaz de disolver el silicio u otros átomos T; el  $\text{F}^-$  también ha sido utilizado como agente mineralizante. Impurezas de otros metales en las fuentes de materias primas pueden a veces cambiar las condiciones en que la mezcla reactiva debe llevarse a cabo, además de cambiar la forma del cristal o su morfología.

La temperatura a utilizar para la síntesis de zeolitas puede variar entre  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , por ello es que pueden existir diferentes tipos de reactores para la mezcla. Existen las autoclaves de teflón en conjunto con una de acero inoxidable, también hay autoclaves

de plástico, de sólo acero inoxidable o de Cuarzo. Dichas autoclaves deben llenarse entre 30 y 70% en volumen para poder mantener una fase líquida, además de evitar accidentes con una presión autógena. Las autoclaves deben lavarse con HF o NaOH a las mismas condiciones de la reacción para asegurar que próximas síntesis no se vean afectadas.

Por lo general, para sintetizar ZSM-5 se comienza con la mezcla de la fuente de aluminio y la fuente de silicio en un medio alcalino. Se han buscado alternativas para las materias primas y lograr sintetizar zeolitas a partir de diferentes fuentes que puedan tener un impacto ecológico. Uno de estos casos es el uso de ceniza de cáscara de arroz (RHA) como fuente de silicio para la síntesis de silicalita-1, faujasita Y y ZSM-5 [5-7]. En el siguiente subcapítulo se discutirá respecto a otras fuentes que se han utilizado.

Una vez que se tiene la mezcla de los aluminosilicatos, se necesita de un agente director de estructura para que se puedan obtener las características propias de la ZSM-5, como es este caso. Las aminas son los agentes que se utilizan comúnmente, y cumplen con su función de formar canales y cavidades. En un paso posterior de la síntesis, el agente director de estructura sale de las cavidades al calcinar la muestra. La mayoría de las zeolitas sintéticas son policristalinas, esto quiere decir que están conformadas por agregados de cristales de diferentes tamaños.

Después de llevar la mezcla reactiva a una temperatura y tiempo adecuado, se realizan lavados y filtraciones para obtener la zeolita. Si se desea obtener una zeolita protonada, es necesario llevar a cabo una calcinación a la muestra. También se puede optar por un intercambio iónico, en caso de tener una zeolita en su forma sódica [29]. A la síntesis que utiliza agua como solvente y una autoclave para la formación de zeolitas se le conoce como método hidrotermal.

Basándose en la relación Si/Al, las zeolitas pueden clasificarse de acuerdo a la Tabla 1, baja, mediana y alta sílice.

Tabla 1. Tipos de zeolitas de acuerdo a su contenido en silicio

Tipo de zeolita	Relación molar Si/Al	Minerales comunes y su código de marco.
Baja sílice	$\leq 2$	Analcima (ANA), cancrinita (CAN), Na-X (FAU), natrolita (NAT), phillipsita (PHI), sodalita (SOD).
Mediana sílice	2 – 5	Chabazita (CHA), faujasita (FAU), mordenita (MOR), Na-Y (FAU).
Alta sílice	$> 5$	ZSM-5 (MFI), zeolita beta (BEA)

Se utilizó en este trabajo el desecho de anillos de latas de aluminio y papel aluminio para la síntesis de ZSM-5, y como fuente de silicio se utilizarán botellas de vidrio transparente.

### 2.3 *Desechos como materia prima en síntesis de catalizadores.*

La tierra es el mejor hogar que pudiera tener el ser humano, y por tal es importante cuidarla y a la vez proponer nuevas estrategias para suministrar energía para toda la población. Durante años se acumulan desechos en las calles, basureros, e incluso en los hogares, los cuales se podrían rescatar para ser reutilizables y producir materiales adsorbentes o catalíticos. En los últimos años han sido publicados reportes de síntesis de catalizadores utilizando materias primas no comunes [10,11], como el caso de las cenizas volantes para una alternativa a las fuentes de silicio comúnmente utilizadas. Existen varias materias primas que pueden ser utilizadas para la síntesis de zeolitas, pero en general sólo se necesita una fuente de silicio y otra de aluminio. Algunos ejemplos de fuentes de silicio utilizadas son el silicato de sodio, el TEOS, cenizas volantes, sílice coloidal y arena por su alto contenido de silicio. Aluminato de sodio, isopropóxido de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de

aluminio o pellets de aluminio son algunos ejemplos de las fuentes de aluminio más utilizadas para la síntesis de zeolitas [1-4].

Estudios referentes a cómo hacer la síntesis de zeolita más amigable con el medio ambiente incluyen realizar síntesis sin solventes, utilizar un sistema de calentamiento más efectivo para la mezcla reactiva, y remover el uso de agentes directores de estructura. Otra manera que ha sido estudiada en la última década y no con muchos resultados ha sido el uso de materiales reciclados en la síntesis de zeolitas para que sea menos costosa y amigable con el ambiente [8,9,30].

Terzano [12] propuso la síntesis de una mezcla de zeolitas A, P, X y sodalita a partir de latas de aluminio y botellas de vidrio molidas. Terzano obtuvo baja cristalinidad (30%) pero una gran capacidad para realizar intercambio iónico en sus muestras de zeolitas, útil para filtros de metales pesados, fertilizantes y dándoles un uso a este tipo de desechos para darles un mayor valor agregado. Así también como Abdelrahman [2018] que sintetizó varias fases de zeolita como Analcima, P1, LTA, 4A utilizando latas de seven up [13]. En ese trabajo utilizó diferentes fuentes de silicio junto a las latas de aluminio, utilizando como prueba las propiedades absorbentes de los materiales para la remoción de un colorante en agua. La justificación de los estudios era la de obtener adsorbentes y no la de obtener una sola fase particular de zeolita, por lo que parte de la motivación de este trabajo es encontrar la manera de dirigir la síntesis de una fase zeolítica en específico.

Hay pocos estudios relacionados con el uso de latas de aluminio para su reciclado en la preparación de materiales catalíticos o novedosos. Se ha utilizado la lata como se recolecta o se le ha dado un pretratamiento a la lata para remover impurezas de tintes, por ello en este trabajo decidimos utilizar los anillos de las latas de aluminio ya que no se tendría que dar ningún pretratamiento. Óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y  $\alpha$ -alúmina son ejemplos de lo que se ha sintetizado a partir de este desecho de aluminio [14-17].

Utilizar vidrio triturado para la obtención de nuevos materiales a base de silicio tampoco ha sido tan estudiado, y cuando se ha logrado se necesitan utilizar tratamientos ácidos para remover impurezas. Eliminar dichas impurezas requeriría un proceso extra al de la síntesis, por lo que se buscó la manera en lograr sintetizar a pesar de las impurezas en los residuos [18,19].

Pacheco-Malagón y colaboradores demostraron que utilizando RHA y clinoptilolita, podían despolimerizarse en glicerol caliente para formar un organogel que estaba constituido por fragmentos zeolíticos nanométricos. La recristalización de los fragmentos podía ser controlada por una hidrólisis en condiciones básicas en la presencia de un agente director de estructura dando lugar a un material jerárquico. Una variación en el método de síntesis propuesto por Pacheco-Malagón fue utilizada en este trabajo en el caso de la síntesis con botellas de vidrio molido, para comparar con un método hidrotermal clásico en el que se tendría un medio acuoso.

La jerarquicidad en un material es benéfica para la selectividad y rendimiento de reacciones químicas, más de este tema se discutirá en el siguiente subcapítulo.

## 2.4 *Jerarquicidad en catalizadores.*

Las zeolitas han demostrado ser catalizadores útiles para una gran variedad de reacciones ácidas y básicas, sin embargo, para algunas aplicaciones el tamaño de los poros zeolíticos es muy pequeño para hacer reaccionar moléculas grandes. Una de las soluciones a este problema es sintetizar zeolitas jerárquicas. El término jerárquico se refiere a que el material tendrá al menos dos niveles de tamaño de poro, como ejemplo en la zeolita ZSM-5 se tienen microporos y mesoporos, microporos en donde hay sitios activos y mesoporos para que las moléculas grandes puedan reaccionar también [8].

Los materiales jerárquicos contienen sistemas porosos a dos o 3 escalas diferentes, en una estructura ordenada con interconectividad entre los poros. Por ejemplo, la

incorporación de mesoporosidad a las zeolitas que usualmente tienen microporos, mejora la difusión de compuestos dentro de los mesoporos y poder catalizar moléculas más grandes.

A pesar del efecto positivo que da la presencia de microporos con respecto a la selectividad de una ZSM-5, restricciones estéricas decrecen la accesibilidad de moléculas grandes hacia el volumen de microporo durante la reacción. Para que la accesibilidad de moléculas grandes se han propuesto 3 estrategias:

- 1) Síntesis de zeolitas con microporos más largos [31,32].
- 2) Reducción de la longitud del camino intracristalino de difusión al reduciendo el tamaño del cristal de la zeolita [33-36].
- 3) Creando un segundo sistema de porosidad, en este caso mesoporos (2-50 nm) dentro de los cristales de zeolita [37,38].

Se ha desarrollado un procedimiento original para obtener un material sólido que combina la microporosidad de una zeolita sintetizada soportada en un material mesoporoso, basándonos en ideas planteadas por colaboradores [39,40].

Algunas de las aplicaciones para los que se prefiere materiales jerárquicos son la producción de biocombustibles (biodiesel, bioetanol, biogás) a partir de biomasa, la conversión de alcanos a alquenos, la producción catalítica de hidrógeno, entre otras.

Se pueden utilizar dos técnicas para añadir mesoporosidad a las zeolitas, como se observa en la Figura 3:

- a) Técnicas Top-Down (De arriba hacia abajo): involucran la remoción de uno o dos de los componentes importantes en la zeolita, es decir, si se remueve sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se llama desilicación o si se remueve alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se llama desaluminización.
- b) Técnicas Bottom-Up (De abajo hacia arriba): que utilizan agentes suaves o duros, como surfactantes, materiales orgánicos.

Dependiendo de la técnica de síntesis, es posible obtener 3 tipos diferentes de materiales: cristales de zeolitas jerárquicos, nanocristales de zeolitas jerárquicas y cristales de zeolita soportados [9], como se muestra en la Figura 4.

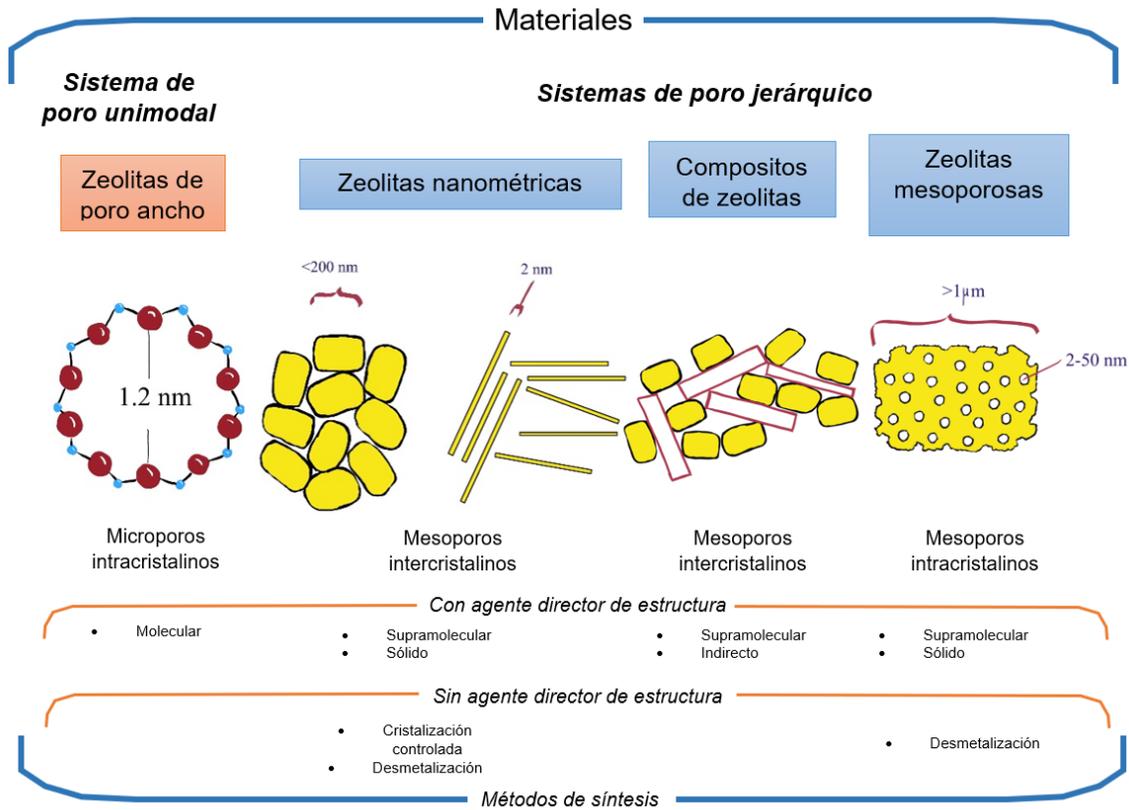


Figura 3. Métodos de síntesis de zeolitas mesoporosas con agente y sin agente director de estructura. Reinterpretación de K. Egeblad [2008].

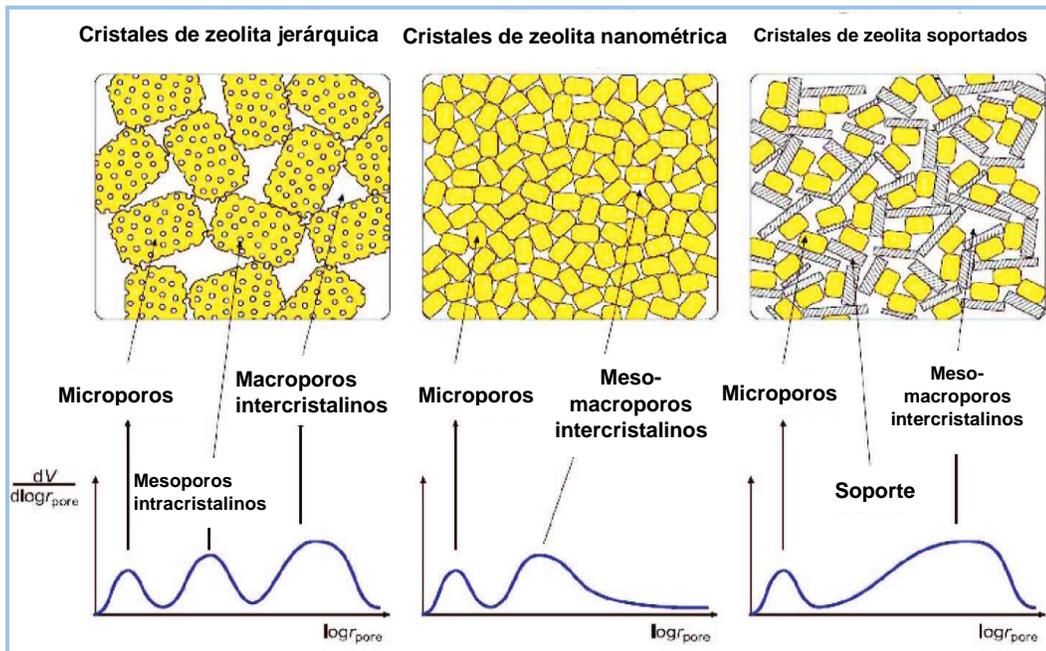


Figura 4. Tipos de zeolitas con propiedades mesoporosas: zeolitas jerárquicas, nanocristales de zeolita y zeolitas soportadas. J. Pérez-Ramírez [2008].

#### 2.4.1 *Despolimerización-Silanización-Recristalización (DSR) como método para jerarquización de zeolitas.*

Otro método para añadir mesoporos en las zeolitas es agregar un agente silanizante durante los primeros pasos de la síntesis. Los organosilanos exhiben una alta afinidad hacia los silicatos y los aluminosilicatos presentes en los organogeles de la síntesis, así también como a las unidades protozeolíticas formadas en las primeras etapas de las zeolitas. Los organosilanos pueden ser anclados a los silicatos y nanopartículas dando lugar a diferentes tipos de estructuras organofuncionalizadas de silicio. Después de que se lleve a cabo la cristalización de la zeolita, se lleva a cabo un proceso de calcinación en el cual, la zeolita que se obtiene es una zeolita jerárquica, en donde la mesoporosidad se debe al espacio que estaba ocupando el organosilano. Utilizar el agente silanizante, no únicamente nos da como resultado un material jerárquico, sino que también, el tamaño de los nanocristales se ve disminuido en gran cantidad, como

se observa en la Figura 5. En el trabajo de Serrano, se puede observar que el área BET y el área mesoporosa/externa incrementa, al contrario del área microporosa que se reduce, debido a la formación de mesoporos [42].

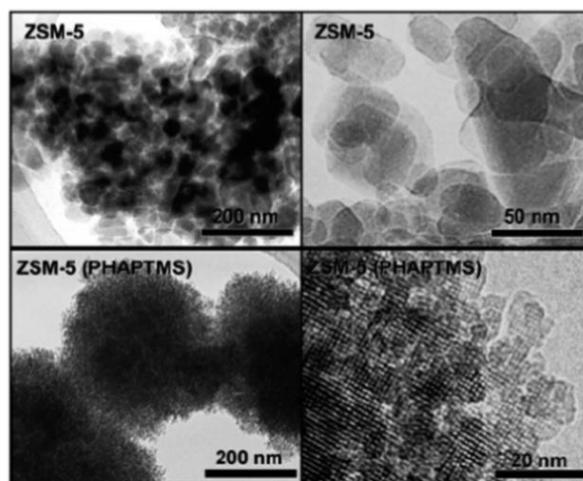


Figura 5. Cristalización de zeolitas silanizadas: ZSM-5 convencional (arriba) y ZSM-5 jerárquica silanizada con PHAPTMS (abajo). D. P. Serrano [2013].

Un esquema de cómo se lleva a cabo esta síntesis con agente silanizante, además del agente director de estructura y los cristales formados de zeolita se muestra en la Figura 6.

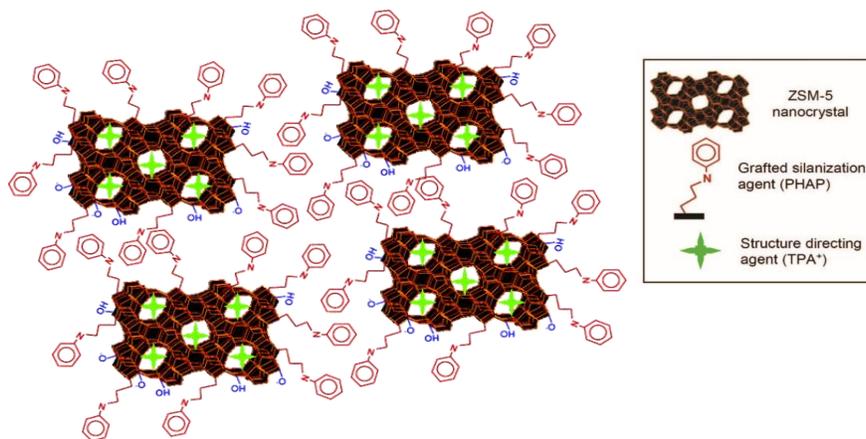


Figura 6. Representación esquemática de la recrystalización de zeolita con un agente silanizante. D. P. Serrano [2013].

Al inicio de este proyecto, se propuso utilizar un método propuesto en el laboratorio anteriormente por una alumna de doctorado [41] para lograr obtener materiales jerárquicos. El método consistía en juntar las técnicas de despolimerización-recristalización de Pacheco-Malagón y la silanización de Serrano, obteniendo lo que describo como Despolimerización-Silanización-Recristalización. El método consiste en despolimerizar una zeolita comercial CBV5020 con glicerina, hidrolizando con un volumen de agua  $V_1$ , silanizando con fenilaminopropiltrimetiloxisilano (PHAPTMS), se agrega un volumen con agente director de estructura (TPAOH), continuando con una segunda hidrólisis de un volumen  $V_2$ , después un tratamiento hidrotérmico, seguido del lavado, secado y calcinado respectivo, dónde  $V_1$  es el 10% que  $V_2$ .

Se replicaron las condiciones de síntesis de dicha modificación en jerarquicidad y sus resultados se discutirán en esta tesis.

## 2.5 *Acidez en zeolitas.*

El estudio de la acidez en las zeolitas como catalizadores es de alta importancia ya que se necesita conocer su naturaleza, la fuerza y la densidad de los sitios ácidos para saber si se tiene una alta actividad y selectividad en una reacción.

La naturaleza de los sitios puede estudiarse con FTIR, NMR o XPS. Otras técnicas como desorción a temperatura programada (TPD) o microcalorimetría de adsorción puede darnos información respecto a la fuerza y densidad de los sitios. La fuerza de los sitios depende de la estructura de la zeolita (geometría), las distancias entre enlaces T - O y los ángulos T - O - T, la relación de Si y el metal "T" que se utilice ( $Al^{3+}$  por ejemplo, Si/Al) y la naturaleza del ion metálico en el marco [24]. Por ello es que los sitios ácidos tipo Brønsted pueden clasificarse como fuertes, medios o bajos.

Por lo general, la determinación de acidez en zeolitas no es sencilla ya que se tienen dos tipos diferentes de acidez que pueden coexistir en el mismo material: sitios ácidos tipo Lewis y sitios ácidos tipo Brønsted, representados en la Figura 7.

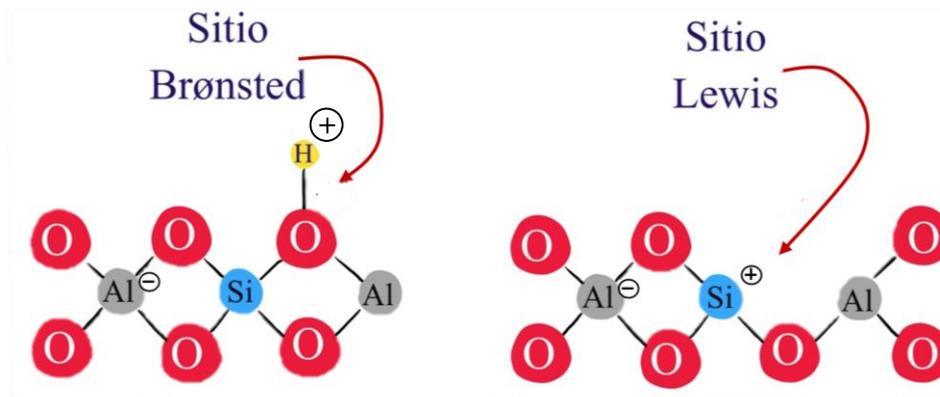


Figura 7. Sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.

Los sitios Brønsted ácidos son generados en las superficies de las zeolitas cuando un átomo de  $\text{Si}^{+4}$  es reemplazado por un catión metálico trivalente, el mejor ejemplo de esto es el  $\text{Al}^{+3}$ , aunque también pudiera tratarse de una zeolita que contenga B, Ga, Fe, y otros. Esta substitución crea una carga negativa en la superficie que puede ser compensada por un protón ( $\text{H}^+$ ) [8], aunque la presencia de Al introduce una inestabilidad en la superficie debido a su ligera diferencia en radio iónico con respecto al Si, hay una tendencia del Al a migrar hacia afuera de la estructura formando especies de Al hexacoordinadas denominadas “*extra framework aluminum*”. Este tipo de especies son más probables en muestras con alto contenido de aluminio. Se cree que esa especie de aluminio es responsable de acidez tipo Lewis en las zeolitas [43]. Los sitios Brønsted se han asignado a grupos hidroxilos que forman puentes entre el Si y el Al del marco zeolítico.

Desde el punto de vista de las zeolitas, el número total de sitios Brønsted están relacionados directamente al número total de átomos T (III) presentes. Debido a la microporosidad de las zeolitas, los protones internos actuarían como centros Brønsted en la catálisis heterogénea.

Los sitios ácidos tipo Lewis son esencialmente centros que tienen la capacidad de aceptar electrones, pueden ser cationes o diferentes especies de aluminio. Los sitios

Lewis están relacionados a la presencia de aluminio en la superficie. Este tipo de acidez puede deberse a extracción de aluminio del marco zeolítico o a cationes metálicos que balancean la carga negativa del marco.

Los ácidos de Lewis son utilizados en catálisis homogénea principalmente, y una manera para convertir esos ácidos de Lewis corrosivos a un catalizador más amigable con el medio ambiente es soportando los ya conocidos ácidos en un material de alta área superficial. En el caso de las zeolitas, tienen la capacidad de poder tener en su estructura este tipo de acidez.

A temperaturas alrededor de 200 °C, los hidrógenos de los sitios ácidos Brønsted pueden moverse entre los sitios y a temperaturas mayores a 500 °C los hidrógenos se perderán por deshidroxilación que se ve acompañada por un incremento en la acidez tipo Lewis [44,45], como se observa en la Figura 8.

Sustituciones isomórficas, ya sea por síntesis o por un post-tratamiento, llevará a los metasilicatos que tienen estructuras zeolíticas a donde haya sitios "T" en donde elementos trivalentes como Ga, Fe, In, B y otros, lograrán que la acidez de los catalizadores sea ajustable. En este trabajo se tienen impurezas de Mg, Fe y Ca en su mayoría, las cuales pueden afectar positiva o negativamente a la acidez de los materiales sintetizados.

La acidez en zeolitas depende de muchos factores, y como resultado, varios métodos de caracterización se han utilizado para la identificación y cuantificación de sitios ácidos Brønsted o Lewis, usualmente interactuando unos entre otros, deben ser considerados.

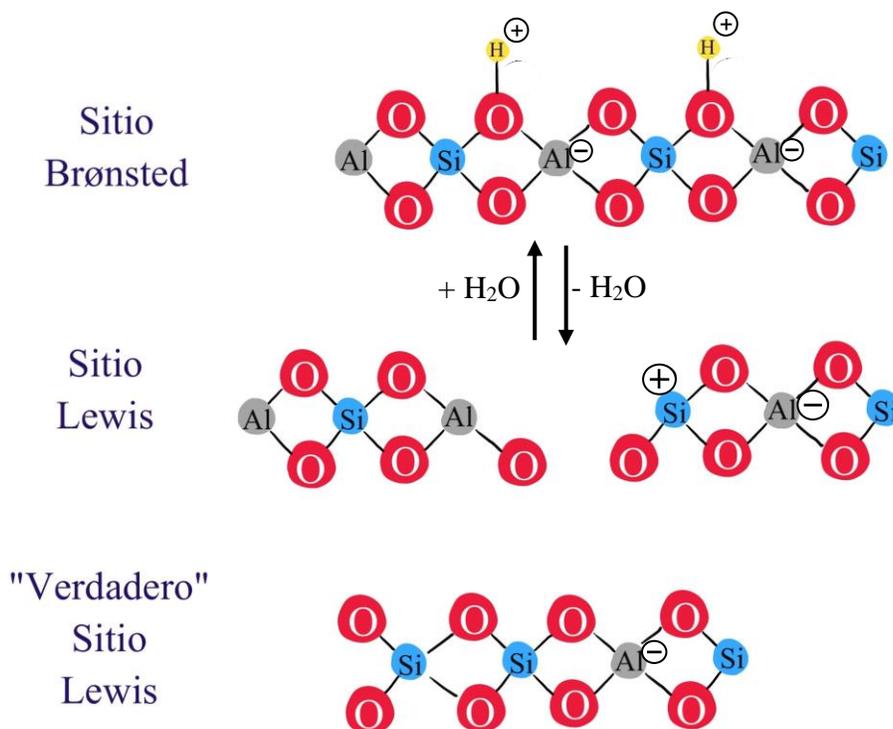


Figura 8. Diferencias entre sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.

## 2.6 Prueba de acidez en catalizadores: Deshidratación de isopropanol.

Una vez que se sintetizan materiales hay que probarlos para saber su rendimiento en una reacción en específico. En el caso de los catalizadores, es necesario llevar a cabo pruebas de acidez o pruebas catalíticas para conocer el comportamiento del catalizador en una reacción de importancia. Tener reacciones para probar catalizadores, además de las técnicas de caracterización ya mencionadas, es una gran herramienta para obtener información de las propiedades ácido-base, el tamaño del poro, y el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos en los catalizadores.

Se han elaborado distintos métodos para caracterizar los sitios ácidos y básicos incluyendo la titulación con varias moléculas de prueba, métodos espectroscópicos, adsorción de moléculas de prueba, entre otros. El problema con este tipo de caracterizaciones es que algunas veces, las condiciones a las que se realizan dichos

experimentos están lejos de las condiciones que se tendrían en una reacción en particular. De ahí que no se sabría si los sitios caracterizados a diferentes condiciones seguirán teniendo las mismas propiedades, aunque cambien sus parámetros como temperatura o presión por mencionar algunos ejemplos.

La prueba de acidez en catalizadores es una de las pruebas catalíticas que más se han estudiado debido a las propiedades ácidas de las zeolitas. En general, existen límites bajos y altos para la fuerza de acidez requerida para que exista una reacción catalítica en particular. Los sitios ácidos más fuertes se requieren para catalizar el craqueo de parafinas, seguidos en fuerza para craqueo de cumeno e isomerización de o-xileno, mientras que la deshidratación de alcoholes es catalizada por casi todos los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador [46], es decir, requiere de la fuerza de sitios ácidos más baja para llevarse a cabo.

La deshidratación de alcoholes en zeolitas se realiza mediante la interacción de la molécula de alcohol con un sitio ácido Brønsted o Lewis. Cuando ambos sitios están presentes, la ruta de la reacción que involucra los sitios ácidos tipo Brønsted será la que domine la reacción. En principio pueden formarse 2 productos: éteres y olefinas.

El primer paso en la deshidratación de alcoholes es la adsorción en un sitio ácido Brønsted o Lewis, seguido del rompimiento del grupo OH y la formación de una especie alcoxi. Cuando los sitios Brønsted son los más activos, agua es eliminada en este paso. El grupo alcoxi resultante se descompone a un alqueno y un protón, para el caso de los sitios Brønsted, esto regenera el sitio activo. Cuando los sitios ácidos tipo Lewis son los más activos, el grupo OH previamente roto y el protón generado por la descomposición del ion carbenio se recombinan y se desorbe una molécula de agua, regenerando de esta manera el sitio Lewis. Hay que hacer notar que la producción de olefinas puede reaccionar después hacia una isomerización u oligomerización llevando a una desactivación del catalizador.

Deshidratación de isopropanol o propan-2-ol dará como resultado la formación de propeno en zeolitas donde predomine el carácter ácido, mientras que si fuera de

carácter básico se formará acetona. Ya sea que la zeolita tenga ambos tipos de acidez Brønsted o Lewis, siempre se formará propeno. El otro producto que se formará será isopropil éter. Cuando se hable de mecanismos en zeolitas se deberá tener en cuenta la formación de carbocationes y un rompimiento  $\beta$  inicial, así como la formación de ion carbenio para lograr llegar a los productos [44,47], un ejemplo del mecanismo que puede realizarse se presenta en la Figura 9.

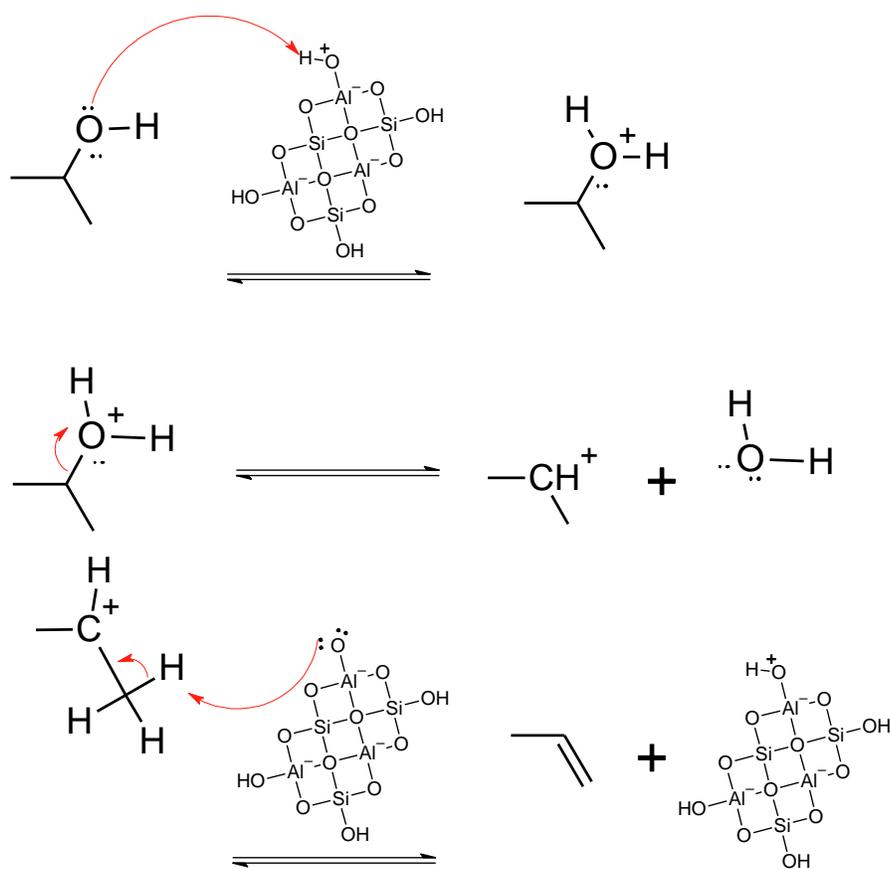


Figura 9. Mecanismo propuesto para la deshidratación de isopropanol.

# CAPÍTULO

# 3

# JUSTIFICACIÓN



*Quien no se mueve, no siente las cadenas – Rosa Luxemburgo*



*“En el mundo hay muchísimas Beth, tímidas y tranquilas, sentadas en rincones hasta que alguien las necesita y que viven para los demás tan alegremente, que nadie se da cuenta de los sacrificios que hacen hasta que el grillo del hogar cesa de chirriar y desaparece el dulce rayo de sol, dejando atrás silencio y sombra.” Mujercitas - Louisa May Alcott*

### **3 Justificación**

Las zeolitas son ampliamente utilizadas en la industria como catalizadores y representan un producto de alto valor. Durante la última década se han realizado investigaciones para utilizar residuos de Al y Si como fuente de materia prima en este tipo de materiales, de tal manera que se obtendría un método de síntesis con un impacto económico, social y ambientalmente positivo. Métodos novedosos o post-tratamientos que involucren modificaciones a las propiedades fisicoquímicas de los materiales generarán nuevas formas de obtener compuestos valiosos a un menor costo. Por lo tanto, en este trabajo se propone una síntesis alternativa de ZSM-5 que pruebe la factibilidad del uso de desechos de aluminio y vidrio para brindar los beneficios del suprareciclaje con impactos positivos para México.

# CAPÍTULO

## 4

# HIPÓTESIS



*Hay grandeza en esta concepción de la vida, ... que mientras este planeta ha ido girando según la constante ley de la gravitación, se han desarrollado y se están desarrollando, a partir de un comienzo tan sencillo, infinidad de formas cada vez más bellas y maravillosas – **Charles Darwin***



*"No me quedó otro remedio que vivir como una ermitaña. En el gran mundo me persiguieron y me juzgaron mal, me hirieron y me calumniaron tanto... y sin embargo, Dios, que ve en mi alma, sabe que jamás hice daño a nadie." **Reinas Malditas - Cristina Morató***

## **4 Hipótesis**

Los residuos de aluminio y botellas de vidrio sustituirán a fuentes convencionales de materias primas en la síntesis de ZSM-5 de grado catalítico. El método de despolimerización-recristalización (D-R) utilizando glicerol, daría lugar a cristales más pequeños y por lo tanto a áreas superficiales mayores, además de ofrecer un método de post-síntesis de materiales para obtener jerarquicidad. La acidez y jerarquicidad de estos materiales podrá ser controlada a partir de diferentes relaciones estequiométricas de los residuos que dependerán a su vez de las impurezas que contengan.

# CAPÍTULO

# 5

# OBJETIVO

# GENERAL



*El diablo no es el príncipe de la materia, el diablo es la arrogancia del espíritu, la fe sin sonrisa, la verdad jamás tocada por la duda. –Umberto Eco*



*"Se puede vivir sin alma, mientras sigan funcionando el cerebro y el corazón. Pero no se puede tener conciencia de uno mismo, ni memoria, ni nada. No hay ninguna posibilidad de recuperarse. Uno se limita a existir, como una concha vacía." Harry Potter y el prisionero de Azkaban – J. K. Rowling*

## **5 Objetivo general**

Explorar la posibilidad de obtener materiales de alto valor agregado tipo ZSM-5 a partir de residuos de aluminio y vidrio, caracterizando sus propiedades fisicoquímicas, análisis superficial, porosidad y acidez. Además de, obtener catalizadores jerárquicos para su uso en la transformación de moléculas grandes como en el procesamiento de petróleo crudo pesado y en biorrefinerías que utilicen biomásas.

# CAPÍTULO

# 6

# OBJETIVOS PARTICULARES



*Todo lo que ella hizo o deshizo, por disparatado que pareciese a un observador sin prejuicios, fue hecho con lo que se deben hacer las cosas, es decir, con valor y sin temor a las consecuencias. Es esta forma, cada quien tiene derecho de obrar como le parezca. Pero echarse al agua a nadar y no querer al mismo tiempo mojarse la ropa, esto, es imposible. –*

**Remedios Varo**



*"Quédate con esta ocarina. Tócala de vez en cuando como recuerdo de este bosque..." The Legend Of Zelda: Ocarina Of Time - Aikra Himekawa*

## 6 Objetivos particulares

- Caracterizar los residuos de aluminio y vidrio a utilizar durante la síntesis. Identificar impurezas y su posible papel en la zeolita producida.
- Desarrollo de metodología para el tratamiento de residuos de aluminio y vidrio antes de ser utilizarlos.
- Obtener condiciones de disolución óptimas de Al en NaOH.
- Utilizar el método de despolimerización – silanización – recristalización en zeolitas comerciales ZSM-5.
- Sintetizar ZSM-5 a partir de desechos de aluminio (papel aluminio, anillos de aluminio) por el método hidrotérmico.
- Sintetizar ZSM-5 a partir de desechos de aluminio (papel aluminio, anillos de aluminio) y vidrio molido por el método despolimerización-recristalización.
- Caracterizar los catalizadores en sus propiedades texturales mediante fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K, espectroscopía de infrarrojo (FTIR) con adsorción de piridina, difracción de rayos X (DRX) para conocer las fases cristalinas obtenidas en las síntesis, acidez y propiedades texturales. Además de caracterizar morfológicamente cada catalizador con microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) para observar la forma y tamaño de los cristales.
- Despolimerizar-recristalizar las muestras sintetizadas por el método hidrotérmico para obtener zeolitas jerárquicas.
- Probar los catalizadores sintetizados en una reacción de deshidratación de isopropanol para evaluar acidez.

# CAPÍTULO

## 7

# MATERIALES Y MÉTODOS



*Me dijeron:*

*- O te subes al carro o tendrás que empujarlo.*

*Ni me subí ni lo empujé. Me senté en la cuneta y alrededor de mí, a su debido tiempo, brotaron las amapolas. – Gloria Fuertes*



*“Lo que uno ve y oye depende en gran medida del lugar donde esté, y también depende de la clase de persona que uno sea.” Las Crónicas De Narnia: El Sobrino Del Mago - C. S. Lewis*

## 7 Materiales y métodos

### 7.1 *Tratamiento previo a desechos de aluminio y vidrio.*

Como fuentes de materia prima de aluminio se utilizarán anillos de latas y papel aluminio. La razón por la cual se decidió utilizar únicamente el anillo de la lata es por su pureza en aluminio, en comparación con el resto de una lata convencional que por lo general llevan tintas o recubrimiento de polímero. El papel aluminio es de marca comercial OXXO.

En un vaso de precipitado se hicieron reaccionar 50 ml de NaOH [2.5M] con 2 gramos de papel aluminio y en un vaso diferente 2 gramos de anillos de latas con 50 ml de NaOH [2M]. Desde que el aluminio está en contacto con una solución cáustica se comienzan a observar burbujas producidas desde la superficie del residuo de aluminio, estas burbujas son hidrógeno producido mediante la siguiente reacción [48]:



Existe una serie de pasos intermedios en esta reacción, aunque los productos principales son el hidrógeno y a mayores tiempos, el hidróxido de aluminio. Hay que señalar que esta reacción es altamente exotérmica y que la producción de hidrógeno es suficiente para producir una explosión si se mantiene cerrado un recipiente que contenga dicha mezcla.

Ambas soluciones se dejaron durante 2 días hasta que cristales blancos comenzaron a formarse. El precipitado formado fue lavado con agua desionizada y centrifugado para su posterior análisis. Después se llevó a secar durante 12 horas a 110 °C. A estos polvos se les denominó AITAB (provenientes de anillos de lata) y AIFOIL (proveniente de papel aluminio) y se utilizaron como fuente de aluminio en la síntesis de ZSM-5.

La fuente de silicio que se utilizó para la síntesis fue Aerosil 380 (Evonik) y botellas de vidrio molidas. El vidrio fue quebrado con un martillo en pedazos de manera que pudieran contenerse en un mortero para después llevar a cabo una molienda. La molienda se llevó a cabo hasta que se pudiera observar un polvo de color blanco, para después utilizar un tamiz con 3 mallas: #60, #120 y #150 y únicamente utilizar los polvos obtenidos en los fondos ( $< 90 \mu\text{m}$ ).

## 7.2 *Síntesis de caucinitas por el método hidrotermal.*

La síntesis hidrotermal es cuando se lleva a cabo la síntesis de una sustancia por medio de reacciones químicas en una solución de agua, en un recipiente cerrado y por encima de la presión y temperatura ambiente. A demás de las materias primas recicladas anteriormente mencionadas, también se utilizó NaOH (99-100% Sigma), bromuro de tetrapropilamonio (+98% Sigma) como un agente director de estructura y en algunos de los materiales se utilizó Aerosil 380 (>99.8 % Evonik) como fuente de silicio en lugar del vidrio molido, para su posterior comparación.

Se disolvieron 2 g de anillos de latas de aluminio en una solución de 50 ml de 2.5 M de NaOH, dejando pasar de 8 a 10 horas para que se disolviera por completo, y en un vaso diferente, se disolvieron 2.2 g de Aerosil 380 en una solución de 50 ml de 2.5 M de NaOH. Cuando ambas soluciones están disueltas se mezclan en un solo matraz volumétrico. Se procedió a calentar la mezcla a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y se añade un volumen de 1.3 ml de agua destilada, seguido de 1.3 ml de TPABr (1.5 N) y finalmente un volumen de 19 ml de agua destilada. Mezclados los reactivos se deja reaccionar durante 1 hora, para después, mientras la solución estaba caliente, se vació el contenido en una autoclave de acero inoxidable con vaso de teflón, manteniendo una temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 horas. Pasado el tiempo, la solución obtenida se lavó y centrifugó hasta 6 veces para obtener el producto zeolítico, corroborando que su pH disminuyera hasta 7. El secado de la muestra se realizó durante 6 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por último, se

pasaron los sólidos a una mufla para calcinarlos a 600 °C con una rampa de 5 °C/min. El producto obtenido se denominó ZTAB1.

ZF1 es el mismo procedimiento, sólo cambió la fuente de aluminio por papel aluminio. A diferencia de las muestras anteriores, ZTAB2 y ZF2 sólo variaron en estequiometría de agua y en el tiempo del tratamiento hidrotérmico. ZVID1 fue la primera síntesis utilizando el vidrio molido como fuente de silicio, siguiendo los mismos pasos de síntesis anteriormente mencionados. ZTAB3 y ZF3 únicamente cambió su estequiometría en general.

7.3 *Síntesis de ZSM-5 por el método hidrotérmico.*

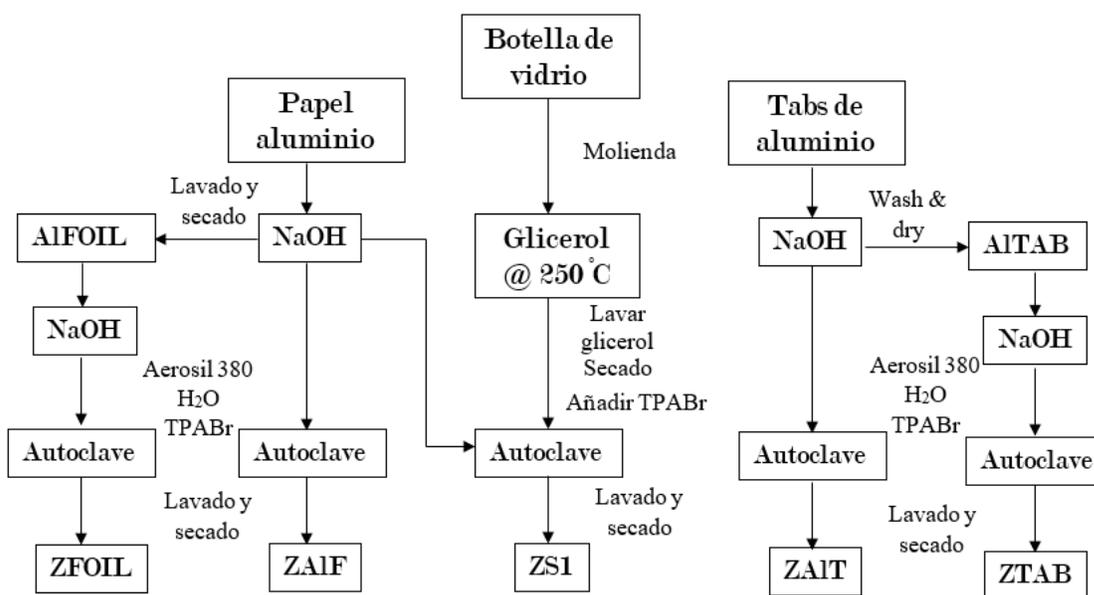


Figura 10. Esquema de metodologías utilizadas para la síntesis de ZSM-5 utilizando residuos de aluminio y silicio.

Al principio de la síntesis, 0.2 g de AlTAB o AlFOIL se disolvieron en 16 ml de NaOH [1.3M] en un vaso de precipitado. La solución que contiene silicio se preparó mezclando 7.4 g de Aerosil 380 con 74 ml de H<sub>2</sub>O y utilizando agitación, para después verter la solución que contenía aluminio junto con 4.2 g de TPABr y manteniendo esta solución a 75 °C durante 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añejó durante 12 horas antes de traspasarse a una autoclave de acero inoxidable con envase de teflón para el tratamiento hidrotérmico, con una temperatura de 170 °C por 72 h. Después el producto se filtró, se hicieron lavados con agua destilada, para después secarlo por 12 horas a 373 °C y después calcinarlo a una rampa de 1 °C/min hasta 823 K durante 6 h. Las zeolitas producidas fueron ZTAB y ZFOIL.

Dos productos más fueron sintetizados (ZAIF y ZAIT), a partir de la adición directa de las soluciones de Al preparadas con los residuos de aluminio hacia la solución que contiene silicio, sin que sea involucrado la formación de precipitado de aluminio. La Figura 10 muestra un esquema en donde se observan todas las síntesis mencionadas.

Se utilizará TPABr en comparación a otros autores [P. Pérez-Romo, 2010], debido a que, si se utiliza un hidróxido al momento de realizar la hidrólisis, se tendrá mayor cantidad de agua que la calculada a la síntesis, en cambio, utilizando bromo, se formará un ácido que ayudará a mantener el pH de la mezcla reactiva.

## 7.4 *Despolimerización - Recristalización*

Se realizó el mismo procedimiento descrito por Pacheco Malagón et. al [2007] para obtener ZSM-5 a partir de la despolimerización de una fuente de silicio y la recristalización con ayuda de un agente director de estructura. En dicho trabajo se realizan 6 síntesis diferentes, variando la relación de ceniza de cáscara de arroz (fuente de silicio) con la de clinoptilolita (fuente de silicio y aluminio), la relación de volumen de glicerol añadido con la cantidad de sólidos que se utilizan, las diferentes condiciones de hidrólisis y distintos tiempos de maduración. Se realizaron 3 de estos

procedimientos para saber si se podían utilizar las materias primas de este trabajo: papel aluminio, anillos de latas y vidrio molido. Las síntesis que se realizaron fueron las siguientes: S1, S5 y S6 [6]. Para las síntesis S5 y S6 se utilizó AIFOIL y Aerosil 380, al contrario de S1 que se utilizó vidrio molido como fuente de silicio.

Los pasos en todas las síntesis de este tipo son los mismos: Se hacen reaccionar glicerol con una mezcla de Aerosil o vidrio molido con AIFOIL a 250 °C con agitación durante 3 horas. En el caso de la zeolita sintetizada con vidrio molido, el vidrio se molió hasta obtener partículas más pequeñas a 100 µm antes de que se añadiera el vidrio a la glicerina a una relación de 10 ml de glicerina / g de vidrio. Después, una hidrólisis a la mezcla de glicerol y zeolita fue añadida, en donde se añadió el agente director de estructura TPABr, previamente disuelto. El precipitado formado después de la primera introducción de TPABr fue lavado y centrifugado con agua. En la etapa de maduración, la hidrólisis se repitió una segunda o tercera vez, dependiendo de la síntesis. Finalmente, la solución se vertió a una autoclave de acero inoxidable para un periodo de añejamiento de 72h a 135°C. Pasadas las 72 horas, se realizó un lavado con centrifugación, se dejó secar a 85 °C y se calcinó a 500 °C por 24 h. El resultado de esta síntesis fue la zeolita denominada ZS1.

El rendimiento de cada zeolita sintetizada puede observarse en la Tabla 7, el cual fue calculado como la relación entre la masa calcinada de zeolita (asumiendo una alta pureza) y la masa de los materiales utilizados como materias primas. El método de despolimerización-recristalización puede utilizarse también para despolimerizar zeolitas previamente sintetizadas, como un método alternativo para obtener jerarquicidad.

## 7.5 *Despolimerización - Silanización - Recristalización*

Como se había mencionado en capítulos anteriores, este método es una combinación de la despolimerización-recristalización y la silanización anteriormente descritas. El

procedimiento se puede observar en la Figura 11. Primero se agregó glicerina a un matraz de 125 ml con una relación de 10 ml de glicerina : 1 g de zeolita. Se calentó el matraz ya sea en un baño de glicerina caliente, en un baño de arena o con una mantilla de calentamiento hasta alcanzar 250 °C, una vez que alcanzó dicha temperatura se añadió la masa de catalizador para dejar agitando durante 2 horas (Despolimerización). Después de las 2 horas, se enfrió el matraz a 80°C - 110 °C y se procedió a realizar una primera hidrólisis con un volumen de agua  $V_1$ , seguido de un volumen de agente silanizante al cual se denominará  $V_{PHAPTMS}$ , posteriormente se añadió un volumen de agente director de estructura denominado  $V_{TPA}$ , finalmente se realizó una segunda hidrólisis con un volumen de agua  $V_2$ . El volumen  $V_1$  será el 10% del volumen  $V_2$ .

Para este caso se utilizó 0.00803 moles de TPAOH para calcular el  $V_{TPA}$  y 0.009707 moles de PHAPTMS para calcular  $V_{PHAPTMS}$ . Si la CBV5020 tiene un contenido de 50 moles de SiO<sub>2</sub>, se utilizaría un 0.01814% en mol de PHAPTMS y 0.01606% en mol de TPAOH. Después de añadir estos reactivos a la mezcla se dejó pasar 1 hora, para después pasar la mezcla a una autoclave, calentarla a 170 °C y mantenerla durante 15 horas en una estufa. Pasado el tiempo se llevó la autoclave a un enfriamiento con baño de hielos y agua para continuar con un filtrado del producto, proceder a secarlo y calcinarlo a las mismas condiciones ya mencionadas. El producto obtenido de este proceso se denominó JH\_Z1.

Durante una estancia en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se llevó a cabo el mismo procedimiento para las muestras MMZ-154, MMZ-153, MGC-92, se discutirán los resultados obtenidos de dichas muestras antes y después de su post-tratamiento con la despolimerización-silanización-recristalización.

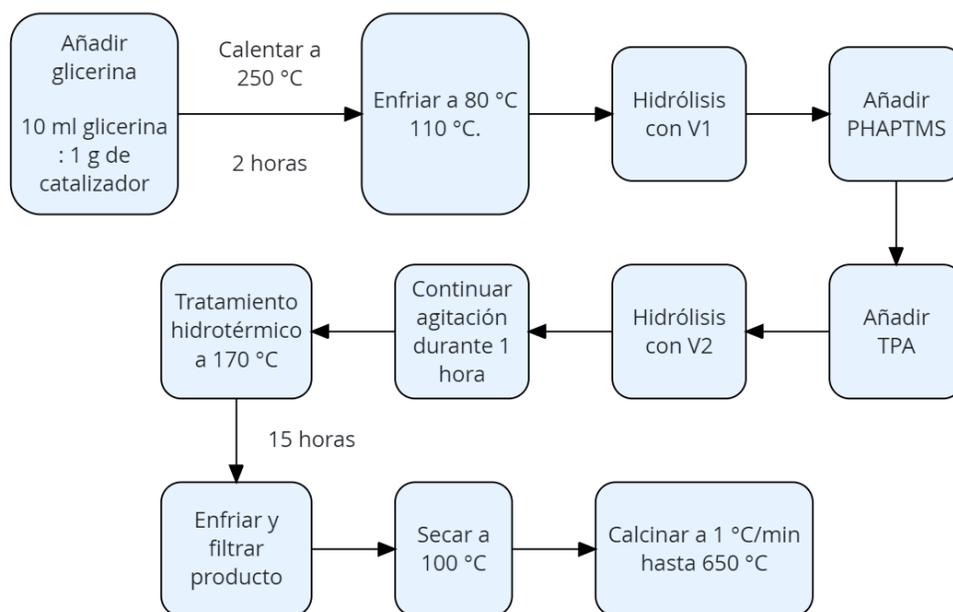


Figura 11. Esquema para la despolimerización-silanización-recristalización de zeolitas.

## 7.6 Caracterización de catalizadores.

En este subcapítulo se presentan las técnicas que se utilizaron para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores y materias primas desarrolladas durante este proyecto, también se hablará de las condiciones de trabajo a las cuales se utilizaron los equipos. El entendimiento de las diversas técnicas de caracterización es coadyuvante en el desarrollo de nuevos materiales y su posterior aplicación. Más información sobre los fundamentos de las técnicas de caracterización se encuentra en el Anexo C.

### 7.6.1 Fisisorción de $N_2$ a 77 K.

La técnica de fisisorción de  $N_2$  se empleó para la obtención de propiedades texturales como área superficial, volúmenes de poro, área BET, mesoporosa, microporosa. El

equipo a utilizar fue construido en el laboratorio de síntesis de reacciones catalíticas y termodinámica de superficies. Previo al análisis, la muestra fue desgasificada a 200 °C. La distribución de tamaño de poro se determinó utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda con la desorción de las isotermas.

### 7.6.2 *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)*

Se utilizó piridina como molécula de prueba en la identificación de sitios ácidos en zeolitas, además de conocer el espectro de cada zeolita sintetizada y compararlo con una zeolita comercial. El modelo del equipo utilizado fue un Bruker modelo Vector 22 equipado con una celda de reflectancia difusa, utilizando 150 escaneos a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se obtuvieron discos de una solución con la zeolita producida al 5 % en KBr.

Esta técnica de caracterización nos permitió evaluar los tipos de sitios ácidos en las zeolitas sintetizadas y observar si existía alguna modificación en la acidez debido a impurezas de las materias primas. Las vibraciones correspondientes a sitios ácidos Brønsted se presentan a una vibración de 1540  $\text{cm}^{-1}$  y 1485  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la piridina adsorbida físicamente o enlazada a sitios Lewis presenta vibraciones en 1485  $\text{cm}^{-1}$  y 1440  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.6.3 *Difracción de rayos X*

Para corroborar la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 se utilizó un difractómetro de rayos X con un sensor de ojo de lince modelo Bruker D8 ADVANCE, con una fuente de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ),  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . El porcentaje de zeolita en las muestras fue calculado dividiendo el área de los picos característicos de la zeolita entre el área de todos los picos del difractograma, multiplicado por 100. El tamaño promedio de los cristales de

zeolitas fue calculado con base a la ecuación de Scherrer para el análisis del ancho de pico que provee el plano [1 0 1] en el ángulo  $2\theta = 7.94^\circ$  (JCPDS #89-1421).

#### 7.6.4 *Microscopía electrónica de barrido (MEB).*

Para determinar la morfología de las partículas sintetizadas y composición elemental se utilizó el microscopio electrónico de barrido. El equipo utilizado fue un JEOL modelo JSM 6610LV, operado a 30 kV y equipado con un sistema de análisis EDS Oxford modelo X-MAX. Las muestras de residuos de aluminio y vidrio fueron montadas en soportes llamados “*stub*”, en los cuales también se colocó un adhesivo de doble cara con carbono para que las muestras se mantuvieran fijas. El análisis de EDS fue obtenido del promedio de 3 mediciones diferentes en cada una de las muestras de residuos y de zeolitas sintetizadas.

#### 7.6.5 *Microscopía electrónica de transmisión (MET)*

Algunas de las propiedades nanométricas de los cristales sintetizados fueron posibles analizarlas gracias a esta técnica. Se utilizó un equipo JEM-JEOL-2100 operando a 200 kV. Las muestras, previo al análisis, fueron colocadas en etanol (para el caso de zeolitas) a temperatura ambiente y dispersadas con agitación ultrasónica, para después tomar una gota de la suspensión y depositarla en una rejilla de cobre de 3 mm.

#### 7.7 *Prueba de acidez en catalizadores: Deshidratación de isopropenol.*

Las pruebas catalíticas están correlacionadas a las propiedades texturales, ácidas, morfológicas y estructurales de los catalizadores. En este trabajo se realizó la reacción

de deshidratación de isopropanol, como una prueba para determinar las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados.

Esta prueba fue realizada en colaboración con el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero con el Dr. Ricardo García Alamilla y su estudiante de doctorado M.C. Hugo Velasco.

La prueba se realizó en una microplanta construida en el laboratorio del Dr. Alamilla, donde se hizo pasar un flujo de N<sub>2</sub> a 40 ml/min como gas acarreador junto a isopropanol saturado a 10 °C. Dentro de un reactor en “U” de cuarzo se depositaron 50 mg de cada catalizador sintetizado y se mantuvo a una temperatura de 180 °C en un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura (Cole-Parmer). Los productos fueron posteriormente analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3400, que tiene un detector FID y una columna Supelco SPB-1.

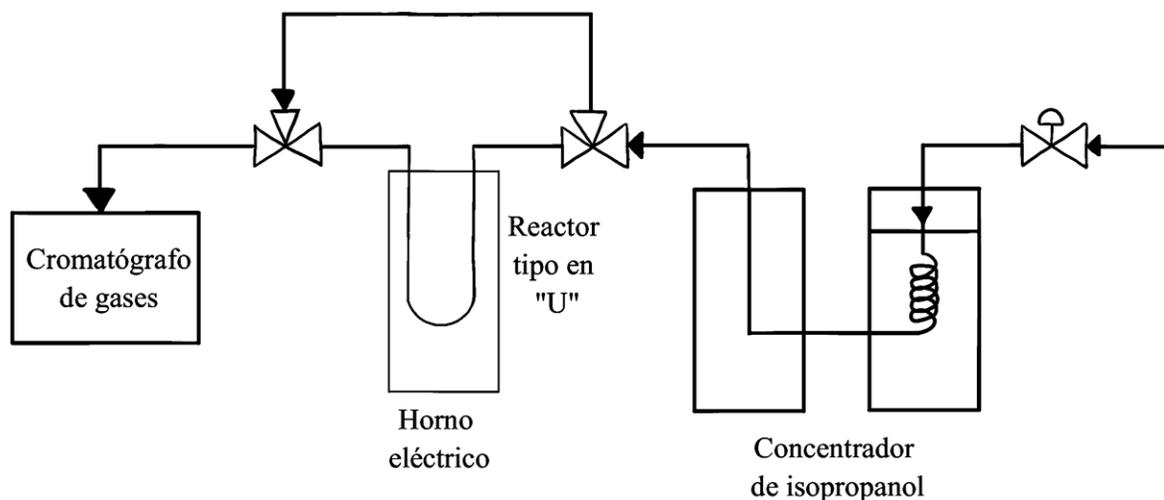
La temperatura de operación se definió como aquella temperatura en que se tuviera 1% de conversión, después de realizar una rampa de temperaturas desde 100 °C hasta 200 °C. La Tabla 2 tiene los datos que se utilizaron hasta encontrar la condición anterior. Fue necesario llevar a cabo esta prueba con el material que presentó menor acidez de todas las muestras, para que sirviera como un dato comparativo para las muestras más ácidas.

*Tabla 2. Condiciones de operación hasta lograr 1% de conversión antes de comenzar las pruebas de acidez*

Temperatura de operación [°C]	100	120	140	150	160	170	180
% Conversión	0	0	0.035	0.044	0.073	0.094	1.02

Una vez definida la temperatura de operación para la deshidratación de isopropanol, los experimentos fueron llevados a cabo recolectando datos del cromatógrafo cada 10, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 min para cada catalizador, obteniendo un cromatograma para cada uno de los tiempos mencionados anteriormente. A partir del análisis de cada

cromatograma, se determinó la conversión y selectividad a diferentes tiempos de reacción. Un diagrama de la planta de reacción se encuentra en la Figura 12.



*Figura 12. Diagrama de la microplanta de reacción utilizada para la deshidratación de isopropanol.*

Antes de realizar la prueba de reacción, los catalizadores fueron sometidos a un intercambio iónico con  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1.- Calcinar la muestra  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas a  $1\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ .
- 2.- Utilizar una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a una concentración de 1M, a una relación de 10 ml de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / 1\text{ g}$  de catalizador.
- 3.- Después de 1 hora de agitación a temperatura ambiente, se lleva a cabo un lavado en un matraz Kitasato conectado a una línea de vacío, junto a un papel filtro y un embudo Büchner se vierte la mezcla y una vez que se termina la solución a filtrar, se añade más agua destilada.
- 4.- Posterior al primer lavado, se regresa el catalizador a un vaso de precipitado y se agrega la misma solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en la relación ya mencionada. Se repite el paso anterior.4

5.- Repetir el paso anterior hasta llegar a un total de 3 lavados.

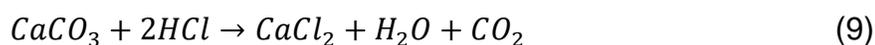
6.- Secar a 100 °C durante 6 horas.

7.- Calcinar a 550 °C durante 6 horas a 1 °C / min

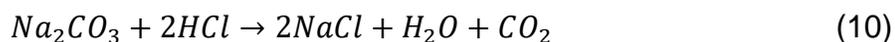
De esta manera se obtendrá una zeolita protonada y no sódica.

### 7.8 *Modificación de Cancrinitas con HCl.*

Debido a que la cancrinita tiene un alto contenido de calcio y/o sodio por los reactivos que se utilizaron para la síntesis (caracterizado previamente), dicho catión se puede remover para así liberar el espacio de la cavidad de la zeolita. De acuerdo con Bassow [56], la disolución de  $\text{CaCO}_3$  en HCl se lleva a cabo por medio de la siguiente reacción:



Por lo anterior, se infirió que, si se añadía HCl a la zeolita en cuestión, se llevaría a cabo dicha reacción para lograr obtener una cavidad libre en la cancrinita. Métodos parecidos a éste se han reportado antes para dar jerarquicidad a las zeolitas, como la desilicación o la desaluminización. En nuestro caso, la zeolita ZTAB1 es una cancrinita con alto contenido en sodio, por lo que la reacción se modificaría a:



Para la remoción de los compuestos de sodio se utilizaron 5 ml de una solución 1M de HCl para 1 g de catalizador, en este caso ZTAB1. Al momento de añadir las gotas al catalizador se observó una efervescencia y formación de burbujas que confirmaba la reacción con el carbonato. Después de mezclar mecánicamente durante 5 minutos se procedió a lavar la muestra por centrifugación y de esta manera remover productos no deseados y conservar la zeolita previamente obtenida, por último, el material obtenido se secó durante 12 horas a 100 °C. El material obtenido se denominó ZTAB1-HCl.

# CAPÍTULO

# 8

# RESULTADOS



*Debemos ser los adultos que nos gustaría que nuestros hijos fueran en el futuro. – Brené Brown*



*"Si el universo es tan infinito y aun así yo estoy aquí para descubrirlo, tiene que ser porque mi existencia es importante." El Príncipe Del Sol – Claudia Ramírez Lomeli*

## 8 Resultados

### 8.1 *Caracterización de materiales usados como materia prima.*

El papel aluminio y los anillos de latas fueron analizados tal cual se recolectaron de los residuos urbanos, sin llevar a cabo ningún lavado o pretratamiento. Las micrografías del MEB (Figura 13) muestran que las superficies de aluminio son lisas, aunque se observó la presencia de impurezas en forma de granos incrustados para ambas fuentes de aluminio, de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño. El análisis elemental realizado con EDS (Tabla 3) detectó Mg (4.05 %), Fe (1.2 %) y Cr (0.89 %) como impurezas en los anillos de latas de aluminio, mientras que en el papel aluminio sólo se detectó una impureza de Fe en 6.2 % atribuido al proceso de enrollado en su manufactura [53].

Se realizó también el mismo análisis elemental a las partículas de vidrio molido mostrando un contenido alto en Si como se había anticipado, aunque con mayores impurezas que las fuentes de aluminio. Niveles apreciables de Na, Ca y Al fueron las mayores impurezas que presentó el trabajar con vidrio como fuente de silicio para zeolitas. La composición en la fuente elegida es típica de una botella de vidrio utilizada para fines de consumo, comúnmente llamado contenedor de vidrio, con un contenido de silicio entre 70 y 74 % en peso [54]. Carbonatos de sodio y de calcio son típicamente añadidos para disminuir la temperatura de transición vítrea y otorgar mayor durabilidad química. Entre otros de los compuestos añadidos también se encuentra la alúmina. Magnesio y óxidos de hierro pueden ser añadidos en la manufactura de botellas, pero en el caso de nuestra muestra estuvieron ausentes.

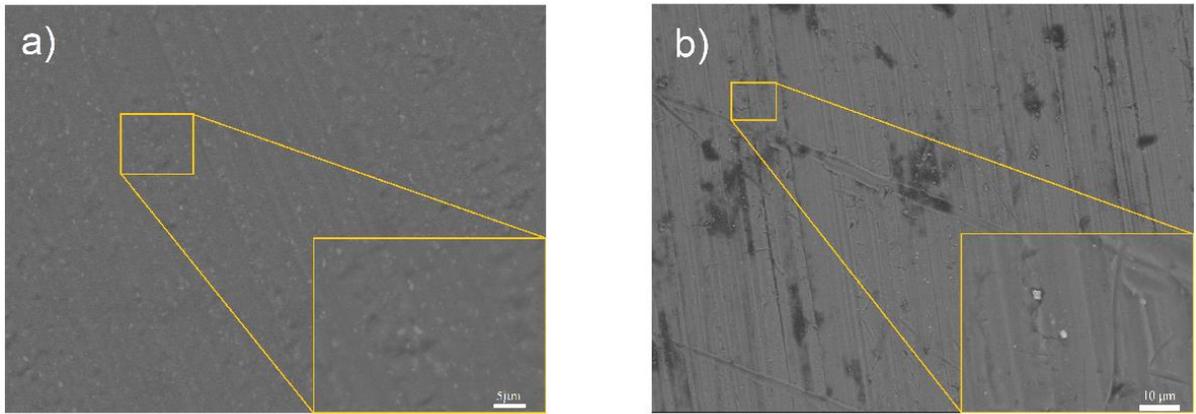


Figura 13.a) Micrográficas de MEB para papel aluminio y b) anillos de latas de aluminio.

Tabla 3. Análisis elemental de residuos sólidos urbanos utilizados para síntesis de zeolitas.

Wt. %	Muestras		
	Anillos de aluminio	Papel aluminio	Botella de vidrio †
Al	93.8	93.8	1.8
Si	-	-	69.1
Na	-	-	13.0
Ca	-	-	16.1
Mg	4.05	-	-
Fe	1.2	6.2	-
Cr	0.89	-	-

†Con base en óxidos metálicos.

En el caso de la síntesis de zeolitas de alto contenido en sílice, fue importante tomar en consideración el contenido de Al en botellas para que fuera considerado en la influencia que tuvo en la relación de Si/Al, y con ello los sitios ácidos que tuvo la zeolita. Los demás metales de impurezas en la botella de vidrio pudieron tener un impacto en la cristalización de la zeolita durante la síntesis, y si están presentes como óxidos pudieron otorgar basicidad en el producto final, o también neutralizar los sitios de Al

en el marco de las zeolitas. El difractograma del polvo de botellas de vidrio se muestran en la Figura 14-a, confirmando la ausencia de fases cristalinas en la fuente de silicio propuesta.

Los precipitados formados por la disolución de papel aluminio y anillos de latas se denominaron AIFOIL y AITAB, respectivamente. Se analizaron dichos precipitados con difracción de rayos X para identificar sus fases cristalinas y el resultado puede observarse en la Figura 14-b. En ambas muestras, existieron dos polimorfos del  $Al(OH)_3$ : Bayerita y Gibbsita.

El uso de diferentes fuentes de aluminio para la síntesis de materiales microporosos ha sido reportado con anterioridad, destacando la baja reactividad que tiene la gibbsita en comparación con la bayerita [55]. Lo anterior tuvo un efecto en las propiedades de los catalizadores y se comentará en la sección de discusión. Como puede observarse en el patrón de difracción de la muestra AITAB, se encontró una fase cristalina llamada meixnerita ( $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$ ), corroborando el contenido de Mg como impureza de los anillos de latas de aluminio y que la impureza no fue removida mediante el lavado del precipitado obtenido de aluminio.

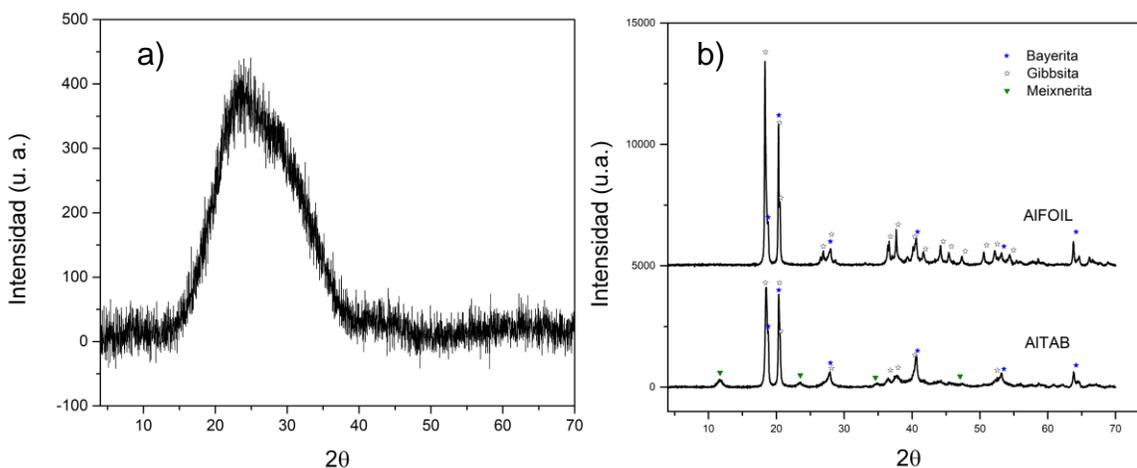
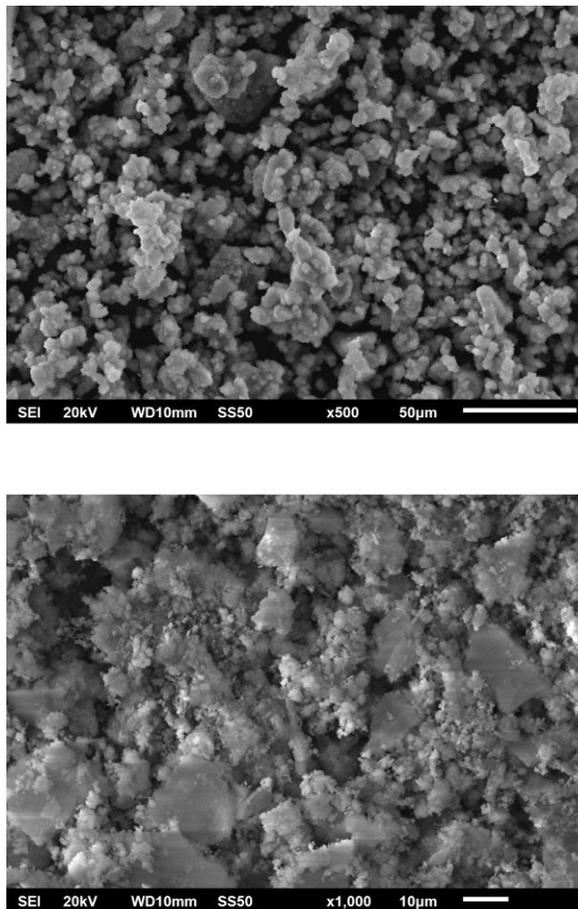


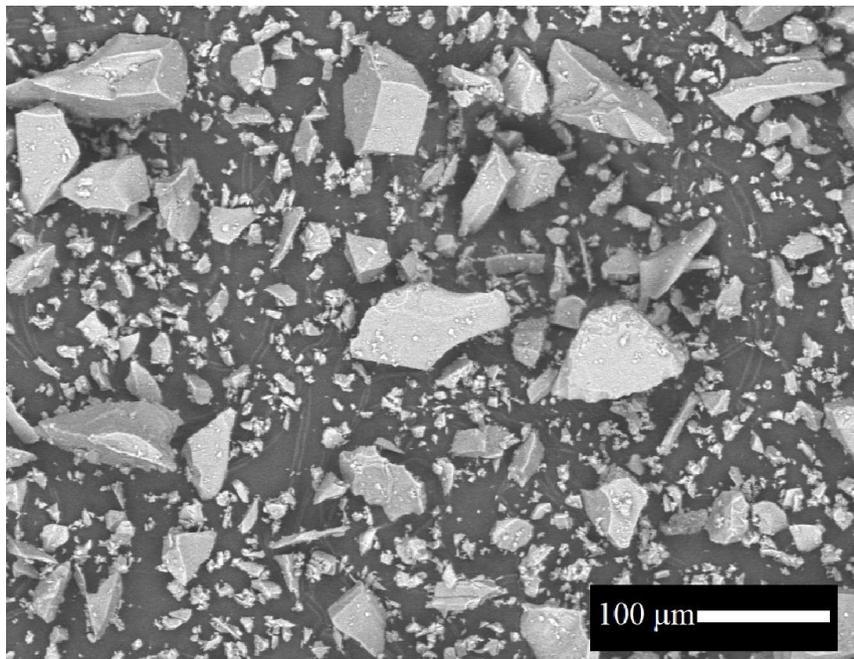
Figura 14.a) Patrones de DRX para vidrio molido b) patrones de DRX para  $Al(OH)_3$  obtenidos de anillos de latas (AITAB) y papel aluminio (AIFOIL).

Distintas características pudieron observarse en el análisis morfológico de las diferentes fuentes de aluminio que se utilizarán. En la Figura 15 se muestran micrografías SEM de los  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formados a partir de los desechos. En la parte superior se observa ALFOIL, que contiene fases de gibbsita (en su mayoría) y bayerita en forma de agregados de alrededor de  $1\ \mu\text{m} - 6\ \mu\text{m}$ . En la figura inferior se muestra ALTAB con fases cristalinas de bayerita, meixnerita y gibbsita (en menor cantidad) y con cristales de tamaños entre  $0.2\ \mu\text{m}$  y  $10\ \mu\text{m}$ , además de algunos cristales con formas más definidas en comparación con ALFOIL.



*Figura 15. Micrografías MEB para AIFOIL (superior) y AITAB (inferior).*

Se analizó también el vidrio molido en el microscopio electrónico, encontrando partículas de diferentes tamaños, siendo los más grandes de 100  $\mu\text{m}$  y los más pequeños de 5  $\mu\text{m}$  como se muestra en la Figura 16.



*Figura 16. Micrografía de MEB para el vidrio molido a partir de una botella.*

## 8.2 *Disoluciones de Al y su correlación a $\text{Al}(\text{OH})_3$ .*

Para las síntesis de zeolitas se utilizó tanto la disolución de Al con NaOH, como el precipitado obtenido de dicha solución  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Se trabajó en obtener un método para calcular la cantidad necesaria de papel aluminio que tendrían que disolverse en cierto volumen de NaOH para producir una cantidad determinada de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . La metodología de este método puede consultarse en el Anexo B.

### 8.3 *Preparación de materiales jerárquicos mediante el método de Despolimerización - Silanización - Recristalización (D S R)*

Cabe destacar que el material obtenido mediante esta técnica siguió conservando las características cristalinas de la ZSM-5 empleada como material de partida, tal como lo muestra su difractograma de DRX en la Figura 17-a. Además, cuando comparamos la isoterma de una ZSM-5 con aquella que presenta el material JH\_Z1 se pudo inferir el comportamiento jerárquico introducido por el método D-S-R sobre la zeolita ZSM-5. Utilizando los valores de referencia de la zeolita comercial se pudo asegurar que el tratamiento de D-S-R está modificando las propiedades texturales del material, como el área BET y el volumen de poro. Esta modificación estaría asociada a la disminución del tamaño de cristal en la zeolita recristalizada, y a la presencia de material mesoporoso en el sólido obtenido, debido a la incompleta recristalización del material despolimerizado. Además, la presencia de material mesoporoso en esta muestra se confirma mediante el bucle de histéresis que presenta la isoterma de adsorción/desorción tipo I (a) de este material (Figura 17-b). A partir de estos resultados es clara la obtención de una zeolita ZSM-5 jerárquica.

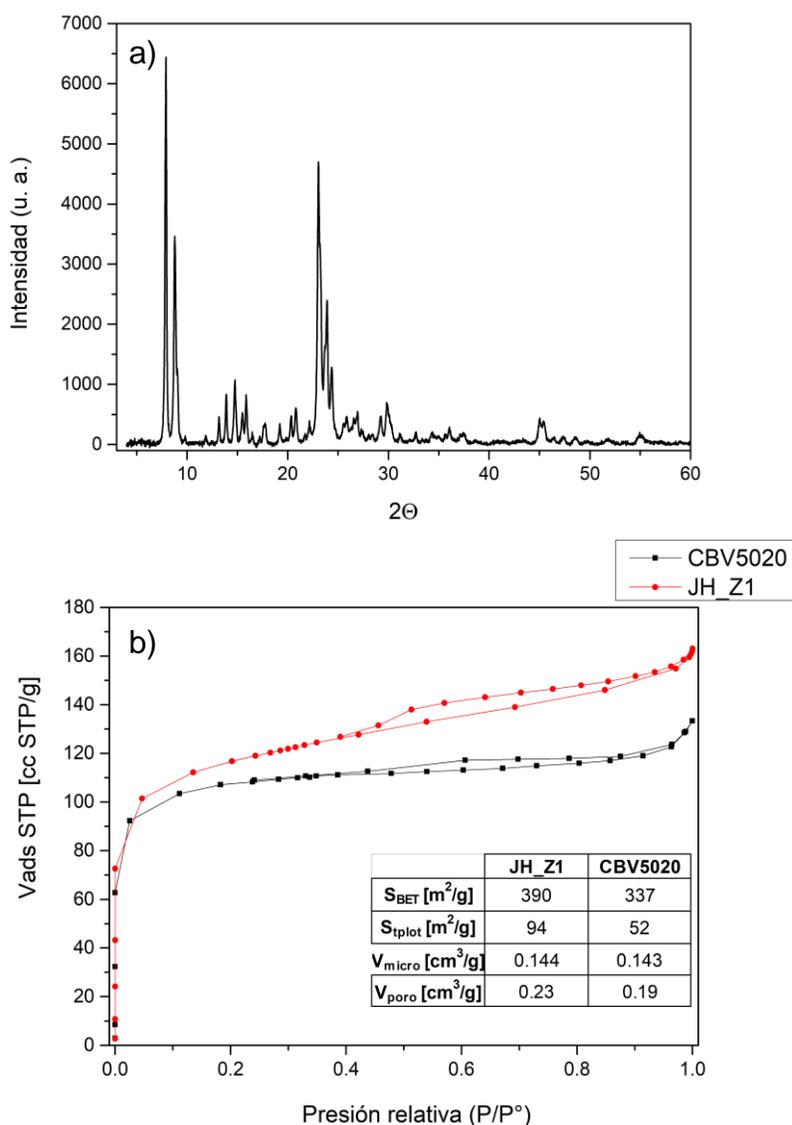
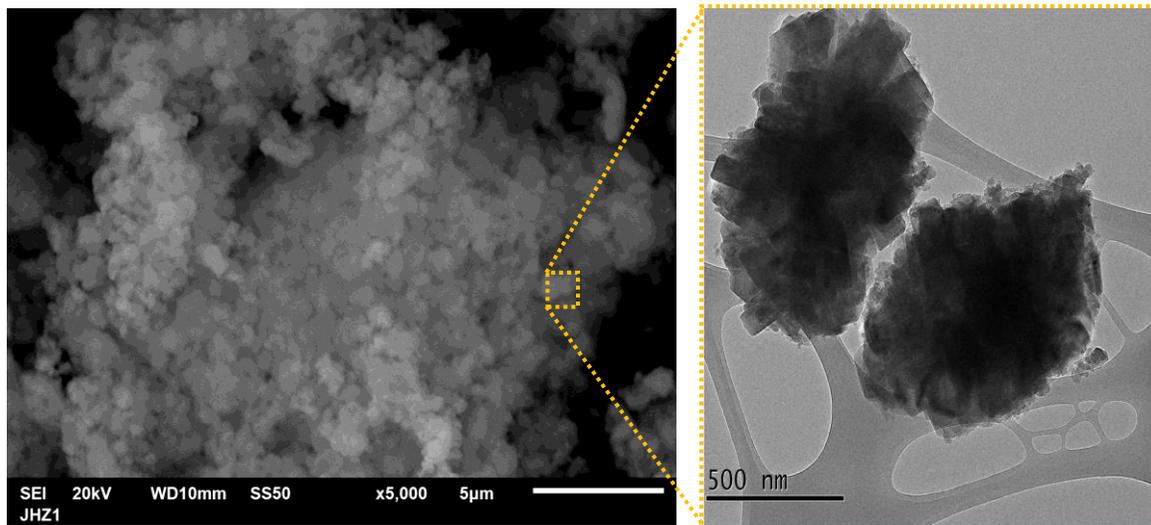


Figura 17.a) Difractograma de JH\_Z1 b) isothermas de adsorción de una zeolita comercial CBV5020 y JH\_Z1.

En la Figura 18 se muestra la micrografía de la muestra JH\_Z1, en la que se puede observar la presencia de cristales pequeños de zeolita ZSM-5. En la zona ampliada, mostrada en la parte derecha de esta figura, se puede apreciar que el tamaño promedio de los cristales fue de aproximadamente 150 nm. Así mismo, se puede distinguir que estos cristales están inmersos o soportados en un material amorfo, el cual como lo analizamos anteriormente mediante la isoterma, presenta características mesoporosas.



*Figura 18. Micrografías de MEB para JH\_Z1.*

Después de haber obtenido la zeolita ZSM-5 jerárquica, se aplicó el método de D-S-R a un material mesoporoso de silicio y aluminio tipo MCM-41 (muestra MGC-92C), sólido preparado y jerarquizado en el Instituto Mexicano del Petróleo. A continuación, en la Figura 19 se presenta la isoterma de adsorción/desorción de la muestra mesoporosa tratada con el método D-S-R, obteniéndose una isoterma de tipo IV común en materiales mesoporosos. Para fines comparativos también se presenta la isoterma de la muestra de partida. Sabiendo que para esta muestra solo obtuvimos la caracterización textural, a partir de la información obtenida de la misma, se pudo establecer que la aplicación de la metodología de D-S-R favorecerá a un sólido mesoporoso.

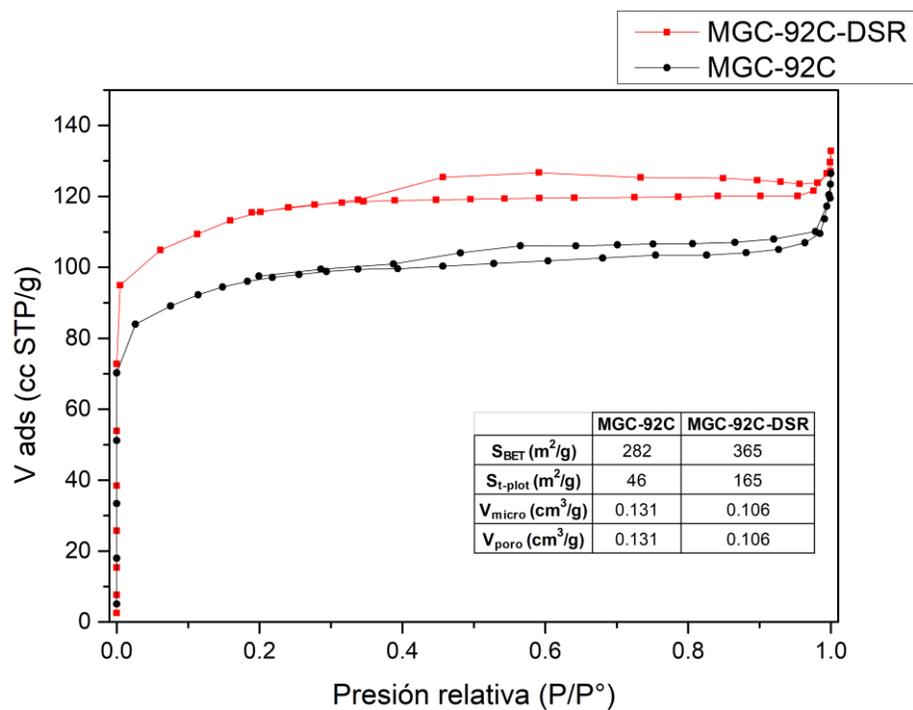


Figura 19. Isothermas de adsorción/desorción para MGC-92C y MGC-92C-DSR.

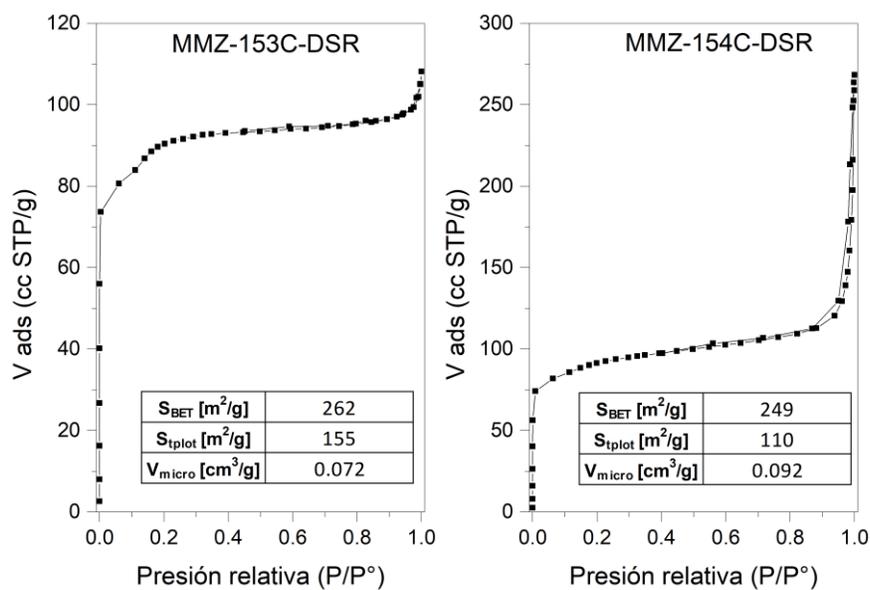


Figura 20. Isothermas de adsorción para MMZ-153C-DSR (izquierda) y MMZ-154C-DSR (derecha).

8.4

## *Materiales de cancrinitas (CAN) por el método hidrotermal.*

Iniciando el trabajo de investigación se observó que la síntesis conducía a la formación de "cancrinita". Este material es un aluminio-tecto-silicato hidratado complejo, pues en su molécula algunos de los cationes están sustituidos o estabilizados por cationes de carbonato y de sulfato, pudiendo además del sodio y calcio llevar otros metales.

Conociendo la importancia que tiene este tipo de materiales, particularmente como adsorbentes para la eliminación de metales del agua, se decidió en primera instancia investigar la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades adsorbentes de este tipo de materiales. Por tratarse de materiales que no se habían utilizado antes para la preparación de este tipo de materiales, se siguió la síntesis de Abdelrahman [2018], el cual es una de las referencias más actuales que utiliza desechos de aluminio para la producción de materiales adsorbentes. Las condiciones de síntesis empleadas para la preparación de cancrinitas se muestran en la Tabla 4.

*Tabla 4. Condiciones de síntesis para síntesis de cancrinitas a partir de desechos*

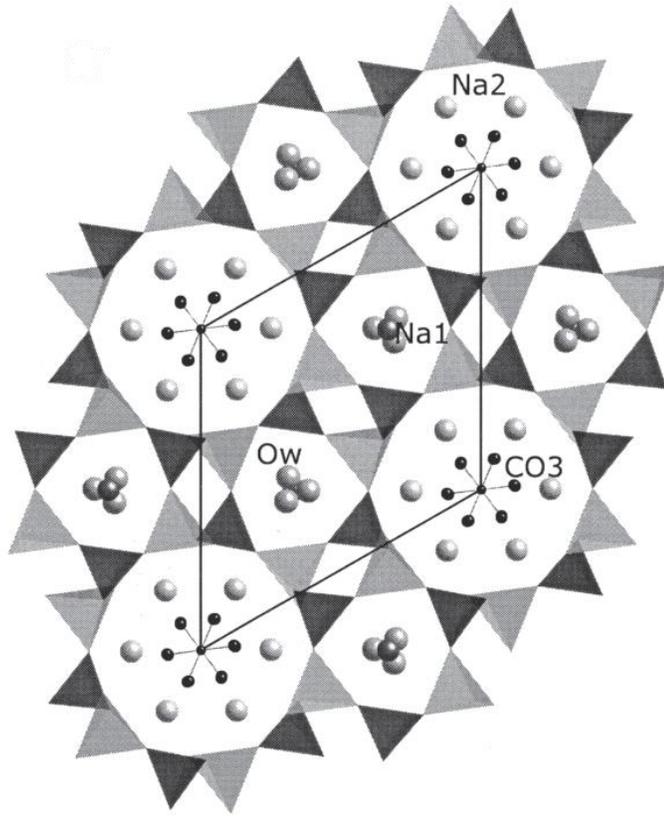
Muestra	Fuente de Aluminio	Fuente de silicio	Temperatura de reacción [°C]	Tiempo de maduración [h]	Composición molar	Fases Cristalinas
ZTAB1	Anillo de lata	Aerosil 380	110	15	9.77 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 1.41 SiO <sub>2</sub> : 0.02 TPABr : 266 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZTAB2	Anillo de lata	Aerosil 380	110	48	167.79 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 33.47 SiO <sub>2</sub> : 0.349 TPABr : 4571 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZTAB3	Anillo de lata	Aerosil 380	110	48	218.18 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 58.23 SiO <sub>2</sub> : 3.27 TPABr : 6410 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZF1	Papel aluminio	Aerosil 380	110	15	9.77 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 1.41 SiO <sub>2</sub> : 0.02 TPABr : 266 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZF2	Papel aluminio	Aerosil 380	110	48	167.79 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 33.47 SiO <sub>2</sub> : 0.349 TPABr : 4571 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZF3	Papel aluminio	Aerosil 380	110	48	293.12 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 58.66 SiO <sub>2</sub> : 3.3 TPABr : 8088 H <sub>2</sub> O	Cancrinita
ZVID1	Anillo de lata	Vidrio molido	110	48	167.7 NaOH : Al(OH) <sub>3</sub> : 33.46 SiO <sub>2</sub> : 0.349 TPABr : 4571 H <sub>2</sub> O	Cancrinita, alfa cuarzo

El tratar de replicar la síntesis de Abdelrahman [2018] no fue útil para la síntesis de ZSM-5, ya que como se puede observar en las relaciones molares, no hay relaciones correctas para la cristalización de ZSM-5 como han sido reportadas anteriormente por Kokotailo [1978] que menciona que idealmente la composición molar para ZSM-5 es:  $Na_n Al_n Si_{96-n} \cdot 16H_2O$  donde  $n < 27$ , 100 SiO<sub>2</sub> : 12 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 35 TPABr : 1500 H<sub>2</sub>O. En el caso de ZTAB1 y ZF1, la cantidad añadida en masa de Al y de Si fue la

misma (1:1), el TPABr fue muy poco debido a un error en el cálculo de la estequiometría y la cantidad de agua a utilizar tampoco fue la adecuada. ZTAB2 y ZF2 fueron síntesis en las que se trató de corregir el error en la estequiometría pensando en que la relación de aluminio debía ser más baja para poder obtener una zeolita con relaciones de Si/Al > 20, pero la cantidad de TPABr y  $H_2O$  seguía siendo insuficiente, e incluso el problema era la cantidad de cationes en exceso que se añadían a la síntesis [Derouane et al. 1992]. ZTAB3 se modificó en la cantidad de TPABr adecuada para la síntesis de ZSM-5 pero a pesar de este cambio, ahora se obtuvieron grandes cantidades de  $H_2O$  y NaOH, aunque, modificar la relación de TPABr ayudó a darnos cuenta que se necesitaban más moles de silicio. ZF3 fue el intento por obtener una zeolita con la cantidad más pequeña posible de aluminio, suponiendo que eso era lo que no permitía la cristalización de ZSM-5, sin embargo, así como en ZTAB3, la cantidad de  $H_2O$  y NaOH fueron muy altas y se ha reportado anteriormente que tener una cantidad de cationes excesiva puede llegar a ser contraproducente para la cristalización [Petrik 2009].

#### 8.4.1 *Difracción de rayos X.*

Todas las primeras síntesis tienen algo en común: se obtuvo la misma fase de cancrinita. La cancrinita es un tipo de zeolita con una jaula de tipo CAN que contiene dentro de su estructura iones carbonato, mismos que bloquean las cavidades de esta zeolita, como se observa en la Figura 21. La composición de la cancrinita es  $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](CO_3)_2 \cdot nH_2O$  de acuerdo a Pekov [81], en donde también se menciona que el catión en la estructura de la cancrinita puede ser Mg o Na también. Se realizó la difracción de rayos X (Figura 22) de todas las síntesis mencionadas anteriormente. La relación Si/Al que se obtenían eran cercanas a la unidad, dichas relaciones eran mucho más inferiores a comparación del mínimo para una zeolita tipo MFI, cuyo límite inferior de relación Si/Al es de 11.



*Figura 21. Estructura cristalina de la cancrinita mostrando la localización de los átomos en las jaulas y los canales, en una proyección a lo largo del plano (001) [Hassan 2006]*

A pesar de los resultados obtenidos, se deseaba saber si el vidrio podía o no ser fuente de silicio para la síntesis de zeolitas, por lo que se utilizaron las mismas condiciones estequiométricas que ZF2 y se sintetizó ZVID1. Como se observa en la Figura 22 también se logró sintetizar la fase cancrinita, lo que comprobó que el vidrio puede ser utilizado como fuente de silicio. Algunas desventajas en utilizar el vidrio es la cantidad de impurezas como Ca o Na que impiden la cristalización de zeolita, además de otros factores que afectan la síntesis como la temperatura, pH, estequiometría, o incluso el tamaño de las partículas de vidrio.

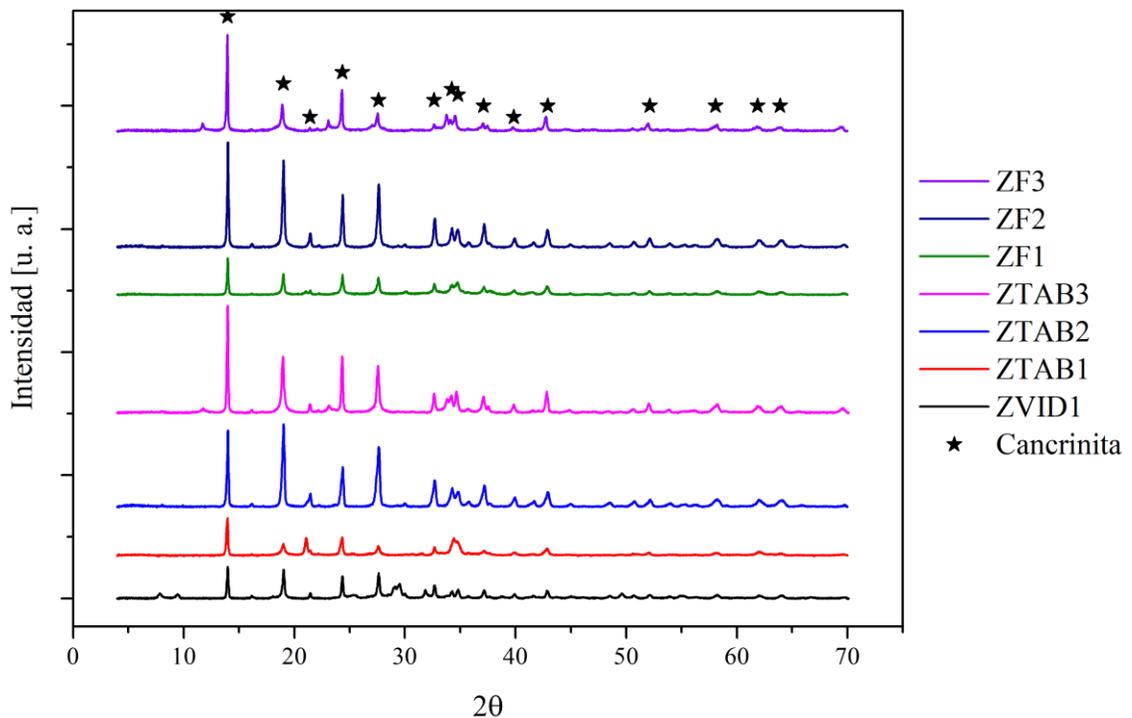


Figura 22. Difractogramas de cancrinita obtenidos.

#### 8.4.2 *Fisisorción de $N_2$ a 77K.*

Isotermas de adsorción/desorción de las muestras ZF1 (tipo III), ZTAB1 (tipo III) y ZVID1 (tipo II), todas cancrinitas y con propiedades texturales características de un sólido no poroso o macroporoso, pueden observarse en la Figura 23. Únicamente para fines comparativos se utilizó ZF1 (a partir de papel aluminio), ZTAB1 (a partir de anillos de latas) y ZVID1 (utilizando vidrio molido como fuente de silicio). Como se puede observar en la Figura 23, todas las muestras presentaron una baja área superficial (menor a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Este tipo de materiales podrían ser de utilidad en otras áreas como la remoción de contaminantes del agua (intercambio iónico) o fotocatalisis.

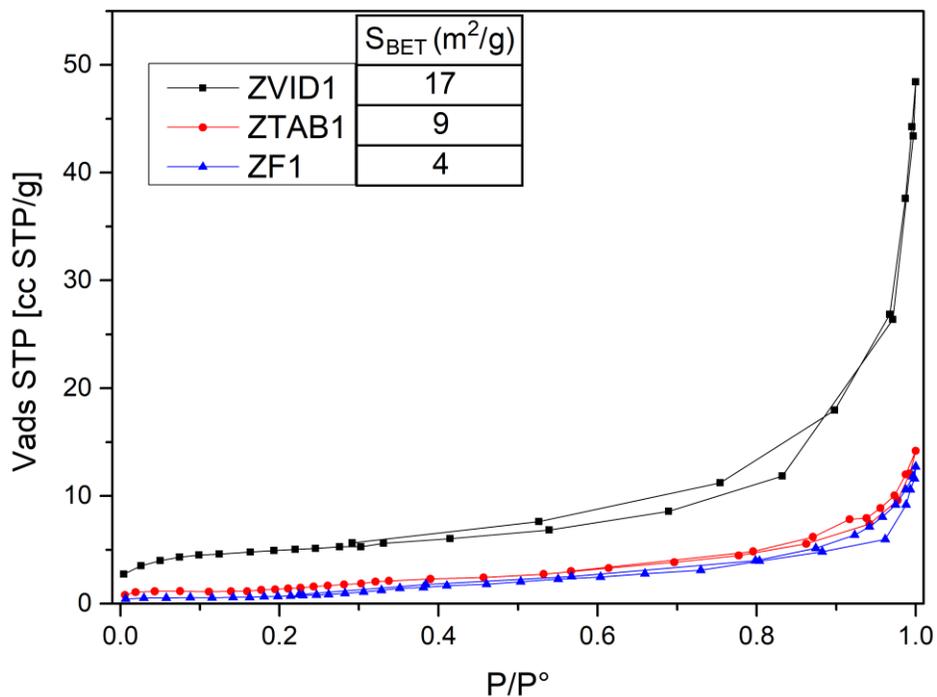


Figura 23. Isothermas de adsorción/desorción para ZVID1, ZF1 y ZTAB1.

### 8.4.3 *Microscopía electrónica*

Micrografías de ZF1 y ZTAB1 pueden observarse en la Figura 24, en donde se puede apreciar la superficie homogénea de partículas con tamaños alrededor de 1  $\mu\text{m}$ . De igual manera para ZTAB1, las partículas tienen formas esféricas con textura acicular en las orillas de la partícula, con tamaños variando en 2  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ .

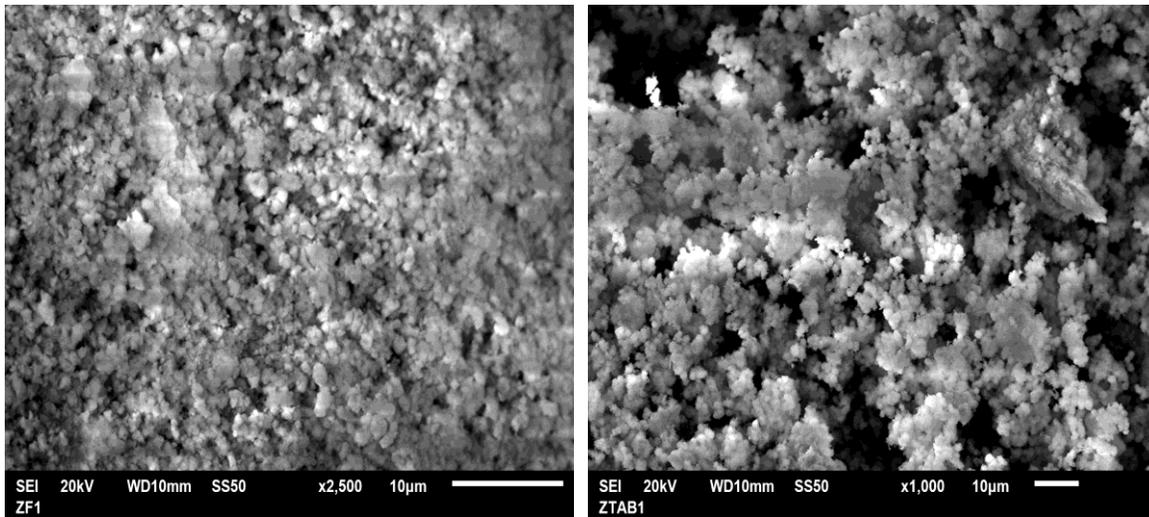


Figura 24. Micrografías de MEB para ZF1 (izquierda) y ZTAB1 (derecha).

### 8.5 *Modificación de Cancrinitas con HCl.*

Para confirmar cómo mejoró la muestra ZTAB1 sus propiedades texturales, se realizó una fisorción de  $N_2$  y los resultados se muestran en la Figura 25.

Con el método aplicado a la zeolita se logró obtener una mayor área superficial en el material, confirmando la existencia de porosidad de acuerdo a la isoterma de adsorción/desorción de tipo IV con histéresis tipo H3 presentada en la Figura 25. No se realizó una difracción de rayos X para confirmar la fase de cancrinita, ni tampoco una micrografía para saber si había cambiado su morfología, pero a pesar de ello se pudo obtener un material más micro-mesoporoso. La distribución de tamaño de poro confirma el aumento en mesoporosidad del material ZTAB1.

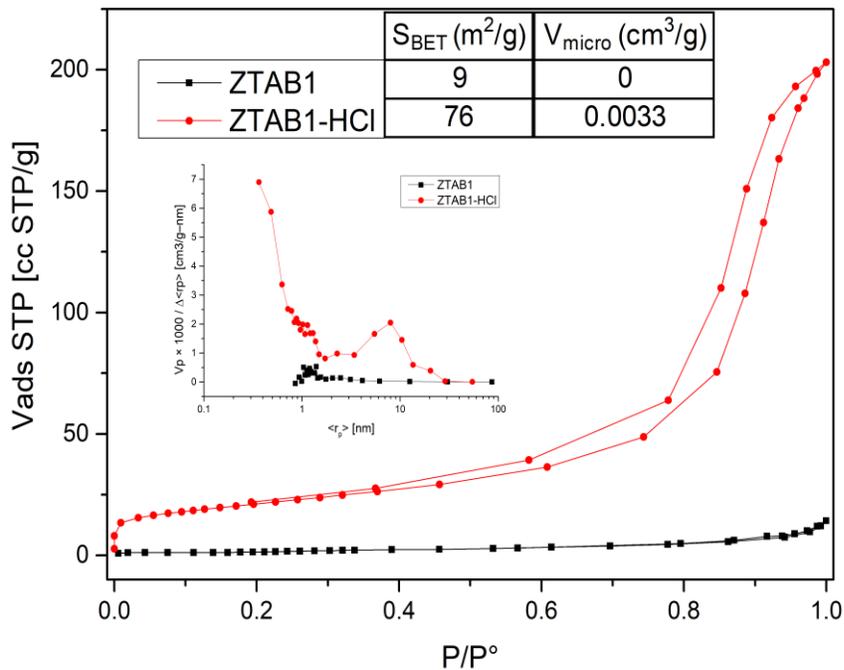


Figura 25. Isotherma de adsorción/desorción y distribución de tamaño de poro para ZTAB1 y ZTAB1-HCl.

## 8.6 *Aplicación de cancrinitas sintetizadas con desechos sólidos urbanos.*

Considerándose que ya se ha reportado su uso en algunas aplicaciones [57,58], las cancrinitas preparadas fueron evaluadas en el Operations and Process Laboratory de la Universidad de Wisconsin, denominado también como Department of Chemical and Biological Engineering (CBE). Las cancrinitas fueron probadas en 2 aplicaciones diferentes: Evaluación en la adsorción de Cu (II) y Evaluación como antiácido. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

### 8.6.1 *Evaluación de cancrinita para la adsorción de Cu (II)*

El cobre es un contaminante en el agua, y una manera de removerlo es con adsorbentes, como las zeolitas. Tres diferentes zeolitas (5A, 4A y ZTAB1) a diferentes

cargas (2, 4, 10 y 15 g/L) fueron añadidas a una solución de cobre estandarizada (25 ml de una solución 50 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ ), se mantuvieron a lo largo de toda la noche para poder caracterizar sus capacidades para intercambiar iones. Las concentraciones finales fueron verificadas con un espectrómetro de emisión Perkin Elmer (Plasma 400). Como las zeolitas varían en la relación Si/Al, estructura y tamaño de poro, es común que tengan diferencias en su eficiencia para remover y en la transferencia de masa en cuestión.

El procedimiento para determinar la eficiencia de remoción es una adaptación del trabajo reportado por Esaifan [59]. Se prepararon los estándares de  $\text{Cu}^{2+}$ , se realizaron las curvas de calibración con el ICP, para poder añadir las zeolitas a su respectiva solución con  $\text{Cu}^{2+}$ , se dejó en agitación durante 12 horas, continuamos con una filtración de la zeolita y finalmente se volvió a medir la concentración de la solución.

La eficiencia de remoción y la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  removida (mg) puede observarse en la Figura 26, y muestra que la cancrinita ZTAB1 tuvo la mayor capacidad de adsorción de 26.8 mg de  $\text{Cu}^{2+}$ / g de ZTAB1. Desafortunadamente, debido a una falla en el analizador ICP, no se logró medir todos los puntos para diferentes masas de ZTAB1, pero se observa que se logró una casi remoción completa con la menor masa de cancrinita ZTAB1.

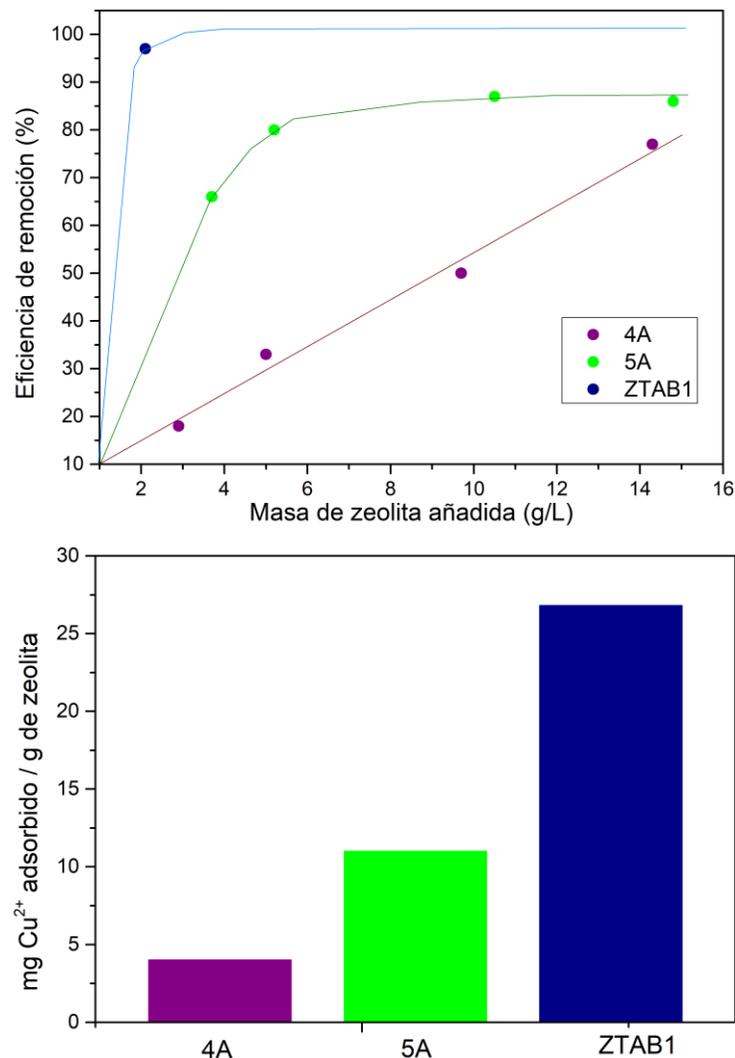


Figura 26. Eficiencia de remoción de Cu<sup>2+</sup> (superior) y cantidad total de Cu<sup>2+</sup> adsorbido por zeolita agregada (inferior).

Con una capacidad de adsorber 26.8 mg de Cu<sup>2+</sup> / g de zeolita, ZTAB1 tuvo mejores resultados en comparación con las muestras 4A y 5A, cuyos valores fueron de 3.13 y 10.8 mg de Cu<sup>2+</sup> / g de zeolita respectivamente.

### 8.6.2 *Evaluación de Caucisita como antiácido.*

La hiperclorhidria del estómago es el resultado de una secreción de ácido gástrico más elevada de lo normal y cuando esto ocurre, el pH del estómago es extremadamente

bajo por lo que la secreción es elevada y provoca acidez [60]. El pH del estómago se encuentra entre 1.5 y 3. Una alta acidez estomacal puede ser causada por una mala dieta o con hábitos no saludables como el beber alcohol o fumar. Medicamentos de antiácidos basados en carbonatos pueden ingerirse para neutralizar el exceso de ácido clorhídrico, pero utilizar grandes cantidades de estos antiácidos puede equipararse con el mismo problema de la acidez estomacal y aumentar el pH, lo que se le conoce como efecto de rebote [61]. La cancrinita se ha utilizado anteriormente por Linares [2005] para fungir como antiácido, debido a que tiene carbonato de calcio en su estructura. Además, a diferencia de los típicos antiácidos a base de  $\text{CaCO}_3$ , la cancrinita tendría una liberación más lenta de este compuesto debido a que estos se encuentran dentro de los poros de la zeolita. La descarga controlada podría neutralizar el exceso de ácido sin tener que llegar a un efecto de rebote.

Para poder tener un sistema lo más parecido a los fluidos dentro del estómago, una combinación de enzimas y HCl fue replicada de acuerdo a Piper [62]. En este experimento se utilizó la muestra ZF1 la cual fue sintetizada a partir de papel aluminio. Muestras de ZF1 fueron pesadas en una balanza analítica a 50, 100, 200, 300 y 400 mg, además de las muestras de enzimas digestivas a 416 mg. En un matraz volumétrico de 100 ml, agua desionizada fue añadida a 700  $\mu\text{l}$  de una solución de HCl 3.35 M. Las cancrinitas y las enzimas digestivas fueron añadidas a tubos de ensayo y fueron sellados y suspendidos en un baño de agua controlado a 37 °C durante 1 hora. El pH final de cada solución fue medido y el experimento se repitió para  $\text{CaCO}_3$  y clinoptilolita para comparar la cancrinita.

La Tabla 5 muestra el pH inicial, final, y la diferencia en las soluciones antes de que se añadieran los antiácidos. ZF1 resultó en cambios más pequeños de pH comparados con el  $\text{CaCO}_3$ , pero cambios grandes de pH comparados con la clinoptilolita

Tabla 5. Valores de pH al inicio, después de 1h y la diferencia para los distintos antiácidos propuestos

Masa antiácido [mg]	pH en solución previo	pH en solución en 1 h	Cambio de pH en 1 h
<b>Cancrinita</b>			
50	1.6	1.74	0.14
50	1.6	1.76	0.16
100	1.6	1.98	0.38
200	1.6	2.16	0.56
300	1.6	2.9	1.3
400	1.6	3.37	1.77
<b>CaCO<sub>3</sub></b>			
50	1.66	2.21	0.55
100	1.66	2.54	0.88
200	1.66	4.83	3.17
300	1.66	5.11	3.45
400	1.66	5.22	3.5
<b>Clinoptilolita</b>			
50	1.75	1.99	0.24
100	1.75	2.1	0.35
200	1.75	2.21	0.46
300	1.75	2.35	0.6
400	1.75	2.46	0.71

Asumiendo que el pH límite en el estómago es 3, la clinoptilolita presenta un comportamiento favorable en neutralizar lentamente el ácido, el CaCO<sub>3</sub> tiene un incremento de la acidez alto en comparación de las dos muestras utilizadas. La Figura 27. muestra el pH final de cada solución gástrica como una función de la masa del antiácido añadido. ZF1 mantuvo resultados de pH inferiores al límite para casi todas las muestras, lo que demuestra que el CaCO<sub>3</sub> tiene el tiempo suficiente de liberación a través de los canales zeolíticos para no cambiar drásticamente el pH. La clinoptilolita obtuvo también valores por debajo del límite de pH, y aunque su moderación del pH estuvo dentro de los objetivos del estudio, su efecto de neutralización fue más lento con relación a la cantidad de masa añadida. El CaCO<sub>3</sub> tuvo un incremento abrupto al

pasar de una muestra de 100 mg a 200 mg lo cual confirma el excesivo efecto neutralizante de los antiácidos a base de  $\text{CaCO}_3$  en el ambiente gástrico.

Con un valor final de pH de 3.37 con 400 mg de ZF1 añadidos y una hora de digestión, la cancrinita probó tener un aumento de pH aproximadamente de 0.0046 unidades de pH / mg de sólido, lo cual es suficientemente rápido para ser efectiva y no tan rápido para llegar a tener un efecto de rebote en el estómago.

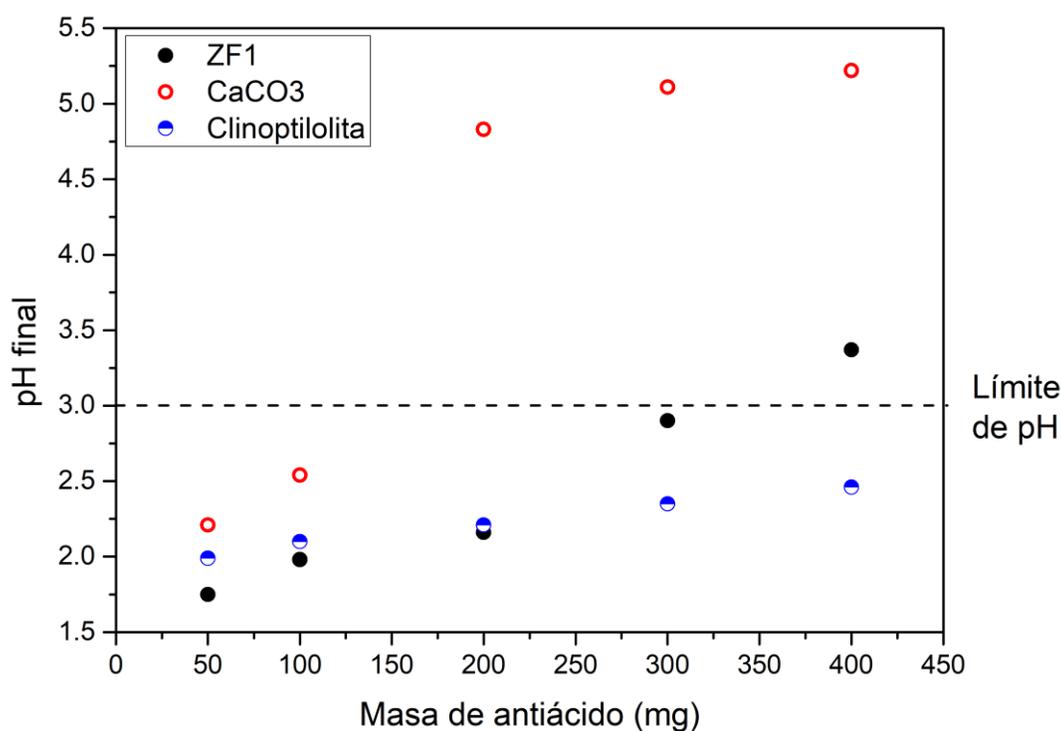


Figura 27. Valores de pH después de 1 h en una solución gástrica como función de la masa añadida de antiácido.

### 8.7 Síntesis de ZSM-5 por el método hidrotérmal.

Una vez finalizada la preparación de la zeolita tipo cancrinita, se procedió a ajustar las condiciones de preparación para obtener la zeolita ZSM-5. Básicamente se ajustaron las cantidades de agua e hidróxido de sodio en el gel de síntesis. Después de haber

buscado en la literatura un rango de estequiometría adecuado para ZSM-5 [Auerbach 2009], en la Tabla 6 se muestran las diferentes condiciones de síntesis empleadas para la preparación de materiales con estructura ZSM-5. En esta misma tabla, se presentan las fases cristalinas generadas, así como el porcentaje de zeolita en cada una de las muestras.

*Tabla 6. Condiciones de síntesis para zeolitas ZSM-5*

Muestra	Fuente de Aluminio	Fuente de silicio	Temperatura de reacción [°C]	Tipo de síntesis	Composición	% Cristalinidad	Fases Cristalinas
ZTAB	Anillo de lata	Aerosil 380	75	Hidrotermal	$9.97 \text{ NaOH} : \text{Al}(\text{OH})_3 : 46.89 \text{ SiO}_2 : 7.02 \text{ TPABr} : 2588 \text{ H}_2\text{O}$	89.5	ZSM-5
ZFOIL	Anillo de lata	Aerosil 380	75	Hidrotermal	$8.1 \text{ NaOH} : \text{Al}(\text{OH})_3 : 46.39 \text{ SiO}_2 : 5.96 \text{ TPABr} : 1879 \text{ H}_2\text{O}$	88.2	ZSM-5
ZVID2	Anillo de lata	Vidrio molido	75	Hidrotermal	$8 \text{ NaOH} : \text{Al}(\text{OH})_3 : 47.7 \text{ SiO}_2 : 6.1 \text{ TPABr} : 2148 \text{ H}_2\text{O}$	57	ZSM-5, Mutinaita, Cuarzo $\beta$
ZVID3	Papel aluminio	Vidrio molido	75	Hidrotermal	$8 \text{ NaOH} : \text{Al}(\text{OH})_3 : 47.7 \text{ SiO}_2 : 6.1 \text{ TPABr} : 2148 \text{ H}_2\text{O}$	57.7	ZSM-5, Mutinaita, Cuarzo $\beta$
ZS6	Papel aluminio	Aerosil 380	85	D-R	$\text{Al}(\text{OH})_3 : 49.9 \text{ SiO}_2 : 7.26 \text{ TPABr} : 2387 \text{ H}_2\text{O}$	Amorfo	Amorfo
ZS5	Papel aluminio	Aerosil 380	85	D-R	$\text{Al}(\text{OH})_3 : 45.75 \text{ SiO}_2 : 5.57 \text{ TPABr} : 2072 \text{ H}_2\text{O}$	Amorfo	Amorfo
ZS1	Papel aluminio	Vidrio molido	85	D-R	$\text{Al}(\text{OH})_3 : 49.9 \text{ SiO}_2 : 7.26 \text{ TPABr} : 2387 \text{ H}_2\text{O}$	68.3	ZSM-5, SSZ-24, Cuarzo $\alpha$

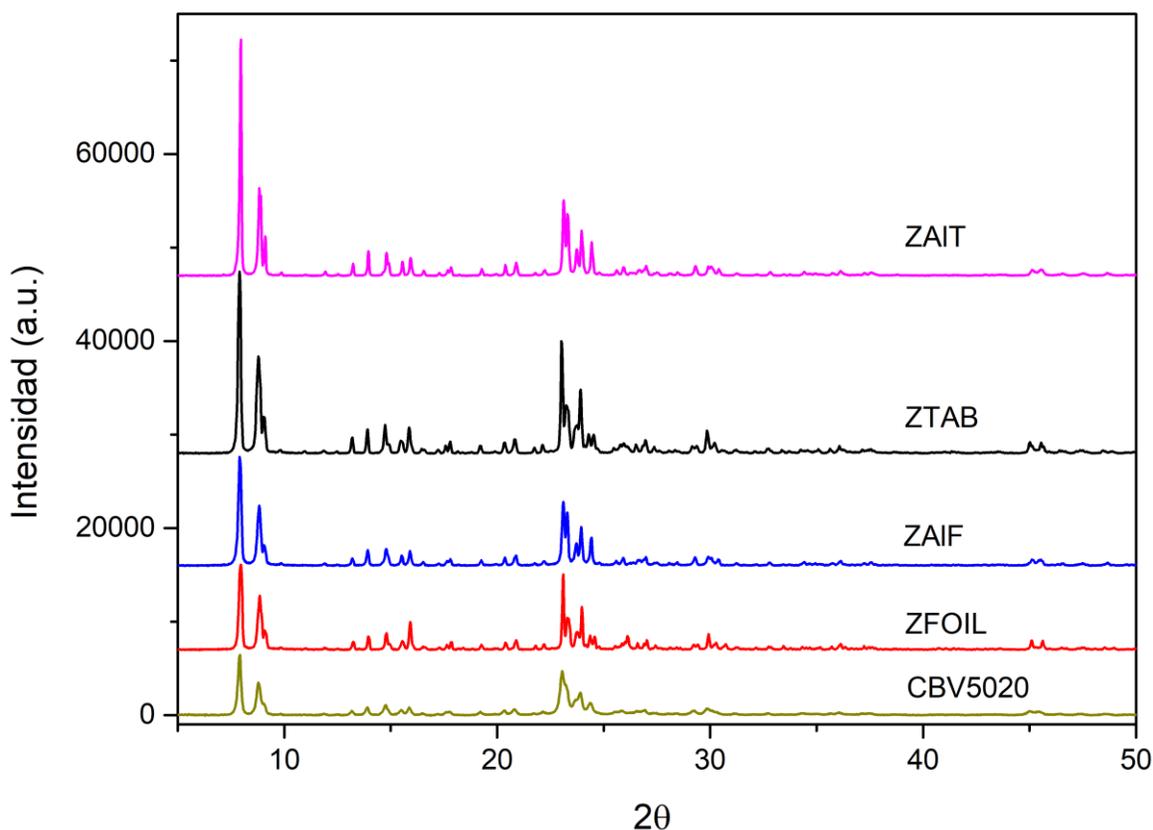
Con el fin de continuar con el método hidrotermal para lograr la síntesis de la zeolita ZSM-5 jerárquica, se propusieron 4 síntesis hidrotermales y 3 síntesis por el método de despolimerización-recristalización. ZTAB y ZFOIL cristalizaron exitosamente en ZSM-5, comprobando su estructura cristalina mediante DRX, corroborando la hipótesis de poder sintetizar ZSM-5 a partir de residuos de aluminio. De igual manera en las muestras ZAIT y ZAIF, las zeolitas sintetizadas sin  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , también se pudo comprobar que estas cristalizaron con la estructura de ZSM-5.

Conociendo una estequiometría adecuada para lograr la síntesis de ZSM-5, se procedió a utilizar vidrio como fuente de silicio, dichas muestras sintetizadas fueron nombradas ZVID2 y ZVID3 dependiendo si utiliza anillos de lata o papel aluminio. El producto obtenido utilizando vidrio molido y con un método hidrotermal convencional obtuvo una fase de ZSM-5, además, contiene dos fases más: SSZ-24 y cuarzo  $\beta$ . El

cuarzo es una fase muy estable del óxido de silicio, que probablemente esté presente debido al vidrio y a la temperatura que se mantiene durante la reacción (200°C) durante 2 horas y la temperatura de la autoclave (170°C) durante 72 h en la autoclave permanece sin reaccionar.

### 8.7.1 *Difracción de rayos X.*

Los difractogramas de las zeolitas anteriormente mencionadas pueden observarse en la Figura 28, mostrando los picos característicos de la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5.



*Figura 28. Patrones de difracción de zeolitas sintetizadas a partir de desechos.*

Las muestras sintetizadas con Aerosil 380 formaron una estructura zeolítica altamente cristalina tipo MFI, como se observa en la Figura 28, con picos característicos bien

definidos en los planos cristalinos (101), (200), (111), (051), (033) y (313) de acuerdo a la tarjeta de rayos X JCPDS #89-1421. Se puede apreciar que las muestras preparadas con anillos de latas de aluminio poseen un tamaño de cristal ligeramente mayor que aquellas muestras preparadas con papel aluminio. En ninguno de los difractogramas se observan otras fases que no sean ZSM-5, indicando una vez más la pureza de las zeolitas sintetizadas.

El porcentaje de cristalinidad fue calculado con la ecuación (2), donde  $Area_{ChP}$  es el área de un pico característico de la zeolita en cuestión (101) y  $Area_{AllP}$  es la suma de toda el área del difractograma. Los resultados pueden observarse en la Tabla 7, y debe hacerse notar que se tomó ZTAB como la muestra más cristalina. El grado de cristalinidad no varió mucho en estas muestras, exceptuando la muestra sintetizada con vidrio molido.

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\sum Area_{ChP}}{Area_{AllP}} \times 100 \quad (2)$$

El tamaño promedio de los cristales se calculó con la ecuación de Scherrer (3), donde  $D$  es el tamaño promedio de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho de la distribución que es igual a la mitad del valor máximo del pico característico difractado en un plano [hkl],  $\theta$  es el ángulo de difracción del plano cristalino [hkl] y  $K$  es una constante, típicamente elegida como la unidad. En la Tabla 7 pueden compararse los diferentes valores obtenidos al utilizar la ecuación de Scherrer, coincidiendo la mayoría de estos tamaños de cristales en un promedio de 46 nm, muy cercano al reportado para CBV5020.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

Tabla 7. Relación Si/Al y cristalinidad de zeolitas sintetizadas.

Muestra	Si/Al <sup>b</sup>	L <sub>101</sub> [nm]	% Cristalinidad <sup>a</sup>	% Rendimiento
ZTAB	83.9	50.6	100	80
ZFOIL	93.9	45.5	63	78
ZAIF	63.9	78.9	87	82
ZS1	39.3	45.6	71	84
ZS1		43.8	13	77
CBV5020		42.3		

a. A partir de difracción de rayos X.

b. A partir de análisis EDS.

### 8.7.2 FT-IR,

La presencia de zeolita tipo MFI también fue corroborada por medio de espectros de FTIR de las muestras sintetizadas como se muestra en la Figura 29. La banda centrada en  $800\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse al modo de vibración de estiramiento simétrico (O-Si-O) que es típico para aluminosilicatos que contienen anillos de cinco-miembros, y la banda característica a  $547\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de flexión de anillos de cinco-miembros de T-O-T (T = Si o Al) en la estructura tipo MFI [63-65]. Comparando las intensidades relativas del máximo en la banda 5DR se sugiere que hay una alta cristalinidad en todas las muestras menos ZS1, lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos X.

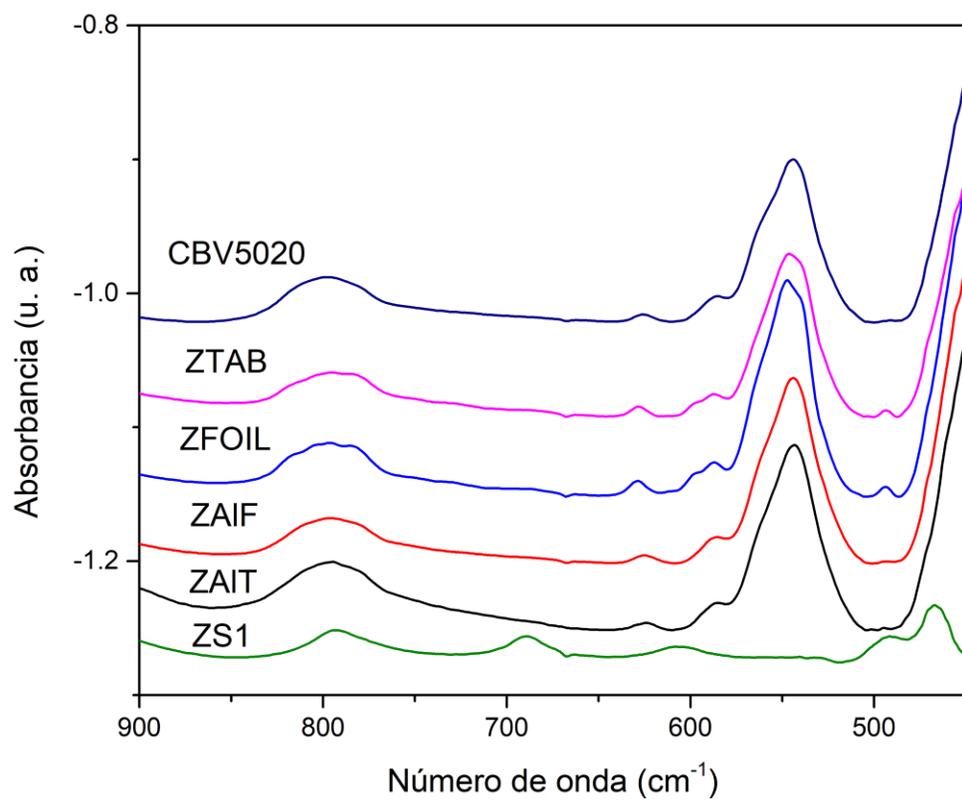
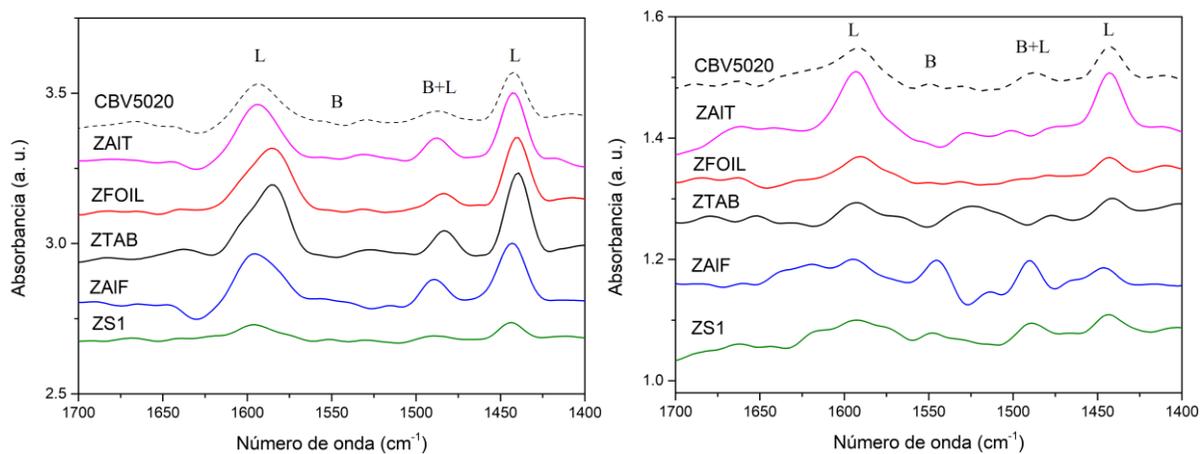


Figura 29. Espectro IR de zeolitas sintetizadas a partir de desechos

### 8.7.2.1 *Adsorción de piridina en ZSM-5.*

La Figura 30 muestra los espectros FT-IR de la piridina adsorbida en la superficie de las muestras de zeolitas ZSM-5 preparadas. La banda de vibración a  $1550\text{ cm}^{-1}$  está asociada a los sitios ácidos tipo Brønsted y la banda  $1492\text{ cm}^{-1}$  es a la presencia de ambos tipos de sitios ácidos Brønsted y Lewis, mientras que las bandas entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  son debidas a la presencia de sitios ácidos tipo Lewis. A  $25\text{ °C}$ , todas las muestras de zeolitas muestran la adsorción de piridina, incluso ZS1 muestra las bandas características con baja intensidad ya que a esta temperatura se considera que la piridina esta fisisorbida. Una vez que la piridina se desorbe a  $150\text{ °C}$  hay cambios importantes en el espectro de la piridina adsorbida sobre la superficie de las zeolitas sintetizadas. La intensidad de las bandas de vibración en la zeolita comercial CBV5020 se mantienen sin variación, tal vez con un pequeño decremento en intensidad, la muestra ZAIT se mantiene con bandas fuertes para sitios ácidos tipo Lewis y su acidez Brønsted disminuye, ZAIF al contrario parece perder su acidez tipo Lewis e incrementar su acidez Brønsted, siendo lo único diferente en estas muestras el desecho de Al que se utilizó. Sin embargo, es importante señalar que el análisis del espectro FT-IR de la piridina después de desorción a  $150\text{ °C}$ , se debe considerar que los sitios ácidos de las muestras presentan una acidez débil.

La razón por la que ZAIT tiene en su mayoría sitios ácidos tipo Lewis podría ser por la presencia de impurezas como Mg y Cr, que pueden ser corroborados con el análisis EDS de los anillos de latas de Al. Las zeolitas que fueron sintetizadas con  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ZFOIL y ZTAB, también mostraron una acidez débil tipo Lewis. La muestra ZS1 tiene ambos tipos de sitios ácidos que podrían deberse a las impurezas de Ca y aunque presuntamente contiene ZSM-5 en sus fases cristalinas, tiene una acidez débil.



*Figura 30. Bandas características de adsorción de piridina a 25 °C (izquierda) y a 150 °C (derecha).*

A fin de mostrar la acidez débil de los sitios, en la Figura 31 se muestran los espectros FT-IR de la piridina retenida sobre la superficie de la muestra ZFOIL a temperaturas de desorción desde 25 hasta 450 °C. Se puede observar que a una temperatura de desorción de 200 °C no se detecta piridina retenida en la superficie, lo cual inequívocamente nos indica la presencia de sitios débiles sobre la superficie de esta muestra.

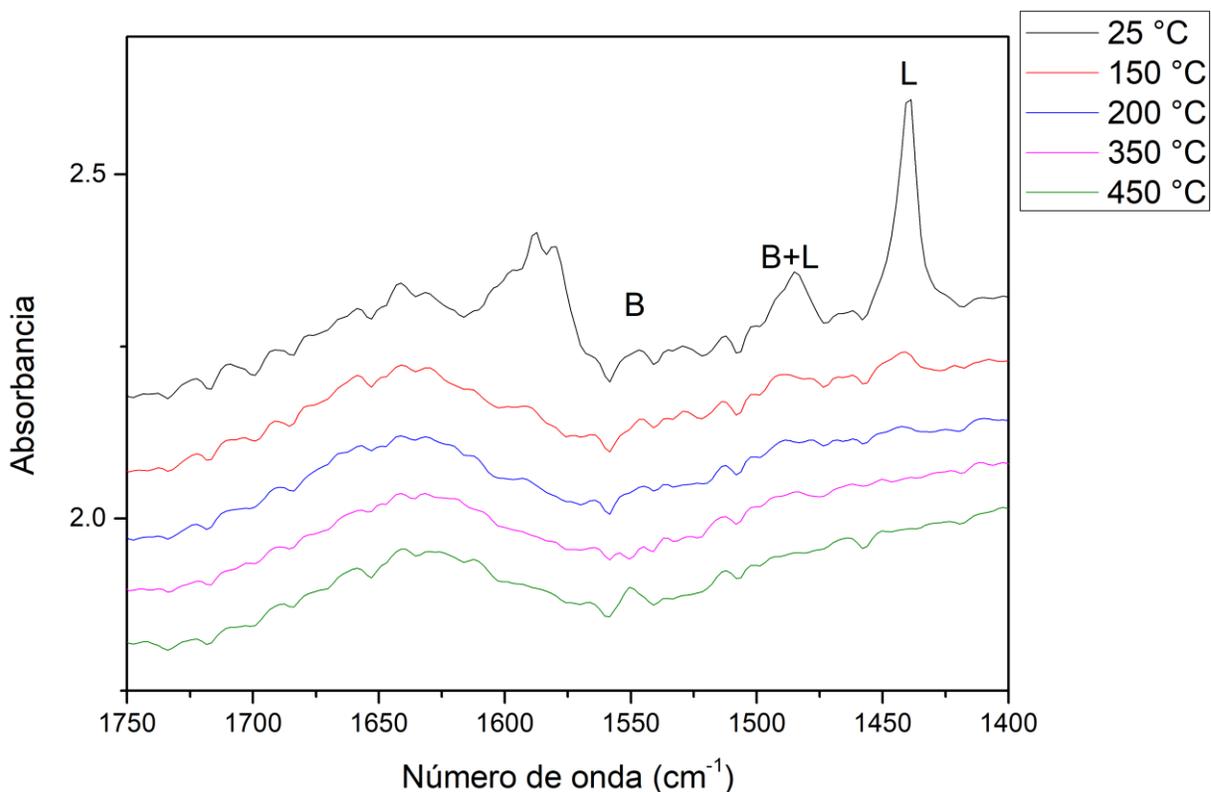


Figura 31. Adsorción y desorción de piridina a diferentes temperaturas para ZFOIL

### 8.7.3 *Microscopía electrónica*

Micrografías de SEM y TEM confirman la naturaleza cristalina de las muestras sintetizadas, mostrando en la Figura 32 y Figura 33 cristales prismáticos hexagonales (en forma de pastilla) con bordes redondos de tamaños variados de 4  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$ . ZAIT y ZAIF tienen tamaños de cristales similares de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , en comparación con ZTAB que son más grandes (8.5  $\mu\text{m}$ ) y ZFOIL un poco más pequeños (4.2  $\mu\text{m}$ ). Algunos de los cristales muestran intercrecimientos probablemente debido a un tiempo excesivo en el hidrotatamiento.

Las relaciones Si/Al fueron obtenidas por medio de EDS en el microscopio electrónico de barrido, la única muestra que no pudo calcularse fue ZS1. Podemos observar en la Tabla 7 que para las muestras que fueron sintetizadas con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se logran

relaciones mayores a las deseadas ( $\text{Si}/\text{Al} \approx 25\text{-}50$ ), en comparación con las zeolitas sintetizadas con la solución del residuo de Al en NaOH. El contenido bajo de aluminio en ZFOIL y ZTAB puede deberse a las diferentes fases que se obtuvieron en el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y que dentro de los polimorfos que la componen, es más reactivo el Al en solución que el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o también debido a que se removieron iones de aluminio durante el lavado del precipitado al principio de la disolución. Utilizar  $\text{Al}(\text{OH})_3$  como fuente de aluminio puede resultar en bajo contenido de Al en la zeolita producida.

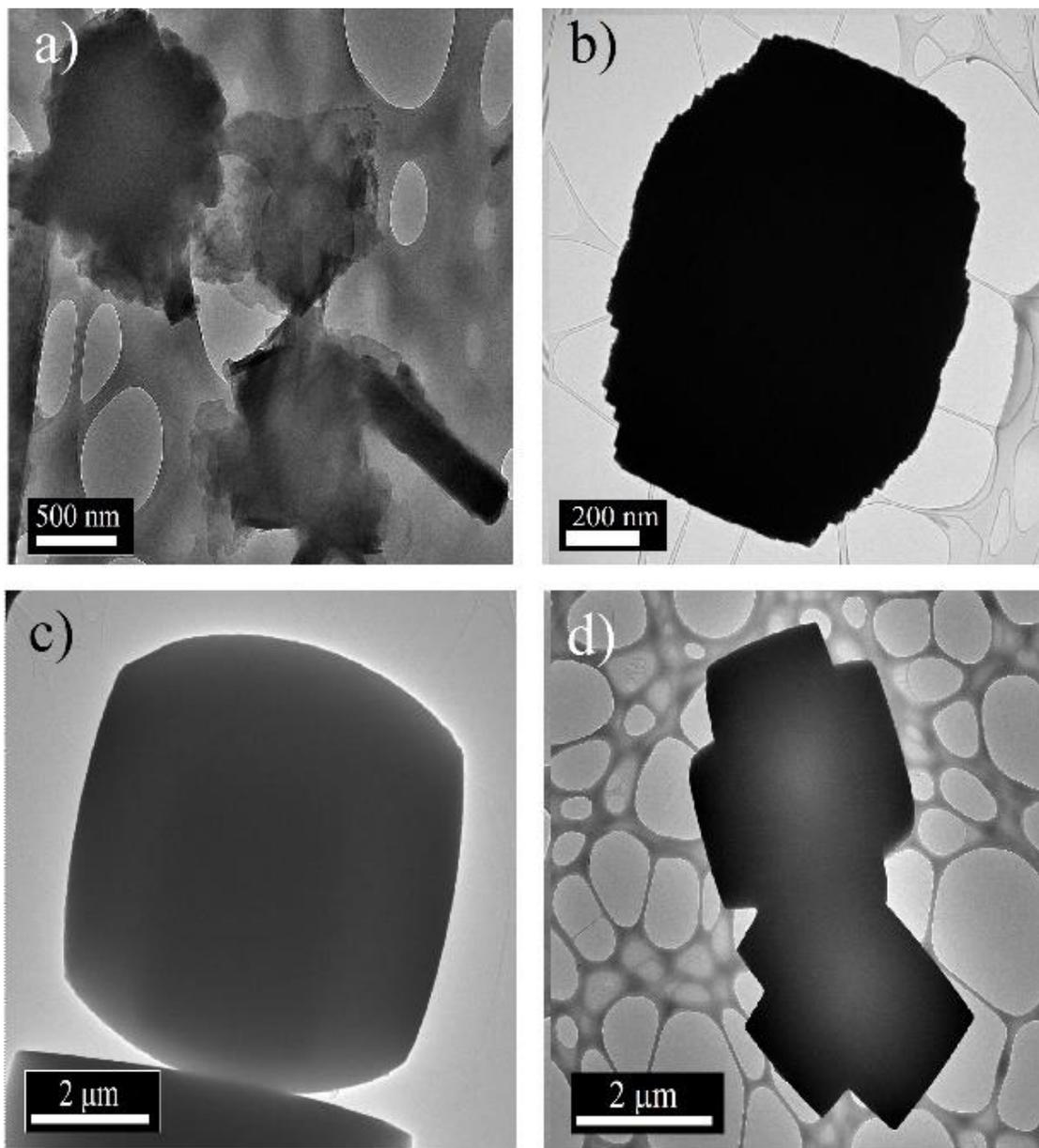
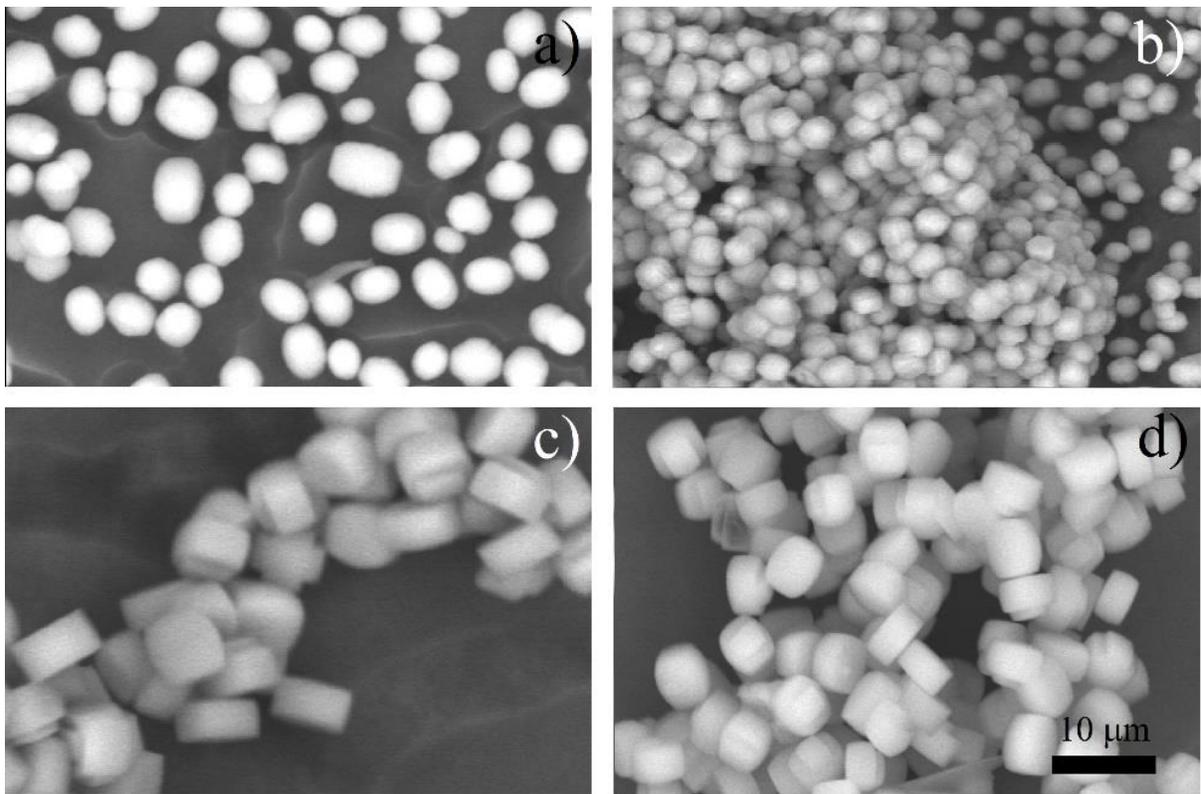
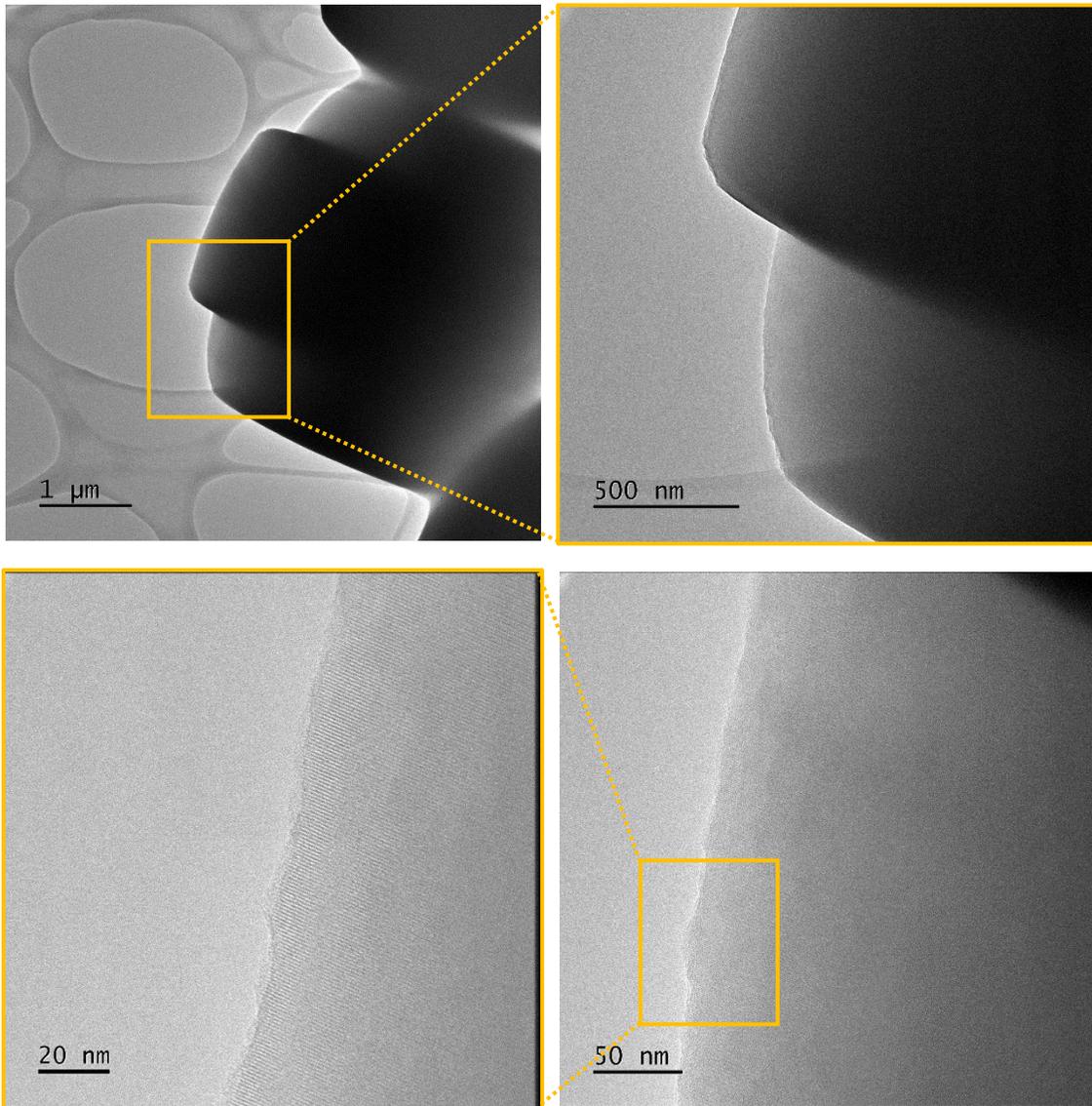


Figura 32. Micrografías de MET para a) ZS1, b) ZAIF, c) ZTAB y d) ZFOIL.



*Figura 33. Micrografías de MEB para a) ZAlF, b) ZAlT, c) ZTAB y d) ZFOIL.*

ZTAB y ZFOIL tienen tamaños más grandes y de aspecto suave comparadas con ZAIT y ZAlF. En la Figura 34, podemos observar a través de la serie de micrografías, un aumento en la resolución de la partícula de ZTAB hasta lograr observar los planos cristalinos de ZSM-5.



*Figura 34. Micrográficas de MET para ZTAB.*

### 8.7.4 Fisisorción de $N_2$

Para determinar las propiedades texturales de los materiales zeolíticos sintetizados, se llevó a cabo fisisorción de nitrógeno para obtener datos relacionados, entre otros, a la porosidad, haciendo una comparación con ZSM-5 comercial (CBV5020).

Tabla 8. Propiedades texturales de muestras sintetizadas de ZSM-5

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )
<b>CBV5020</b>	344	0.19	17	0.172
<b>ZFOIL</b>	320	0.174	7	0.165
<b>ZTAB</b>	336	0.174	8	0.163
<b>ZAIF</b>	371	0.198	34	0.174
<b>ZAIT</b>	334	0.200	30	0.176
<b>ZS1</b>	100	0.075	19	0.036

Las isotermas de adsorción y desorción de las muestras sintetizadas, además de la distribución del tamaño de poro pueden observarse en la Figura 35; mientras que la Tabla 8 contiene la información de las propiedades texturales de dichos materiales. Los cuatro materiales sintetizados a base de Aerosil 380 poseen propiedades características de isotermas de adsorción tipo I y tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [66], indicando la presencia de un sistema micro-mesoporoso.

Existen diferencias notables dependiendo del método de síntesis. Para presiones parciales de  $P/P^\circ < 0.2$ , la adsorción representa el llenado de los microporos primarios para las muestras ZAIT y ZAIF, y este mismo comportamiento, pero con una inflexión pronunciada a una presión relativa de  $0.2 < P/P^\circ < 0.35$  se observa en las muestras ZTAB y ZFOIL, las muestras sintetizadas con  $Al(OH)_3$ . Esto puede atribuirse a los diferentes tipos de llenado de microporos. Además, la histéresis en las muestras ZTAB

y ZFOIL son de tipo H4, corroborando el aglomerado de partículas de zeolita que se muestran en la Figura 33-c, d.

Líneas  $t$ -plot fueron trazadas para las 4 muestras y la referencia CBV5020 como se muestra en la Figura 36, en donde una inflexión en forma de “S” aparece a valores de “ $t$ ” de  $0.4 < t < 0.55$  nm solamente en ZTAB y ZFOIL. La región lineal de una gráfica  $t$ -plot en materiales no microporosos típicamente ocurre a valores de  $t > 0.35$  nm, o al espesor teórico de la monocapa de nitrógeno líquido. Cuando se trata de un material microporoso, normalmente se utiliza el valor de la intersección tomada de esta tendencia lineal hasta  $P/P^{\circ}=0$ . Sin embargo, pueden existir diferentes mecanismos de llenado de microporos, y también el espesor del adsorbato puede variar con la curvatura de poros más pequeños que 3.5 nm [50,67].

En el caso particular de ZTAB y ZFOIL, la gráfica  $t$ -plot en forma de “S” para valores de  $t$  menores a la condensación capilar implica que dos mecanismos de llenado de microporos están presentes [67]. El primer mecanismo de llenado de microporos está asociado a las interacciones adsorbato-adsorbente debido a que las paredes de los poros se van aproximando a dimensiones moleculares.

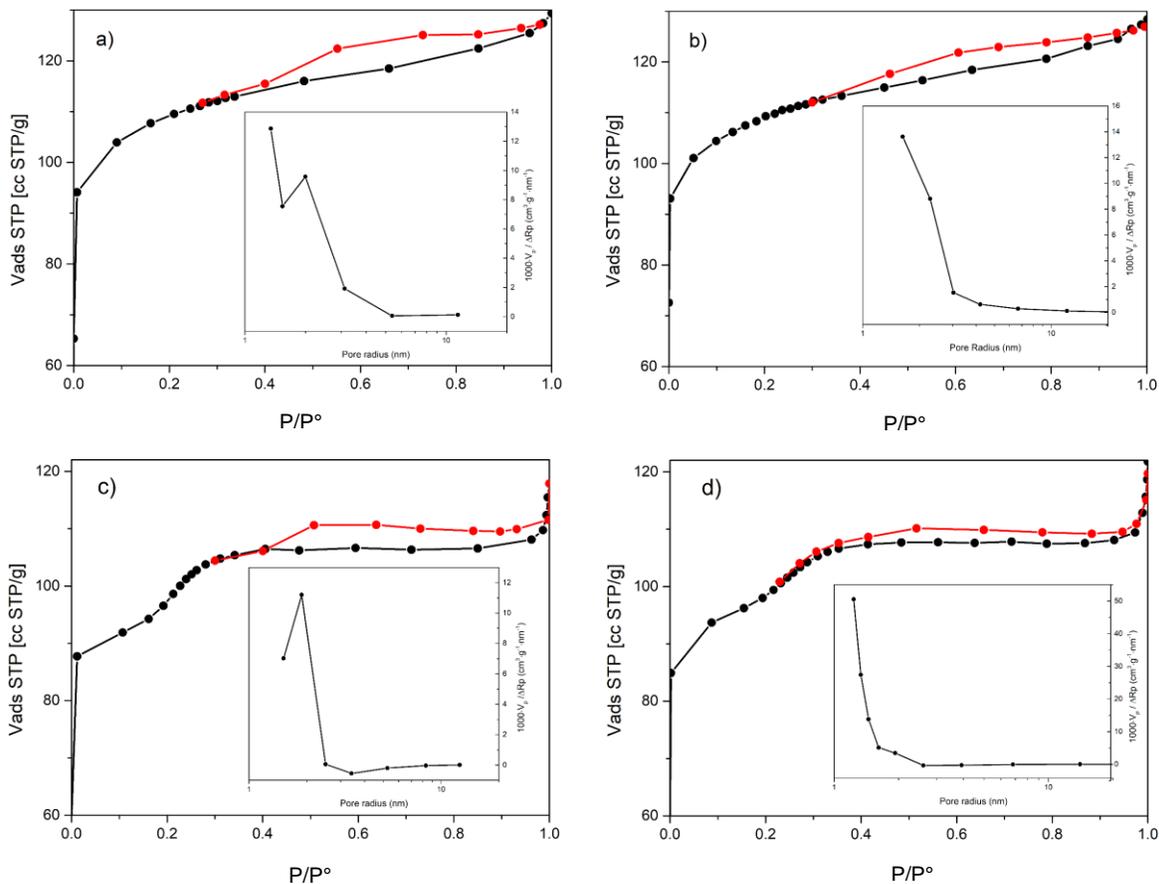


Figura 35. Isothermas de adsorción/desorción y curvas de distribución de tamaño de poro para a) ZAIT, b) ZAIF, c) ZTAB, d) ZFOIL.

El segundo mecanismo ocurre en microporos más grandes, y es debido a un comportamiento más complicado relacionado a factores como la geometría del poro o defectos de la red cristalina. Utilizando la evaluación de microporosidad propuesta por Galarneau [50], una línea punteada azul se traza utilizando valores de  $0.2 < t < 0.55$  nm. Una segunda línea punteada roja se traza con valores de  $t \geq 0.55$  nm. De esta manera, la pendiente de la línea roja se relaciona con el área externa (mesoporosa). Galarneau menciona que un volumen de microporo “real” se evalúa con el valor de adsorción tomado en donde las dos líneas se intersecan a un valor de  $t = 0.55$  nm.

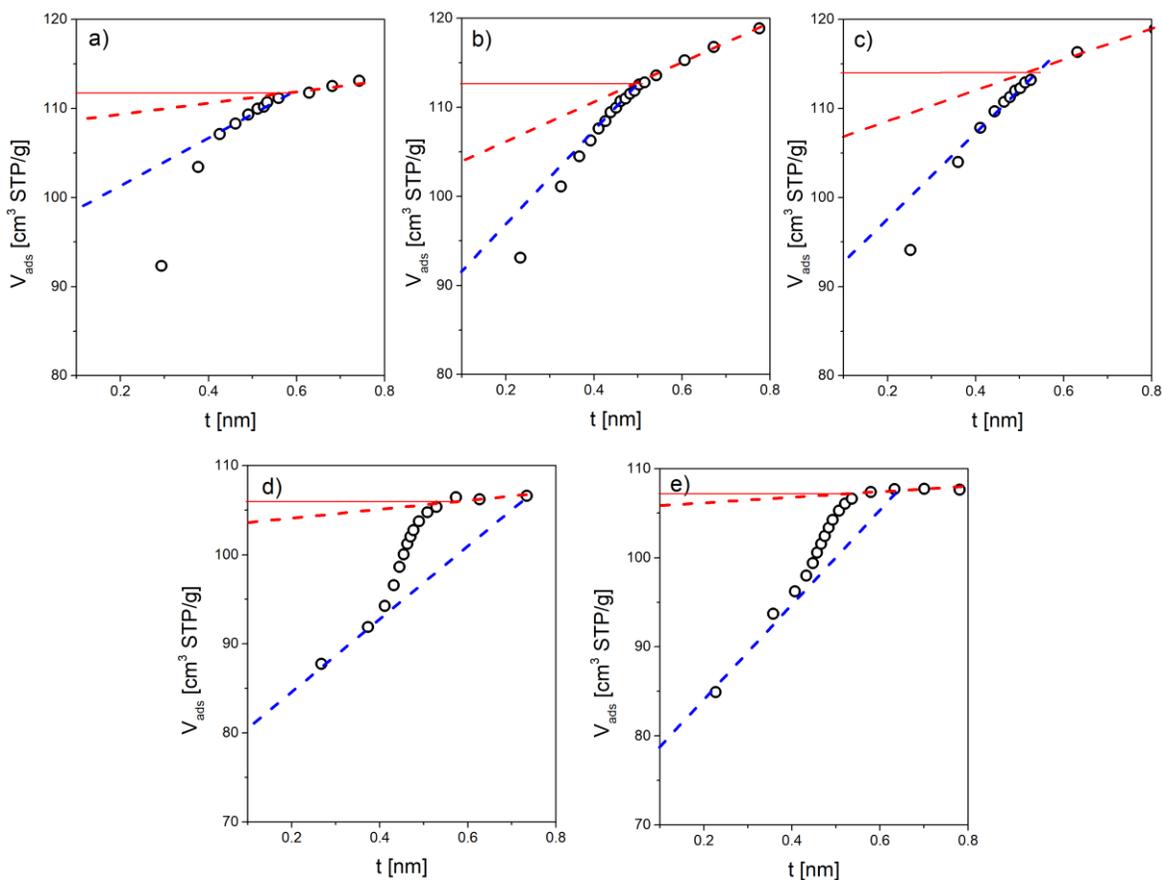


Figura 36. Análisis *t*-plot para nitrógeno adsorbido a 77 K en a) CBV5020, b) ZAIF, c) ZAIT, d) ZTAB y e) ZFOIL.

El valor total del volumen de microporos evaluado de esta manera corresponde a un valor similar al valor teórico asociado a una zeolita tipo MFI altamente cristalina. La formación de supermicroporos corresponde a defectos intracrystalinos que definitivamente estarían asociados al Mg y Cr presentes en los anillos de latas de aluminio. Posiblemente las impurezas metálicas son integradas en el marco de la zeolita durante el proceso de síntesis, el cual puede interrumpir el crecimiento de unidades cristalinas, resultando en la formación de sitios defectuosos dentro del cristal. Li [2012] reportó un mecanismo de formación similar de defectos nanométricos en cristales de ZSM-5 utilizando sílice funcionalizada con un organosilano como fuente de silicio [68]. Los niveles de impurezas en ZAIT y ZAIF son mayores y esto lleva a que tengan partículas con una superficie más defectuosa. Las cuatro muestras tuvieron el

lazo de histéresis a lo largo de una presión relativa de 0.4 a 0.9, lo que indica la presencia de mesoporos, la mayoría con dimensiones de poro entre 2 – 10 nm. Este tipo de lazo de histéresis corresponde a agregados de cristales pequeños de zeolita como se reporta por la IUPAC [66].

8.8

## *Síntesis de ZSM-5 por Despolimerización - Recristalización*

Uno de los objetivos del presente trabajo fue investigar la síntesis de ZSM-5 jerárquica utilizando el método de despolimerización – recristalización. De acuerdo a lo reportado por Pacheco-Malagón [2007] y colaboradores, se realizaron 3 experimentos bajo condiciones diferentes de temperatura y relaciones molares como se reporta en la Tabla 9. En el trabajo mencionado utilizan clinoptilolita y cenizas de cáscara de arroz como fuente aluminio y silicio, respectivamente.

*Tabla 9. Condiciones de síntesis por despolimerización-recristalización de acuerdo a Pacheco-Malagón [2007]*

	$\frac{RHA}{Clinoptilolita}$	$\frac{ml\ glicerina}{g_{sólido}}$	$\frac{ml\ H_2O}{g_{sólido}}$	$\frac{ml\ 1\ N\ TPA}{g_{sólido}}$	Adición de m	Adición de w o m
S1	6	10	4.6	2.0	60 °C, 1 h	w, 85 °C, 48 h
S5	6	5	6.6	2.5	85 °C, 48 h	m, 60 °C, 1 h
S6	6	10	7.5	2.5	85 °C, 48 h	m, 60 °C, 1 h (3 <sup>a</sup> : 85 °C, 24 h)

*RHA = Ceniza de cáscara de arroz*

*m=mezcla de TPA y agua*

*w=Agua*

Utilizando Aerosil 380 en una despolimerización-recristalización se encontró que fue difícil de llevar a cabo, debido a que el Aerosil 380 es un material de baja densidad, por lo que se necesitaría una materia prima más densa, como el vidrio molido. Debido a lo anterior, las muestras ZS6 y ZS5 resultaron en un material amorfo, probablemente Aerosil 380 sin reaccionar. Una razón más para explicar por qué el producto fue amorfo en estas síntesis pasadas es que en medio de la síntesis, Pacheco-Malagón [2007] menciona que hacen una centrifugación para retirar el exceso de glicerina y TPA. En el momento en que se realizó dicha centrifugación, el precipitado solamente contenía Aerosil 380 en forma de gel, por lo que podría llegar a pensarse que una cantidad considerable de Aerosil 380 se perdió en estos lavados. Además que las relaciones molares tanto para TPA como para Si ya no eran las mismas que las calculadas. ZS1 fue el sistema que logró sintetizar ZSM-5 utilizando vidrio en la despolimerización y recristalización.

### 8.8.1 *Difracción de rayos X.*

Con tres síntesis utilizando vidrio como fuente de silicio, pudo hacerse una comparación respecto a los diferentes métodos de síntesis: método hidrotérmal con un solvente acuoso (ZVID2 y ZVID3) y el método hidrotérmal utilizando glicerol (ZS1). Se utilizó difracción de rayos X para corroborar las fases cristalinas presentes en las muestras, de las cuales se muestran sus difractogramas en la Figura 37. Es interesante hacer notar que las 3 muestras sin importar el método de síntesis, lograron cristalizar con bajo rendimiento una zeolita tipo ZSM-5, además de fases como el cuarzo y una zeolita SSZ-24. Aunque hasta el momento, con un bajo rendimiento, con cualquiera de los métodos se puede obtener ZSM-5.

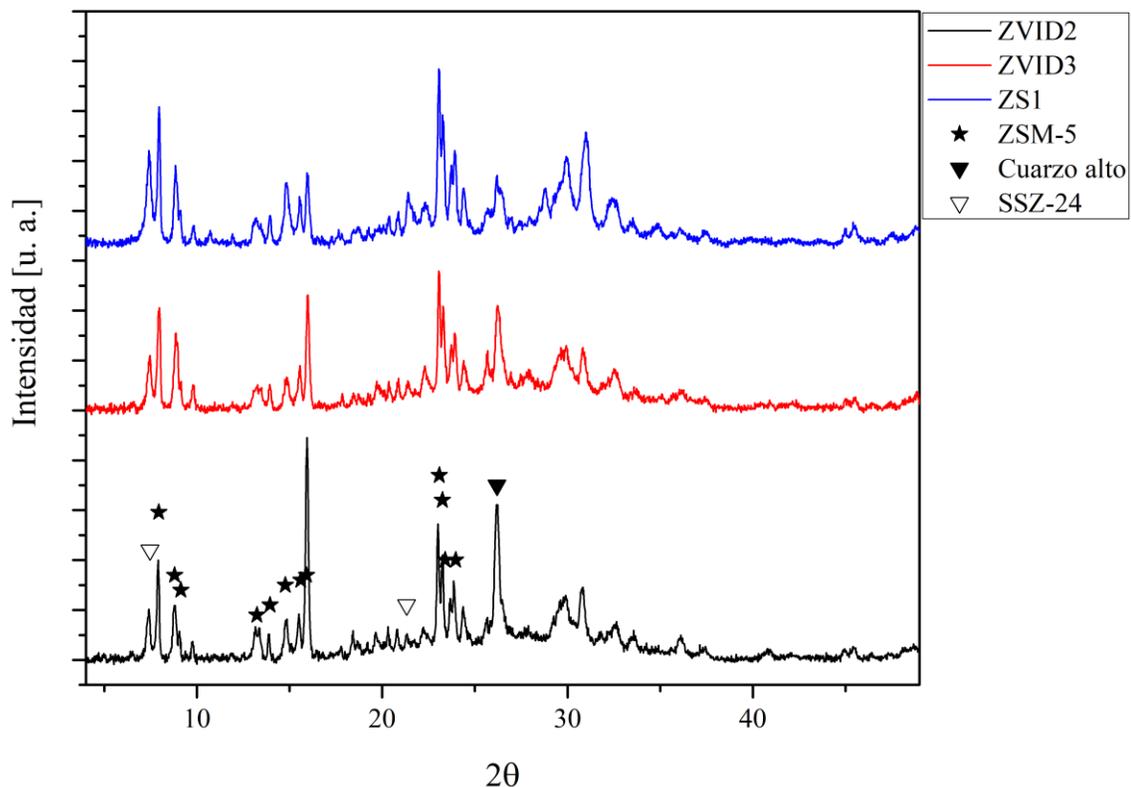


Figura 37. Difractogramas de ZVID2, ZVID3 y ZS1.

Con una perspectiva diferente, podemos comparar el difractograma de la muestra ZS1 con aquel del vidrio molido amorfo inicial en la Figura 38, y observar el cambio en cristalinidad de un material amorfo hasta cristalizar en una fase ZSM-5. El patrón de difracción de ZS1 fue considerablemente menos intenso que las demás zeolitas sintetizadas con Aerosil 380. A pesar de ello, la formación de ZSM-5 fue evidente, además de picos característicos de la impureza de SSZ-24 en 100, 210, 002 y 211 a  $7.46^\circ$ ,  $19.82^\circ$ ,  $21.32^\circ$  y  $22.53^\circ$  respectivamente. La cristalización de zeolitas tipo AFI de alto contenido de sílice como la SSZ-24 es considerada generalmente como lenta, además de necesitar un procedimiento con ayuda de “semillas” o cristales para poder cristalizar [69].

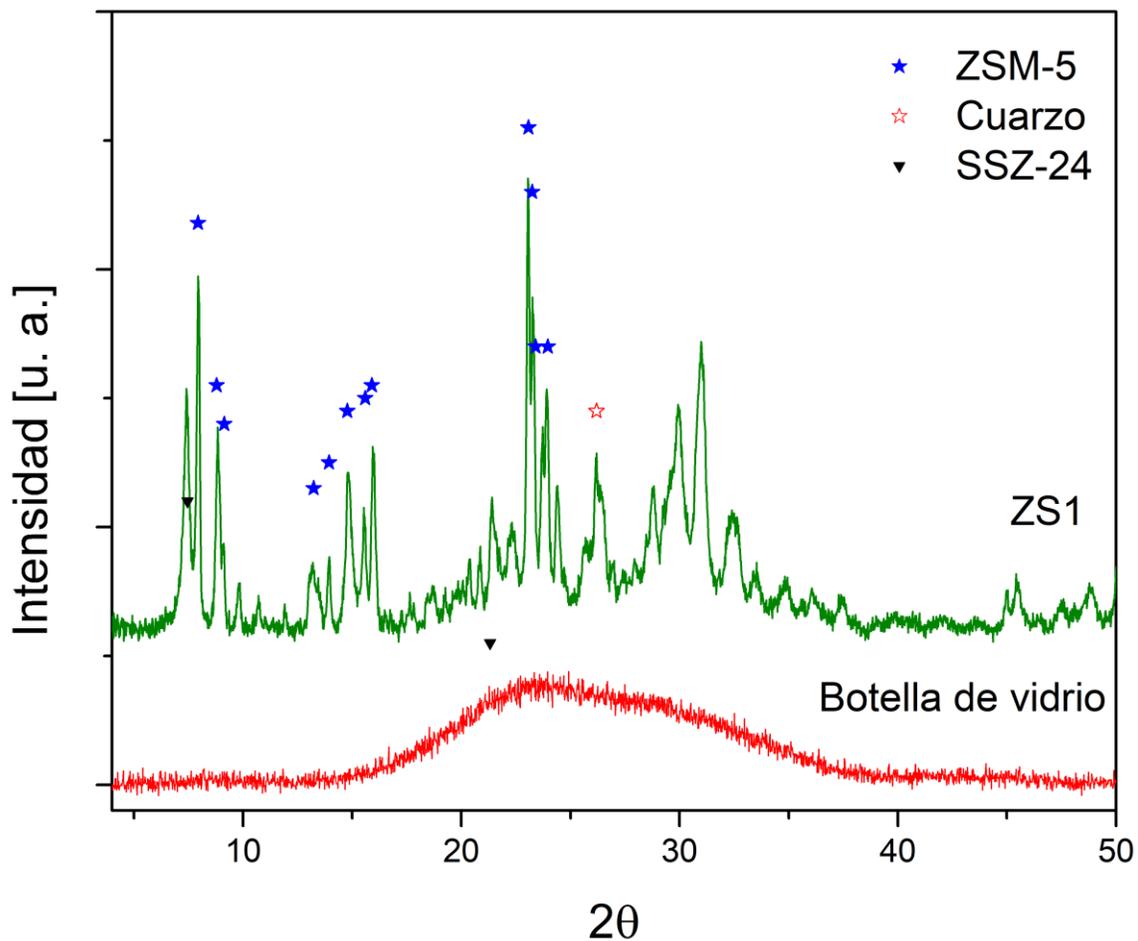


Figura 38. Difractogramas de vidrio molido a partir de botella y de ZS1.

### 8.8.2 Fisioración de $N_2$

En la Figura 39 se muestran las isotermas de adsorción/desorción para las muestras que fueron sintetizadas con vidrio. Como puede observarse, no adsorbieron gran cantidad nitrógeno, conteniendo microporos del orden de  $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ , es decir, con muy poco volumen de microporos, porque tampoco tuvieron elevada área superficial. Cabe hacer notar que ambas síntesis acuosas utilizando vidrio como fuente de silicio obtuvieron áreas superficiales debajo de los  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , al contrario de la muestra ZS1

que fue sintetizada mediante despolimerización-recristalización, alcanzó mayor porcentaje de cristalinidad, el doble de área superficial y volumen de microporos.

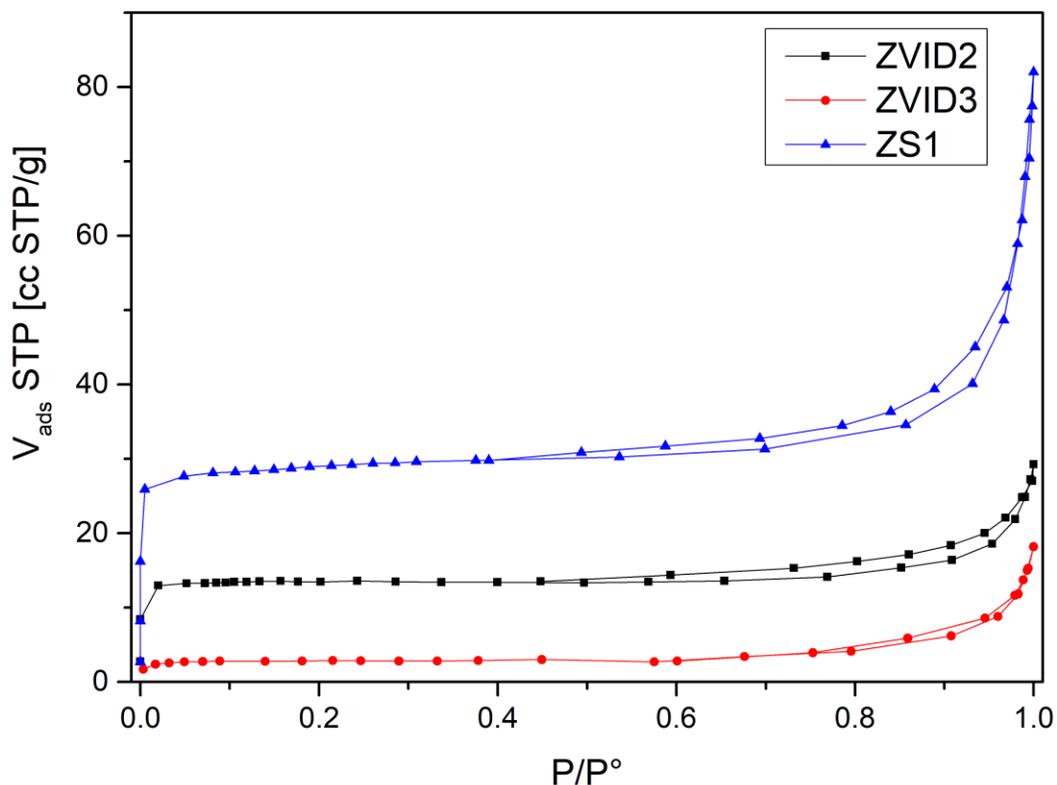


Figura 39. Isotermas de adsorción para muestras sintetizadas con vidrio.

El área superficial y las características de la isoterma de adsorción/desorción para ZS1 (Figura 40) mostró un volumen de poro y área superficial considerablemente más baja que las muestras sintetizadas con Aerosil 380, además de un comportamiento tipo IV (a). La muestra presentó una isoterma típica de adsorción/desorción de una zeolita ZSM-5 embebida en un material mesoporoso, el cual puede inferirse del lazo de histéresis observado a ( $0.4 \leq P/P_o < 0.9$ ) como también puede deducirse con la distribución de tamaño de poros en la Figura 40.

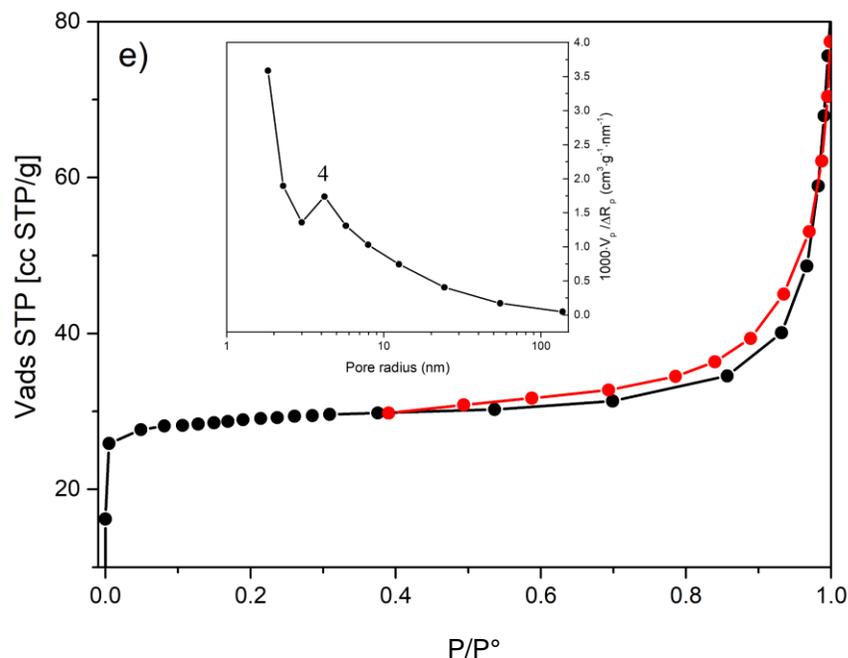


Figura 40. Isotherma de adsorción de ZS1 y distribución de tamaño de poro.

Relacionando el volumen de microporo de una ZSM-5 altamente cristalina (0.17 – 0.19 cm<sup>3</sup>/g.) con la zeolita presente en la muestra ZS1 se pudo estimar un contenido de zeolita en ZS1 no mayor a 20% [5].

### 8.8.3 *Microscopía electrónica*

Las micrografías de MET de la muestra ZS1 (Figura 41), documentan el pequeño grado de cristalización y la naturaleza amorfa del material mesoporoso presente en este sólido. En comparación con las demás muestras, los tamaños de los cristales son considerablemente pequeños (0.2 – 1 μm) evidenciando el retardado crecimiento de los cristales en el tiempo de la síntesis considerado. Diferentes tipos de morfología estuvieron presentes como polígonos prismáticos y pilares, tal vez en relación a la fase SSZ-24 formando barras [70].

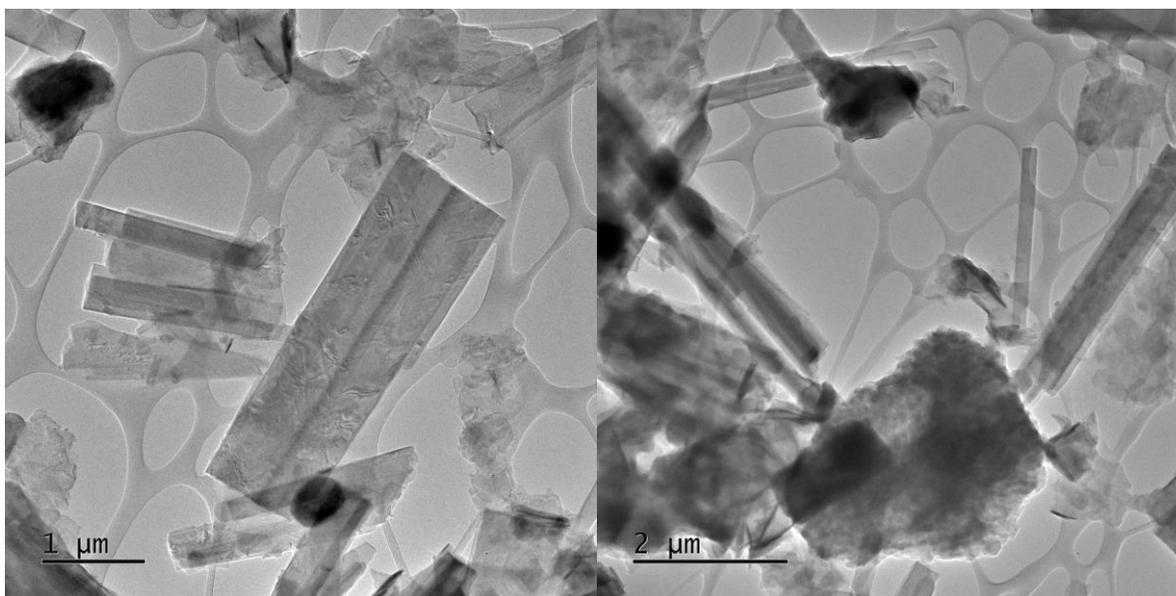


Figura 41. Micrografías de MET para ZS1

#### 8.8.4 FT-IR,

En el espectro de FT-IR (Figura 29) la banda vibracional D5R característica del marco MFI apenas es detectable en la muestra ZS1, confirmando el bajo contenido de zeolita en la muestra. La baja intensidad de esta banda puede también estar asociada a nanocristales presentes en la muestra y que representaría la estructura primaria de las zeolitas tipo MFI [71] así como DRX y las micrografías confirman.

#### 8.9 Tratamiento post-síntesis D-R de ZTAB y ZAIT.

Basándonos en el método de D – R previamente discutido, se exploró la factibilidad de que la despolimerización funcionara como un método para obtener un material jerárquico. En conversaciones con el IMP, se discutió el saber si el glicerol a 250 °C realmente despolimerizaba a una zeolita ya cristalizada como ZSM-5. Se decidió probar la despolimerización con una zeolita previamente cristalizada y para efectos

comparativos, utilizamos ZTAB y ZAIT, ambas provienen de anillos de latas de aluminio, pero tienen isotermas de adsorción diferentes.

En un matraz Erlenmeyer se colocó glicerol y se calentó a 250 °C e inmediatamente que se alcanzó dicha temperatura se añadió la zeolita a despolimerizar, manteniéndose en agitación durante 2 horas para después enfriar la solución a 110 °C, luego se agregó 1 ml de H<sub>2</sub>O y esperar 1 hora. Una vez pasado el tiempo, se agregaron nuevamente 10 ml de H<sub>2</sub>O y se esperó 1 hora más, para posteriormente llevar la mezcla a un tratamiento hidrotérmico a 170 °C durante 24 h. El procedimiento terminó haciendo los lavados respectivos a la solución como se describe en las metodologías previamente descritas, y finalizó con un secado a 100 °C y calcinación a 650 °C durante 6 horas con una rampa de 1 °C / min. De esta manera se obtuvieron dos nuevos materiales denominados ZTABH y ZAITH.

Como se observa en la Figura 42, las isotermas de adsorción/desorción entre ZTAB y ZTABH son diferentes, demostrando un cambio en la inflexión previamente descrita para ZTAB y un lazo de histéresis tipo IV más amplio, indicando que se aumentó la cantidad de mesoporos en la muestra. Por otro lado, ZAITH no tuvo ningún efecto en sus propiedades superficiales. Las partículas ZTAB son bien definidas y se esperaría que con un nuevo análisis con microscopía se observara una diferencia en su morfología después de un tratamiento con glicerol.

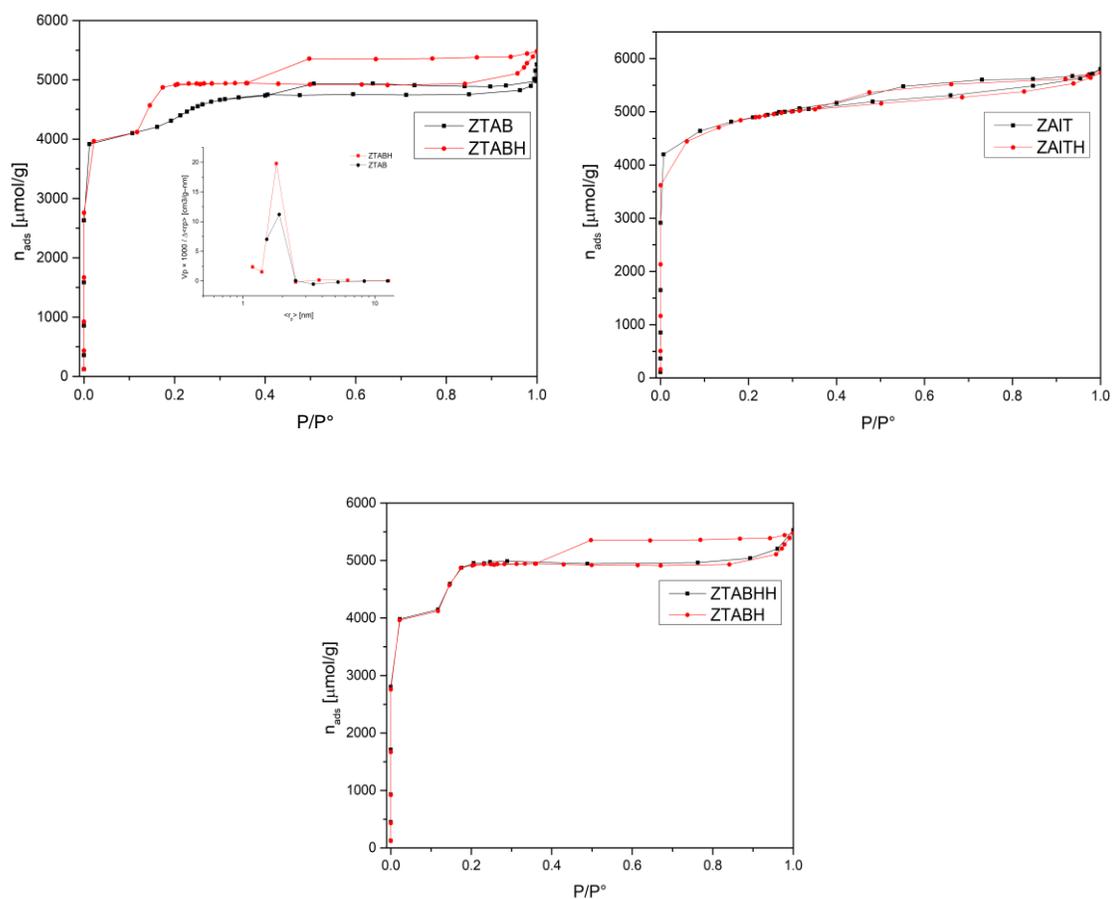


Figura 42. Isotermas de adsorción para ZTABH, ZAITH y ZTABHH

Dado que el método D – R funcionó para incrementar la mesoporosidad al menos de la muestra ZTAB, se realizó una réplica del método propuesto ahora a ZTABH y quizás lograr que las propiedades texturales cambien aún más. En la Figura 42 se muestran los resultados de esta réplica concluyendo que este método sólo funcionaría una sola vez para cambiar las propiedades texturales de un catalizador. El método utilizado implicó la formación de mesoporos con diámetros menores a 10 nm, característicos de isotermas tipo IV (b). Esta muestra se denominó ZTABHH.

## 8.10 Deshidratación de isopropanol.

La Figura 43 muestra los perfiles de rendimiento contra tiempo para todos los catalizadores evaluados. Como se esperaba después de la caracterización de los catalizadores, las muestras ZS1, ZFOIL y ZVID3 tuvieron baja conversión (o casi nula) hacia propileno. Las demás muestras ZTAB, ZAIF y ZAIT tienen un comportamiento más parecido al de una zeolita comercial como CBV8014. Algo interesante a notar es que estas últimas muestras fueron más selectivas hacia propileno que a isopropil éter, en comparación de las zeolitas comerciales que, aunque sean porcentajes bajos, obtuvieron isopropil éter.

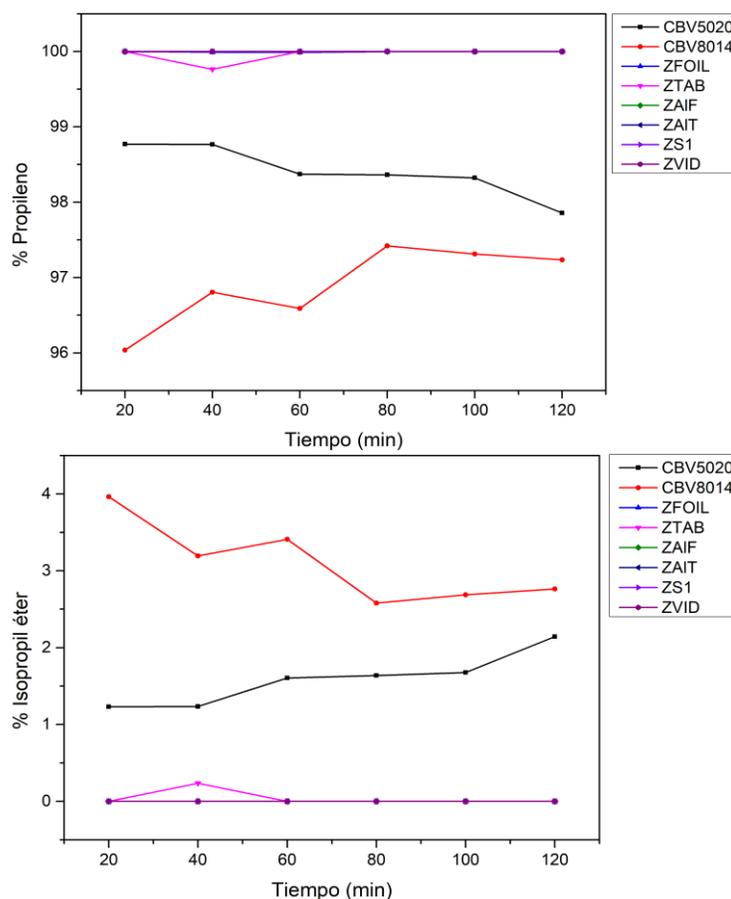


Figura 43. Perfiles de rendimiento vs tiempo para zeolitas sintetizadas respecto a isopropil éter (inferior) y propileno (superior).

También se realizó un análisis como se muestra en la Figura 44, en donde se aprecia el cambio en los catalizadores utilizados en la reacción respecto a cada zeolita, a un tiempo final de 120 min de reacción.

En la Figura 44 es claro el rendimiento en general de los catalizadores hacia propileno. En el rendimiento hacia isopropil éter se observó que ambas zeolitas se aproximan a la misma cantidad producida de isopropil éter después de 120 min de reacción. Respecto al porcentaje de conversión obtenido con las zeolitas sintetizadas se observó que, a los 120 min de reacción, ZTAB incrementa su conversión incluso por arriba de los dos mencionados anteriormente. En la misma Figura 44, se anexó una gráfica con un acercamiento en el porcentaje de conversión para observar la conversión obtenida de los catalizadores menos activos. Es interesante remarcar que al comparar a ZS1 con el resto de los catalizadores obtenidos a base de vidrio como ZVID3 o ZFOIL a base de Aerosil 380, logra obtener mayor actividad.

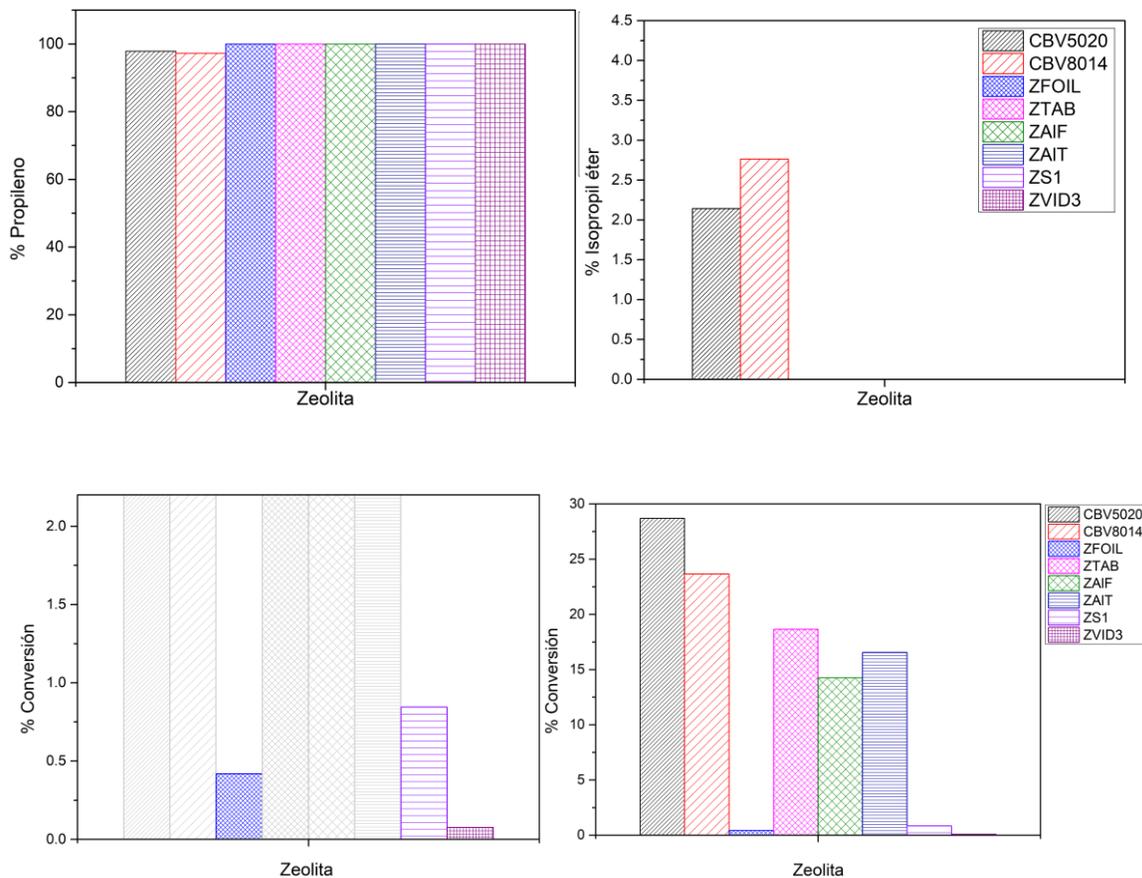


Figura 44. Gráficas de barras para rendimientos hacia propileno, isopropil éter y conversión después de 120 min de reacción.

### 8.11 Potencial económico de materias primas.

Se presenta en este trabajo un análisis sencillo del potencial económico de un proceso industrial basado en cantidades utilizadas a nivel laboratorio, sin perder la perspectiva de los precios actuales para el mercado de catalizadores utilizados para el craqueo catalítico fluidizado (FCC) y tomando en cuenta la demanda de ZSM-5 en las biorrefinerías emergentes que utilizan la conversión de biomásas y plásticos reciclados. Los mayores productores de zeolitas en el mundo son BASF, Albemarle, Zeolyst, Grace/Davison, Clariant y ExxonMobil. El mercado global para catalizadores

en refinerías en el 2019 [72] fue de 6.6 billones de dólares (USD), del cual los catalizadores para el proceso FCC ocupan un 45% o 3 billones de USD. Asumiendo un precio promedio de 3,000 USD/Ton de catalizador para FCC, esto se traduce a un consumo anual de 1 millón de toneladas.

La composición del catalizador para FCC es 15 % en peso de zeolita Y y 2.1 % en peso de ZSM-5, entonces, el consumo anual de zeolita Y sería de 150, 000 toneladas y 21, 000 toneladas para ZSM-5. En el caso del refinamiento en México, el consumo anual de zeolita Y sería de 2,250 toneladas y de 318 toneladas para ZSM-5. La tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR por sus siglas en inglés) del mercado proyectado para el catalizador FCC es de un 4.7 % durante el periodo 2020-2027.

Utilizando el precio para residuos de Al y vidrio locales y para TPABr de grado industrial, calculamos un costo de materia prima por unidad de zeolita en alrededor de 5 USD por kg de zeolita, asumiendo el 80 % de rendimiento (Tabla 10). El precio del agente director de estructura es el que predomina en los costos, además de ser un reactivo necesario, pero no recuperable durante y en la mayoría de las síntesis de ZSM-5.

De ahí que las diferencias en precio entre los residuos de Al y Si contra los reactivos utilizados usualmente (caolín o arena, por ejemplo) no varía demasiado. Respecto al precio unitario de la zeolita que se sintetizaría, es función de costos directos e indirectos que dependen a su vez del tamaño de proceso, lugar de manufactura, etc.

Podría anticiparse un costo basado en los precios de ZSM-5 comercial, que, para cantidades mayores a 500 kg, el rango de precio varía de 20 a 42 USD por kg, donde el precio más alto refleja la necesidad de procesamiento adicional al producto para que cumpla con requerimientos específicos para su aplicación (Si/Al, área superficial, contenido de Na). Dado que los gastos operativos serían similares a una manufactura de zeolita convencional, es razonable concluir que el costo de materia prima utilizando

materiales reciclados es ciertamente competitivo para un mercado pequeño y es totalmente factible escalar el proceso para competir con las empresas de mayor volumen de zeolitas.

*Tabla 10. Estimación de costos de un lote de zeolita producida con residuos*

<b>Síntesis de ZTAB o ZFOIL</b>			
<b>Contenido de un lote de zeolita</b>			
<b>Reactivo</b>	<b>Masa (kg)</b>	<b>Pureza (wt%)</b>	<b>Precio (USD/kg)</b>
Botellas de vidrio (69.1% Si)	6.04	0.691	0.08
Aluminio	0.167	0.935	0.05
TPABr	4.01		7.00
NaOH	0.856		0.30
Agua	100		0.002
Alimentación de masa total seca (kg)	11.073	Costo de reactivos por lote (USD)	28.99
Costo de kg de zeolita por lote	<b>\$2.62</b>	Costo de kg de zeolita (con 80% rendimiento)	<b>\$4.21</b>

# CAPÍTULO

# 9

# DISCUSIÓN



*Deja que tu temor se te eche encima y te pegue un mordisco. De esta manera lo vencerás y podrás seguir adelante. Lo vencerás. El temor se te pasará. En este caso, es mejor afrontarlo directamente, sentirlo y vencerlo que seguir utilizándolo como excusa – Clarissa Pinkola Estés*



*"Somos Vida/Muerte/Vida, éste es nuestro ciclo, nuestra especial percepción de lo profundo." Mujeres que corren con los lobos – Clarissa Pinkola Estés*

## 9 Discusión

### 9.1 *Disoluciones de Al(OH)<sub>3</sub>*

En la obtención de Al(OH)<sub>3</sub> pudimos notar la formación de 2 fases de polimorfos: gibbsita y bayerita, determinando que la reactividad relativa de estos hacia la formación de zeolita ZSM-5 es mayor para la bayerita que para la gibbsita. Lo anterior explicaría el porqué la muestra ALFOIL no es tan reactiva en la síntesis de ZFOIL y también explicaría la baja acidez de ZFOIL, en comparación con ZTAB y que también contiene gibbsita pero una menor cantidad, como se muestra en el difractograma de DRX de la Figura 14. Sería necesario un análisis Rietveld para determinar la cantidad de cada fase en ALFOIL y ALTAB y de esta manera poder modificar las condiciones de precipitación para favorecer la formación de la fase bayerita del Al(OH)<sub>3</sub> y obtener una relación Si/Al que corresponda mejor con la estequiometría propuesta de ZSM-5. Tapp [55] también reportó que el uso de Al(OH)<sub>3</sub> como fuente de aluminio en la síntesis de materiales microporosos logra obtener morfologías hexagonal bien definidas como la morfología presente en ZTAB y ZFOIL.

Se analizaron dos muestras de ALFOIL para conocer las respectivas fases de los polimorfos de Al(OH)<sub>3</sub>: la primera muestra fue aquella preparada con 7 ml de V<sub>NaOH</sub> y una relación de V<sub>NaOH</sub>/W<sub>Al</sub> = 25, la segunda fue con 16 ml de V<sub>NaOH</sub> y a una relación de V<sub>NaOH</sub>/W<sub>Al</sub> = 36. Con la ayuda de la L. Q. Claudia Hernández del Instituto de Metalurgia de la UASLP, se utilizó el método de refinamiento Rietveld para calcular el porcentaje de las fases obtenidas en éstas muestras. Las imágenes del refinamiento pueden observarse en el Anexo A. En la Figura 45 se observa la composición calculada para las dos muestras de ALFOIL, lo que nos conduce a concluir que debe existir una relación de V<sub>NaOH</sub>/W<sub>Al</sub> en donde se tenga mayor cantidad de bayerita y menor cantidad de gibbsita y de esta manera tener un polimorfo de Al(OH)<sub>3</sub> que sea más reactivo para

la síntesis de zeolitas. Más experimentos para completar la Figura 45 son necesarios para lograr obtener un diagrama de fases para AlFOIL.

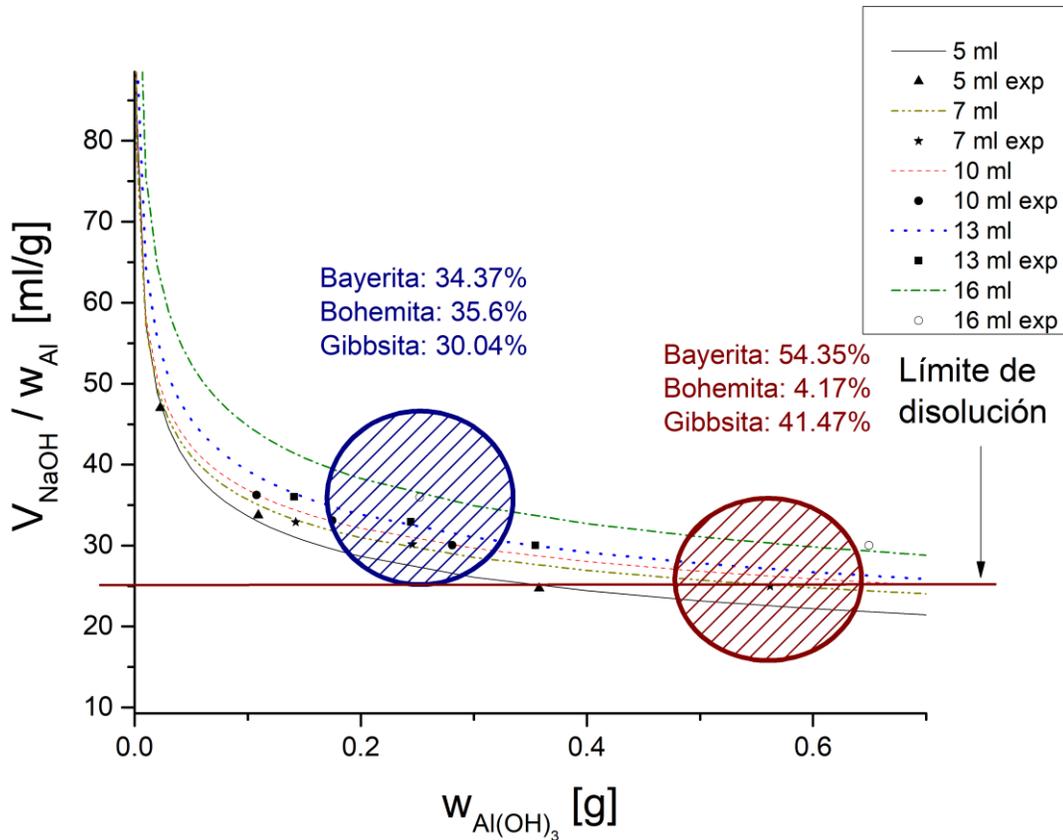


Figura 45. Composición de AlFOIL en gráfica de relación de disolución vs masa de  $Al(OH)_3$  obtenido.

## 9.2 cancrinitas y la Despolimerización - Recristalización

El método de D – R logró obtener un material con características superficiales mayores a una síntesis hidrotérmica convencional, aunque su área superficial sigue siendo baja en comparación de catalizadores.

Realizar un tratamiento post-síntesis con glicerol de las cancrinitas podría aumentar sus propiedades texturales, incluso si antes se realiza el tratamiento con HCl para liberar los canales de la zeolita tipo CAN. Cancrinitas que tengan sus cavidades libres

de carbonatos podrían ser útiles en el área de catálisis ya que no se ha explotado este material sin los carbonatos que obstruyen sus canales.

Sería conveniente repetir experimentos para probar la capacidad de adsorción de metales en soluciones acuosa y definir si puede utilizarse este material en dicha aplicación.

### 9.3 *La jerarquización y su relación con el método de síntesis.*

Las zeolitas sintetizadas con anillos de latas de aluminio, fueron las únicas muestras tipo ZSM-5 que mostraron tener microporos (ZAIT) y supermicroporos (ZTAB) en su distribución de tamaño de poro. Lo anterior puede deberse a las impurezas que contienen los anillos de latas de aluminio, como Mg, Fe y Cr, lo cual nos indicaría la presencia de cationes adicionales al aluminio en la estructura de la zeolita. Ambas muestras demuestran tener un área superficial similar entre sí, aunque ZAIT posee un volumen de poro más parecido a una zeolita comercial, igual que ZAIF. Lo anterior nos habla de la forma común en que se utiliza la fuente de aluminio en la síntesis de zeolitas, en disolución con NaOH. La despolimerización-recristalización tiene un efecto positivo para mejorar las propiedades texturales de los materiales sintetizados en este proyecto, además de ser un método que utiliza otro desecho que es la glicerina y no una base fuerte y alcalina como el NaOH. Se deberá de tener un seguimiento del pH cuando se utilice glicerol en la síntesis de zeolitas y asegurarse que cumple con el requisito de pH para sintetizar la fase zeolítica deseada.

Cuando se trata de materiales jerárquicos, es útil tener una herramienta que pueda ayudarnos a clasificar dichos materiales dependiendo de sus propiedades texturales. El factor jerárquico (HF por sus siglas en inglés) nos ayuda a interpretar la información textural de una muestra en cuanto a los niveles de porosidad que posee, independientemente del tipo de síntesis utilizado [73]. El factor jerárquico es función del área mesoporosa relativa y el volumen microporoso relativo como lo muestra la

ecuación (4), donde  $V_{micro}$  es el volumen microporoso,  $V_{poro}$  es el volumen de poro,  $S_{ext}$  es el área superficial externa y  $S_{BET}$  es el área superficial BET.

$$HF = \left( \frac{V_{micro}}{V_{poro}} \right) \left( \frac{S_{ext}}{S_{BET}} \right) \quad (4)$$

La Tabla 11 resume las propiedades texturales de las zeolitas sintetizadas en este proyecto, añadiendo el factor jerárquico para lograr identificar cual estrategia de síntesis a lo largo del proyecto nos ofrece jerarquicidad en materiales. En la Figura 46 de la gráfica de contorno reportada en Pérez-Ramírez [2009], se puede relacionar el factor jerárquico con algunos de los métodos utilizados comúnmente para otorgar jerarquicidad. Las zeolitas obtenidas a partir de Aerosil 380 por un método convencional se encuentran en el rango de síntesis convencionales, obteniendo un factor jerárquico entre 0 y 0.1. En comparación con las muestras obtenidas a partir de la despolimerización – silanización – recristalización, las muestras preparadas en el IMP fueron las que mayor factor jerárquico obtuvieron, comparándolas con nanocristales de zeolitas, además que el método post-síntesis de despolimerización – recristalización también obtuvo un factor jerárquico suficientemente competitivo con la desaluminización y desilicación. El factor jerárquico debe buscar maximizarse promoviendo la generación de mesoporos sin que tenga un gran impacto en el volumen de microporos.

Tabla 11. Propiedades texturales de catalizadores sintetizados

<b>Material</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub></b> <b>(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>poro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>micro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HF</b>
<b>MGC-92C</b>	281.6	46.2	0.1959	0.1312	0.110
<b>MGC-92C-TMSC</b>	364.7	164.8	0.2057	0.1068	0.235
<b>MMZ-153C-TMSC</b>	261.4	155.1	0.1675	0.0725	0.257
<b>MMZ-154C-TMSC</b>	249.1	110.4	0.4156	0.0926	0.099
<b>CBV5020</b>	344	17	0.19	0.172	0.045
<b>ZFOIL</b>	320	7	0.174	0.165	0.021
<b>ZTAB</b>	336	8	0.174	0.163	0.022
<b>ZAIF</b>	371	34	0.198	0.174	0.081
<b>ZAIT</b>	334	30	0.2	0.176	0.079
<b>ZS1</b>	100	19	0.075	0.036	0.091
<b>ZVID3</b>	49.2	6.8	0.028	0.0182	0.090
<b>ZTAB1-HCl</b>	75.7	67	0.2915	0.0033	0.010
<b>ZTABH</b>	482	136.8	0.1808	0.1073	0.168

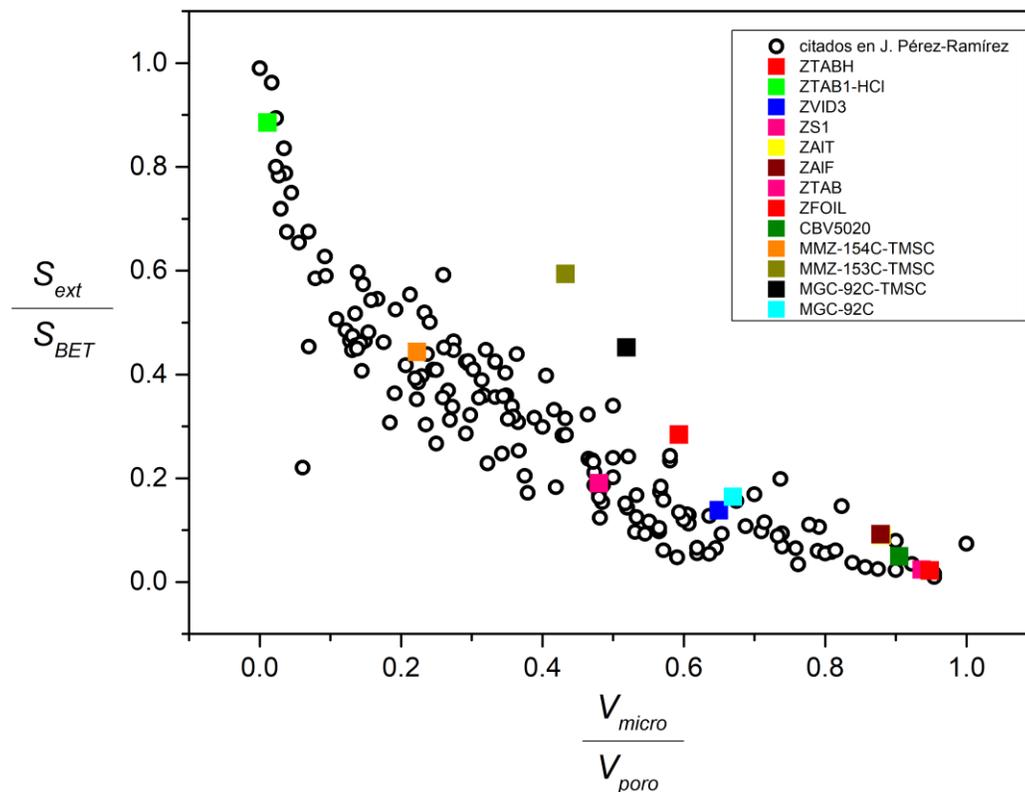


Figura 46. Reinterpretación de gráfica de contorno para diferentes factores jerárquicos, incluyendo los sintetizados en este proyecto. [J. Pérez-Ramírez 2009]

#### 9.4 FT-IR, de Adsorción de piridina en zeolitas.

Los espectros de FTIR efectuados en el laboratorio no muestran en su totalidad los sitios ácidos de las muestras. Podría intentarse volver a repetir dichos experimentos y utilizar un método de impregnación de piridina diferente; dos métodos de impregnación de piridina han sido discutidos en el laboratorio: In situ, es decir, impregnar piridina de la manera que se describió en esta tesis y Ex situ, es decir, impregnar durante 12 horas previo a la medición del espectro en una caja de Petri. Bandas más definidas podrían ser obtenidas en el equipo de FTIR con el que se cuenta en el laboratorio.

Se obtuvieron zeolitas con relaciones de Si/Al superiores a las necesarias para obtener un mayor impacto en la acidez del material y por consecuencia en la deshidratación

de isopropanol. Con mayores cantidades de Al en la síntesis se esperaría obtener una mayor acidez tipo Brønsted. Lo anterior se podría lograr con lo reportado en el capítulo 9.1. La cantidad de impurezas que contienen los residuos de Al y vidrio no son tan apreciables en los espectros de IR debido a que son cantidades pequeñas (menores a 5%) y al bajo contenido de Al en el marco de la zeolita.

### 9.5 *Cristalinidad y el rol del calcio en la síntesis de zeolitas con vidrio molido.*

La razón de la baja cristalinidad en ZS1 puede estar directamente relacionada a las impurezas presentes en la botella de vidrio. En particular, se ha reportado que la presencia de fases de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o MgO retrasa o suprime la formación de zeolitas, debido a la competencia entre el Ca, Fe y Mg y las especies disueltas durante las etapas de nucleación y desarrollo de la estructura del marco del aluminosilicato [74,75]. La remoción de dichas impurezas ha sido lograda por otros autores por medio de una lixiviación con HCl previo al tratamiento hidrotérmico [2,18,76] o a través de un método de fusión alcalina [75] que requiere altas temperaturas. En contraste con estos métodos, la despolimerización con glicerol requiere considerablemente menos energía.

Alves y colaboradores [19] no fueron capaces de remover completamente el Ca por medio de la lixiviación con HCl. Otros han logrado utilizar diferentes compuestos a base de Ca para sintetizar zeolitas [77], obteniendo una relación molar de CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.03 para ser capaces de obtener buena cristalinidad. Aunque en el caso de este proyecto, la composición de CaO y SiO<sub>2</sub> está fijada por la composición de las botellas de vidrio a una relación de CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.23, que es 8 veces mayor que la utilizada por Kawase [2007].

Utilizando glicerol en lugar de una solución básica puede ser la razón por la cual se producen zeolitas tipo MFI a un contenido más alto de Ca. La localización exacta de Ca dentro de la zeolita no pudo ser determinada, aunque con el patrón de difracción

de ZS1, no se ve un cambio en la fase MFI que se vea afectada por las inclusiones de Ca, y tampoco se observan fases de Ca presentes en el difractograma, las únicas fases apreciables siendo el cuarzo o cristobalita que aparece con síntesis que tienen tiempos prolongados (96 h). Se puede interpretar que la metodología utilizando glicerol otorga condiciones al gel de síntesis favorables para la formación de zeolita, aun cuando contiene un alto contenido de impurezas.

La síntesis actual de zeolitas busca el poder utilizar materiales reciclados para la obtención de las mismas, además de minimizar tiempos de cristalización, cantidades de reactivos que sean contaminantes con el medio ambiente como los agentes directores de estructura, y al utilizar desechos urbanos comúnmente utilizados por la población, se podría llegar a pensar en un mayor desempeño por parte del gobierno para recolectar y separar dichos residuos, para que a su vez pueda dar trabajo a millones de pepenadores que viven de este trabajo y mejorar su calidad de vida. De esta manera se tendría un impacto social y económico con el aprovechamiento de este tipo de síntesis a gran escala.

# CAPÍTULO

# 10

# CONCLUSIONES



*Que todos se levanten, que nadie se quede atrás, que no seamos uno ni dos de nosotros, sino todos – **Popol Vuh***



*"Desde afuera, parece como si estuviera actuando igual que él. ¿Acaso importa que mis razones sean diferentes? - Avatar The Last Airbender: La Promesa •  
Parte Tres – **Gene Luen Yang***

## **10 Conclusiones**

Los residuos de aluminio forman  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con fases de bayerita y gibbsita que pueden ser utilizados para la síntesis de zeolitas. Una fase zeolítica de cancrinita ( $\text{Si}/\text{Al}=1$ ) puede ser sintetizada a partir de desechos de aluminio y botellas de vidrio . Puede tener aplicaciones útiles en medicina y en la adsorción de metales en sistemas acuosos. La despolimerización – silanización – recristalización es un método que ha probado ser útil para otorgar jerarquicidad a un catalizador previamente sintetizado. El mismo método puede ser utilizado desde el principio de la síntesis de un catalizador. La baja acidez de las zeolitas sintetizadas con  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pudo verse influenciado por el contenido de gibbsita. Aun así, los materiales tuvieron un rendimiento alto hacia propileno y conversiones 10% menores a las de un catalizador comercial. La formación de ZSM-5 con supermicroporos intracristalinos puede llevarse a cabo sin un pretratamiento de los residuos de aluminio y botellas de vidrio, a pesar de las impurezas de Mg, Cr o Ca. Un procedimiento que utiliza glicerol a 250 °C para la disolución del vidrio molido y desechos de aluminio es útil para realizar una síntesis más amigable con el medio ambiente, comparandola con síntesis convencionales para generar zeolitas de tamaños micrométricos de ZSM-5 soportadas en un material amorfo y mesoporoso con un diámetro de poro de 4 nm. Bajo las condiciones de síntesis utilizadas en el presente estudio, la presencia de Ca en las botellas de vidrio no influyó en el resultado de obtener una zeolita ZSM-5.

# CAPÍTULO

# 11

# BIBLIOGRAFÍA



## 11 Bibliografía

- [1.] J. Yu, Y. Yang, W. Chen, D. Xu, H. Guo, K. Li, H. Liu, *Green Energy Environ.* 2016, 1, 166.
- [2.] Y. R. Lee, J.T. Soe, S. Zhang, J.W. Ahn, M.B. Park, W.S. Ahn, *Chem. Eng. J.* 2017, 317, 821.
- [3.] R. M. Mohamed, H. M. Aly, M.F. El-Shahat, I.A. Ibrahim, *Microporous Mesoporous Mater.* 2005, 79, 7.
- [4.] H. M. Aly, E.A. Abdelrahman, M.E. Moustafa, *Der Chem. Sin.* 2011, 2, 166. ISSN: 0976-8505
- [5.] G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, N. A. Sánchez-Flores, M. L. Guzmán-Castillo, C. López-Franco, J. M. Saniger, F. Hernández-Beltrán, J. J. Fripiat, *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3408.
- [6.] G. Pacheco-Malagón, N. A. Sanchez-Flores, J. Saniger-Blesa, L. Baños, P. Pérez-Romo, J. S. Valente, M. de L. Guzman-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J. J. Fripiat, *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 100, 70.
- [7.] N. A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendáriz, J. S. Valente, M. de L. Guzmán-Castillo, J. Alcaraz, L. Baños, J. M. S. Blesa, J. J. Fripiat, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 323, 359.
- [8.] A. Corma, *J. Catal.* 2003, 216, 298.
- [9.] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J.C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 2530.

- [10.] F. Collins, A. Rozhkovskaya, J. G. Outram, G. J. Millar, *Microporous Mesoporous Mater.* 2020, 291, 109667.
- [11.] V. P. Mallapur, J. U. K. Oubagaranadin, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2017, 76, 1.
- [12.] R. Terzano, C. D'Alessandro, M. Spagnuolo, M. Romagnoli, L. Medici, *Clean - Soil, Air, Water.* 2015, 43, 133.
- [13.] E. A. Abdelrahman, *J. Mol. Liq.* 2018, 253, 72.
- [14.] T. K. Sheel, P. Poddar, ABM W. Murad, AJM T. Neger, AM S. Chowdhury, *J. Adv. Chem. Eng.* 2016, 6, 1000152.
- [15.] N. S. Ahmedzeki, S. Hussein, W. A. Abdulnabi, *J. Chem. Technol. Metall.* 2018, 53, 239.
- [16.] Y. F. Adans, A. R. Martins, R. E. Coelho, C. F. Das Virgens, A. D. Ballarini, L. S. Carvalho, *Mater. Res.* 2016, 19, 977.
- [17.] R. López-Juárez, N. Razo-Perez, T. Pérez-Juache, O. Hernandez-Cristobal, S. Y. Reyes-López, *Results Phys.* 2018, 11, 1075.
- [18.] P. Vinaches, E. P. Rebitski, J. A. B. L. R. Alves, D. M. A. Melo, S. B. C. Pergher, *Mater. Lett.* 2015, 159, 233.
- [19.] J. A. B. L. R. Alves, E. R. S. Dantas, S. B. C. Pergher, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, *Mater. Res.* 2014, 17, 213.
- [20.] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2020). Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. Mexico City, MX, p. 55 (Table 26). <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf> (accesado en Diciembre 2021)
- [21.] M. Asim, S. A. Batool, M. N. Chaudhry, *Resour. Conserv. Recycl.* 2012, 58, 152.

- [22.] <https://www.eluniversal.com.mx/orgullomexicano/reciclan-plastico-y-dan-trabajo-pepenadores> (accesado en Diciembre 2021)
- [23.] La falacia de la industria en la lucha contra la contaminación plástica, Greenpeace, 2018.
- [24.] A. W. Chester, E. G. Derouane, Zeolite characterization and Catalysis, Springer, 2009.
- [25.] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, . Weitkamp, Handbook of heterogeneous catalysis, Wiley, 2008.
- [26.] Auerbach S. M., Carrado K. A. and Dutta P. K. in “Handbook of Zeolite Science and Technology” (Ed. Marcel Dekker), New York, 2003.
- [27.] D. M. Ruthven, M. F. M. Post, in Introduction to Zeolite Science and Practice, Vol. 137 (Eds: H. Van Bekkum, J. C. Jansen, P. A. Jacobs, E. M. Flanigen), Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands 2001. Ch 12.
- [28.] V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K. A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz, *ACS Catal.* 2017, 7, 6542.
- [29.] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Wiley, 2007.
- [30.] M. Yoldi, E. G. Fuentes-Ordoñez, S. A. Korili, A. Gil, *Microporous Mesoporous Mater.* 2019, 287, 183.
- [31.] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature.* 2006, 443, 842.
- [32.] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3120.
- [33.] G. T. Vuong, T. O. Do, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3810.

- [34.] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*. 2009, *461*, 246.
- [35.] M. Tsapatsis, W. Fan, *ChemCatChem*. 2010, *2*, 246.
- [36.] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* 2005, *17*, 2494.
- [37.] S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. De Jong, *Catal. Rev.* 2003, *45*, 297.
- [38.] W. Schmidt, *ChemCatChem*. 2009, *1*, 53.
- [39.] P. Pérez-Romo, H. Armendáriz-Herrera, J. S. Valente, M. de L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J. J. Fripiat, *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, *132*, 363.
- [40.] M. L. Guzmán-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, P. Pérez-Romo, F. Hernández-Beltrán, S. Ibarra, J. S. Valente, J. J. Fripiat, *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, *143*, 375.
- [41.] Proyecto de doctorado de Mónica López León, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química.
- [42.] D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chem. Soc. Rev.* 2013, *42*, 4004.
- [43.] A. Primo, H. García, *Chem. Soc. Rev.* 2014, *43*, 7548.
- [44.] J. Dwyer, P. J. O'Malley, Relation Between acidic and catalytic properties of zeolites, Vol. 35 (Ed: S. Kaliaguine), Elsevier, 1988. Ch. 1.
- [45.] E. G. Derouane, J. C. Védrine, R. Ramos Pinto, P. M. Borges, L. Costa, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, F. Ramos Ribeiro, *Catalysis and reviews: Science and Engineering*, *55*: 454, 2013.

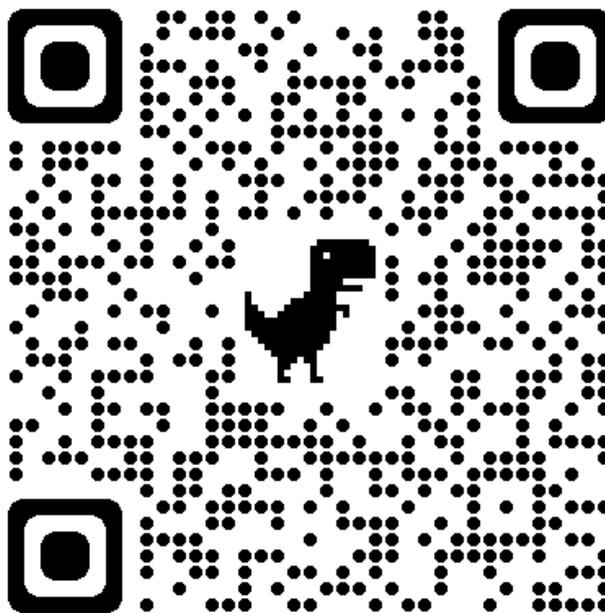
- [46.] A. Auroux, A. Brait, E. Brunner, F. Fajula, E. Garrone, A. entys, J. A. Lercher, H. Pfeifer, *Acidity and Basicity, Molecular Sieves, Science and Technology*, Springer, 2008.
- [47.] R. J. Gorte, *Surface acidity, Handbook of Porous Solids*, Wiley, 2002.
- [48.] M. C. Shinzato, R. Hypolito, *Waste Management*, 25, 2005, 37.
- [49.] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
- [50.] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, *Langmuir* 2014, 30, 13266.
- [51.] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
- [52.] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer, 2011.
- [53.] J. Kerry, in: *Packaging Technology*, (Eds: A. Emblem, H. Emblem), Woodhead Publishing, Cambridge, United Kingdom 2012, Ch. 9.
- [54.] T.P. Seward III and T. Vascott, *High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modeling*, Wiley 2005.
- [55.] N. J. Tapp, N. B. Milestone, m D. M. Bibby, *Zeolites*, 1988, 8.
- [56.] H. Bassow, D. Hamilton, B. Schneeberg, B. Stad, *J. Chem. Educ.*, 48, 5, 1971.
- [57.] H. Shao, T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, 133 (2010) 10.
- [58.] V. Cisneros, F. Ocanto, F. Linares, *Rev. Latinoamer. Quím.*, 3, 12, 2011.
- [59.] Esaifan M., Warr L.N., Grathoff G., Meyer T., Schafmeister M.-T., Kruth A., Testrich H., *Minerals* 2019, 9.

- [60.] Rivera, A.; Rodríguez-Fuentes, G.; Altshuler, E. *Microporous and Mesoporous Materials* 1998, 24, 51.
- [61.] Linares, C.F; Sánchez, S.; Urbina de Navarro, C.; Rodríguez, K.; Goldwasser, M.R. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 77, 215.
- [62.] Piper, D. and Fenton, B. H. (1965). Ph stability and activity curves of pepsin with special reference to their clinical importance. *Gut*, 6(5), 506–508.
- [63.] E. M. Flanigen, H. Khatami, and H. A. Szymanski, in *Molecular Sieve Zeolites-I*, Vol. 101 (Eds: E. M. Flanigen, L. B. Sand), American Chemical Society, Washington D. C., USA 1974. Ch. 16.
- [64.] H. Zhang, L. Han, A. Duan, Ch. Xu, Z. Zhao, Y. Wei, G. Jiang, J. Liu, D. Wang, Z. Xia. *RSC Adv.* 2017, 7, 28038.
- [65.] J. Jiang, Y. Yang, C. Duanmu, Y. Xu, L. Feng, X. Gu, J. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, 163, 11.
- [66.] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051.
- [67.] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 39, 77.
- [68.] Z. Xue, J. Ma, T. Zhang, H. Miao, R. Li, *Mater. Lett.* 2012, 68, 1.
- [69.] L. Tang, K. G. Haw, P. He, Q. Fang, S. Qiu, V. Valtchev, *Inorg. Chem. Front.* 2019, 6, 3097.
- [70.] Z. Liu, N. Fujita, O. Terasaki, T. Ohsuna, K. Hiraga, M. A. Camblor, M. J. Díaz-Cabañas, A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 4549.
- [71.] M. Liu, J. Li, W. Jia, M. Qin, Y. Wang, K. Tong, Ch. Huanhui, Z. Zhu. *RSC Adv.* 2015, 5, 9237.

- [72.] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/refinery-catalysts-market>.  
(Accesado en Diciembre 2021)
- [73.] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3972 - 3979
- [74.] A. Molina, C. Poole, *Miner. Eng.* 2004, 17, 167.
- [75.] Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, I. Katayama, H. Yamashita, *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 2407.
- [76.] P. Panitchakarn, N. Laosiripojana, N. Viriya-umpikul, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2014, 64, 586.
- [77.] R. Kawase, A. Iida, Y. Kubota, K. Komura, Y. Sugi, K. Oyama, H. Itoh, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1091.
- [78.] C. Fernandez, I. Stan, J. P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 6224.
- [79.] O. Ben Moussa, I. Borghol, D. Hu, S. Casale, Y. Millot, C. Sayag, J. Blanchard, O. Durupthy, *Microporous Mesoporous Mater.* 2019, 287, 177.
- [80.] E.M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* 1978, 271, 512.
- [81.] I. V. Pekov, L. V. Olysyh, N. V. Chukanov, N. V. Zubkova, D.Y. Pushcharovsky, K. V. Van, G. Giester, E. Tillmanns, *Can. Mineral.* 2011, 49, 1129.
- [82.] C. R. Marcilly, *Top. Catal.* 2000, 13, 357.
- [83.] K. Egeblad, C.H. Christensen, M. Kustova, C.H. Christensen, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 946.

- [84.] J. Pérez-Ramírez, Claus H. Christensen, K. Egeblad, Christina H. Christensen, J. C. Groen, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 2530
- [85.] I. Hassan, S. M. Antao, J. B. Parise, American Mineralogist, 91, 2006, 1117
- [86.] Aguilar D., Handy B. E., Huerta J. G., Marin Y. E., “Síntesis de zeolitas ZSM-5 a partir de materiales reciclados” , Introducción a la Ciencia, la Tecnología y la Innovación en la UASLP, 2018, Vol. 6, Num. 4.
- [87.] Zhang H., Zhang X., Graham T. R., Pearce C. I., Hlushko H., La Verne J. A., Liu L., Wang S., Zheng S., Zhang Y. Clark S. B., Li P., Wang Z., Rosso K. M. Inorg. Chem. 2021, 60, 9820 – 9832.

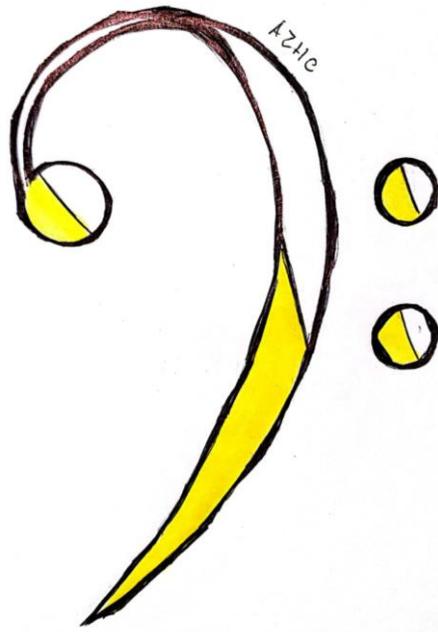
*Para mayor información respecto a la bibliografía utilizada durante todo este proyecto puede visitar el siguiente enlace. Podrá encontrar imágenes en esta tesis, artículos y libros.*



CAPÍTULO

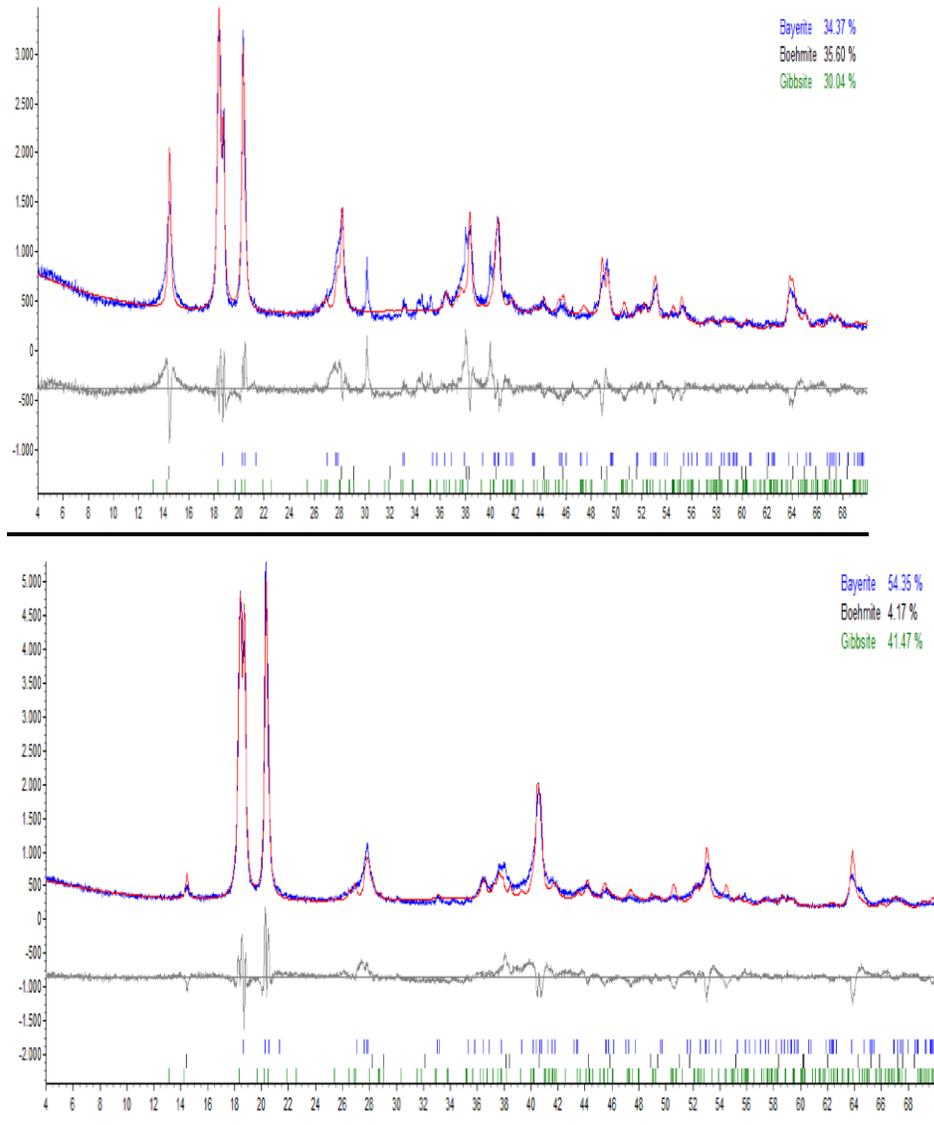
12

ANEXOS



## 12 Anexos

### Anexo A. Refinamiento Rietveld para muestras de AIFOIL



Se muestran los difractogramas obtenidos del refinamiento Rietveld para AIFOIL 7-25 y 16-36.

### Anexo B. Metodología para disolución de Al

Si se requiere conocer la masa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por masa de aluminio a diferentes volúmenes de  $\text{NaOH}$  a 1.6 M, se harían disoluciones a diferentes cantidades conocidas de aluminio, después de obtener los precipitados se llevaría a cabo un lavado para remover el  $\text{NaOH}$  para continuar con un secado y obtener  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . En la Figura 47, podemos ver la relación de moles de Al disueltos en diferentes volúmenes conocidos de  $\text{NaOH}$  contra los moles de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  producidos.

De los experimentos anteriores, se logró obtener una ecuación para calcular la cantidad exacta que debe pesarse de papel aluminio para obtener una masa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  fija a un volumen de  $\text{NaOH}$  fijo. En la Figura 48, se grafica la relación de volumen de  $\text{NaOH}$  y la masa de Al que se disolverá, esta relación es diferente para cada síntesis de zeolita, contra la masa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  producido después de un lavado y secado. Con esta gráfica y gracias al software de Engineering Equation Solver (EES), se obtuvo un modelo exponencial que nos permitirá obtener la cantidad que debe de disolverse de Al para producir  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

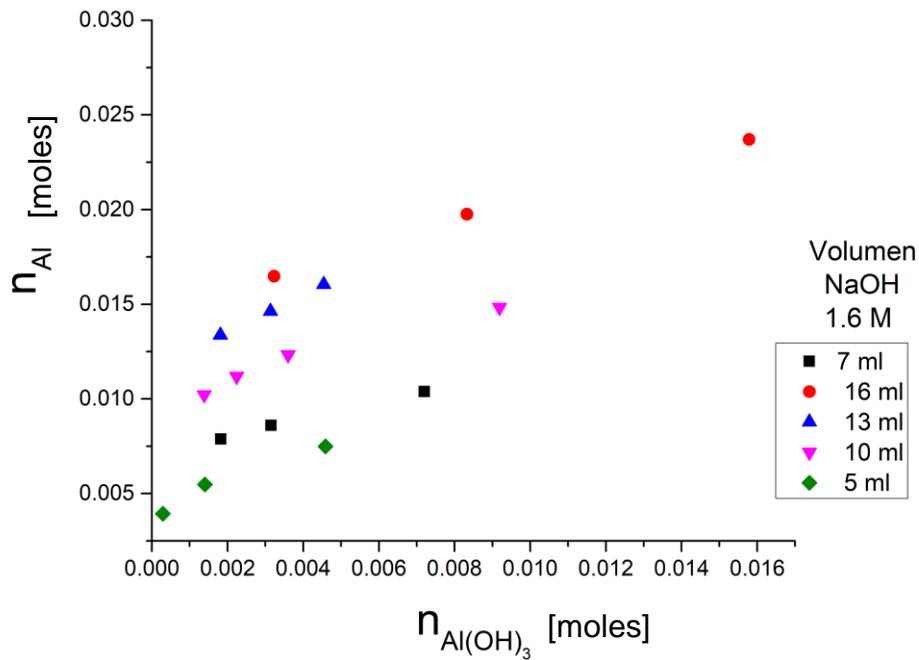


Figura 47. Moles de aluminio vs. moles de  $Al(OH)_3$  obtenidos.

Durante las primeras disoluciones de Al en NaOH preparado por David Águila en Verano de la Ciencia (2018) [86], se obtuvo un mínimo valor de disolución para la relación  $V_{NaOH}/w_{Al}$ , con el cual se aseguraba una completa disolución del Al, y como se muestra en la Figura 48, debajo de la línea roja a una relación  $V_{NaOH}/w_{Al} = 25$  el Al no se va a disolver por completo.

El modelo que representa el comportamiento de los puntos experimentales está dado por la ecuación (5), donde  $V_{NaOH}$  es el volumen [ml] de NaOH a 1.6 M que se utilizará para disolver el Al,  $w_{Al}$  es la masa [g] de Al que se va a disolver,  $w_{Al(OH)_3}$  es la masa [g] de  $Al(OH)_3$  que se obtendrá, A y B son parámetros función del volumen de NaOH que se utilizará

$$\frac{V_{NaOH}}{w_{Al}} = A w_{Al(OH)_3}^B \quad (5)$$

La Tabla 12 presenta los valores obtenidos para cada volumen de NaOH, y debido a que estos parámetros son función del volumen de NaOH que se utilizará en la

disolución, ecuaciones para calcular dichos parámetros en función del  $V_{\text{NaOH}}$  fueron obtenidas ajustando los datos a un modelo utilizando el software de EES como se muestra en la Figura 48.

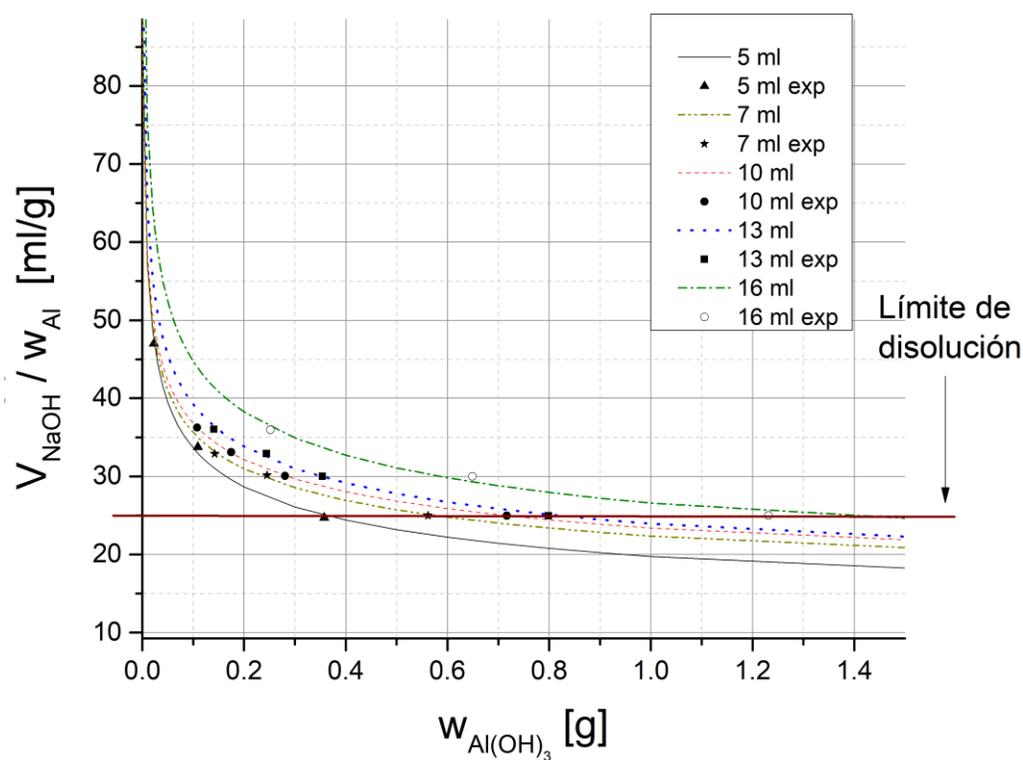


Figura 48. Relación de capacidad de disolución vs. masa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Tabla 12. Parámetros A y B

$V_{\text{NaOH}}$ [ml]	Parámetros	
	A	B
5	19.7357	-0.23182
7	22.3432	-0.20298
10	23.3882	-0.19751
13	23.9461	-0.20298
16	26.5748	-0.22568

Y a su vez, cada uno de estos parámetros A y B, serán función de 4 nuevos parámetros denominados  $\alpha, \beta, \gamma, \eta$  como se muestra en la Tabla 13, y cada una de estas funciones

será una función cúbica del  $V_{NaOH}$ . Las ecuaciones que describen los modelos para calcular A y B son las ecuaciones (6) y (7).

Tabla 13. Parámetros A y B en función de 4 parámetros

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\eta$
<b>A</b>	0.937844	6.15979	-0.567848	0.0176898
<b>B</b>	-0.451827	0.0708632	-0.00620367	0.000165907

$$A = \alpha_A + \beta_A V_{NaOH} - \gamma_A V_{NaOH}^2 + \eta_A V_{NaOH}^3 \quad (6)$$

$$B = \alpha_B + \beta_B V_{NaOH} - \gamma_B V_{NaOH}^2 + \eta_B V_{NaOH}^3 \quad (7)$$

Ahora podemos sustituir estos parámetros en función del  $V_{NaOH}$  en la ecuación (4) y obtener la ecuación (8).

$$\frac{V_{NaOH}}{w_{Al}} = \{\alpha_A + \beta_A V_{NaOH} - \gamma_A V_{NaOH}^2 + \eta_A V_{NaOH}^3\} w_{Al(OH)_3}^{\{\alpha_B + \beta_B V_{NaOH} - \gamma_B V_{NaOH}^2 + \eta_B V_{NaOH}^3\}} \quad (8)$$

El inverso de la ecuación (8) sería:

$$\frac{w_{Al}}{V_{NaOH}} = \frac{1}{\{\alpha_A + \beta_A V_{NaOH} - \gamma_A V_{NaOH}^2 + \eta_A V_{NaOH}^3\} w_{Al(OH)_3}^{\{\alpha_B + \beta_B V_{NaOH} - \gamma_B V_{NaOH}^2 + \eta_B V_{NaOH}^3\}}} \quad (9)$$

Despejando  $w_{Al}$ , obtenemos finalmente la ecuación (10):

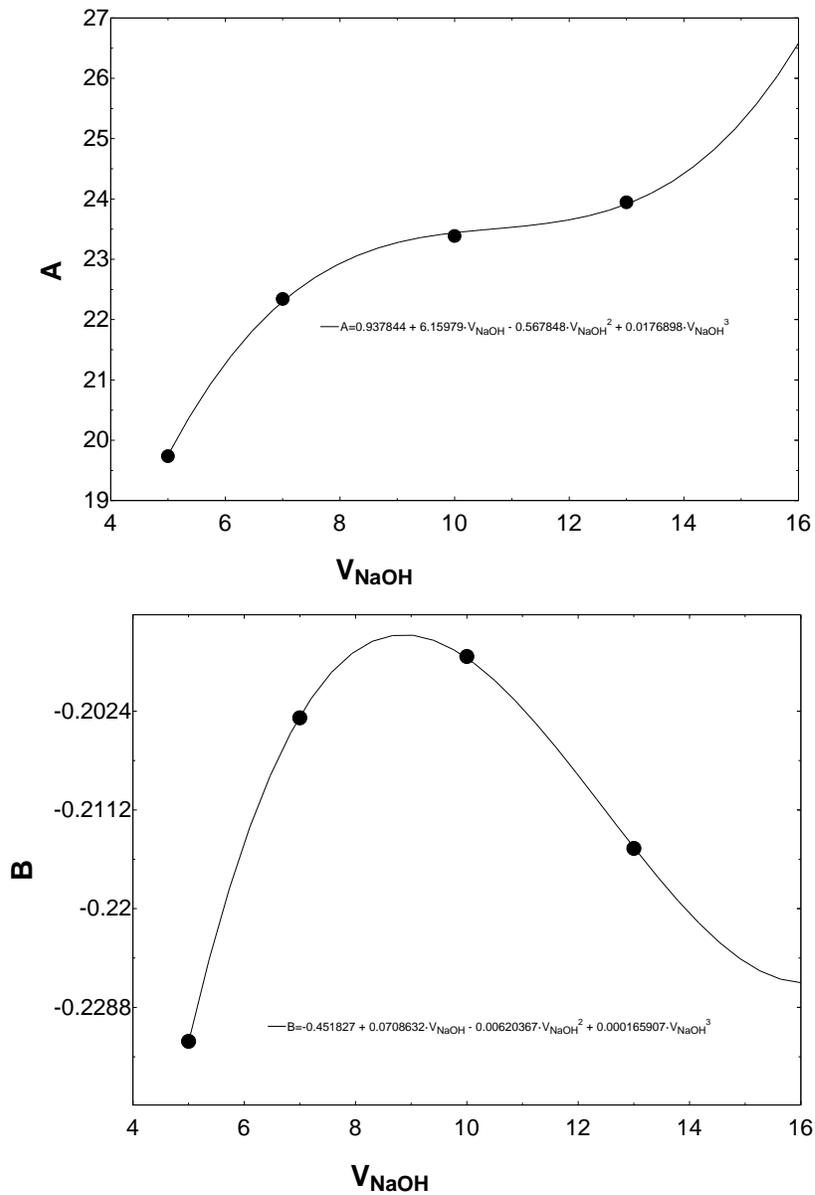


Figura 49. Variación de parámetros A y B en función de  $V_{NaOH}$ .

$$w_{Al} = \frac{V_{NaOH}}{\{\alpha_A + \beta_A V_{NaOH} - \gamma_A V_{NaOH}^2 + \eta_A V_{NaOH}^3\} w_{Al(OH)_3} \{\alpha_B + \beta_B V_{NaOH} - \gamma_B V_{NaOH}^2 + \eta_B V_{NaOH}^3\}} \quad (10)$$

Donde  $w_{Al}$  nos dará la cantidad exacta que se necesita pesar de papel aluminio, para obtener una cantidad de  $Al(OH)_3$  fija,  $V_{NaOH}$  es el volumen que se utiliza para disolver el Al y es fijado por el usuario para que se ajuste a la estequiometría de la síntesis, y  $w_{Al(OH)_3}$  es la cantidad de  $Al(OH)_3$  que se desea producir.

La ecuación (10) nos permite calcular la cantidad de Al que debe pesarse para producir una cantidad fija de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en función del volumen de NaOH que se utilice en una síntesis, siempre y cuando se cumpla la relación de  $V_{\text{NaOH}}/W_{\text{Al}} \geq 25$ .

Se utilizó la ecuación (8) para volver a calcular la cantidad de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la Figura 50 y así comparar los valores obtenidos experimentalmente con la ecuación obtenida.

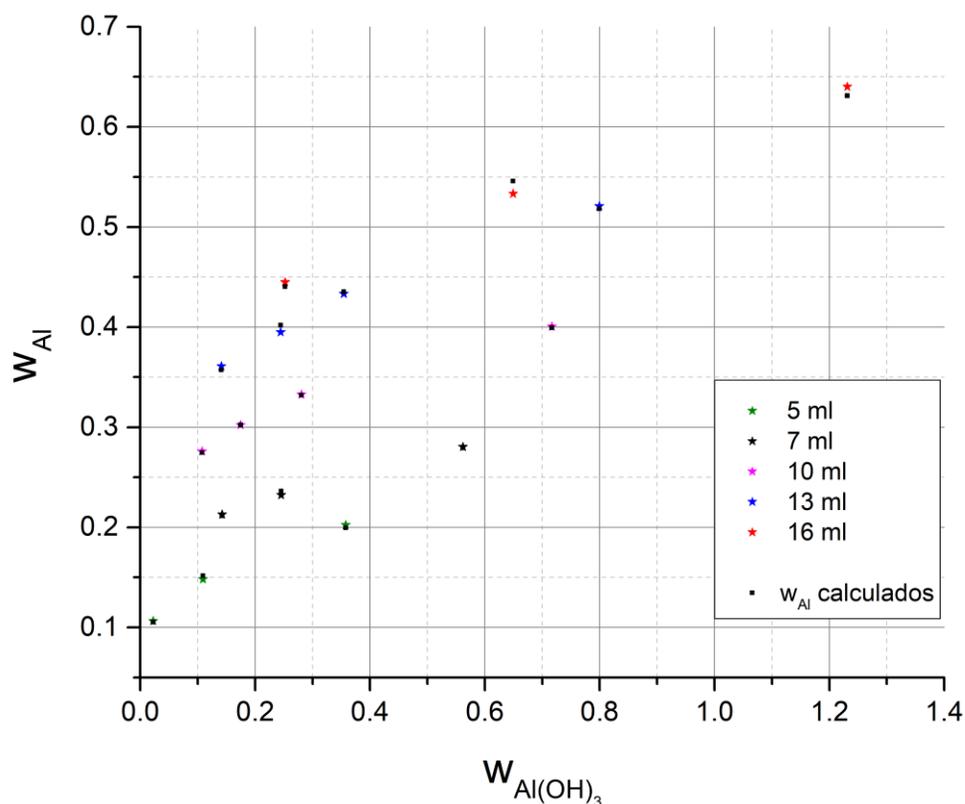


Figura 50. Masa de aluminio a disolver vs. masa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  obtenida.

Además de zeolitas, los desechos de aluminio pueden utilizarse para obtener  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y de ahí obtener otro tipo de materiales de alto valor agregado como la alúmina.

Zhang y colaboradores (2021) [87] encontraron relaciones similares a las propuestas en este trabajo, estudiando diferentes concentraciones de NaOH, temperaturas y concentraciones de aluminio, encontraron que a una relación de  $1 \leq \text{Al} / \text{OH}^- \leq 2.5$  la reacción de disolución de aluminio en medio básico favorece a precipitados altamente cristalinos.

## Anexo C. Fundamentos para la caracterización de zeolitas

### Anexo C-1. Fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K

La adsorción de gases es y ha sido utilizada ampliamente por varias décadas para la determinación de propiedades texturales en diferentes materiales, tales como área superficial, distribución de tamaño de poros, volumen de poro, volumen de microporos, volumen de mesoporos, área externa, entre otras.

La fisisorción es el fenómeno que ocurre cuando una molécula de gas (adsorbato) es puesta en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente), a esta interacción también se le conoce como adsorción de Van der Waals. Los poros pueden ser clasificados comúnmente por su diámetro: microporos (< 2nm), mesoporos (2 nm < d < 50 nm) y macroporos (> 50 nm).

La información que podemos obtener de este experimento es a través de la isoterma de adsorción/desorción, la cual es construida a partir de datos de presiones adquiridas mediante sensores electrónicos dentro del sistema volumétrico. Las isotermas son función de la presión relativa  $P/P^\circ$  y a su vez de la presión de equilibrio  $P^\circ$ .

Es necesario retirar la humedad de la muestra antes de realizar la adsorción del gas, para ello se cuenta con un sistema de calentamiento automatizado en National Instruments, en donde es posible monitorear la temperatura y la presión del equipo. Este experimento es realizado de manera isotérmica ya que la muestra debe estar a una temperatura de 77 K (con ayuda de N<sub>2</sub> líquido). Con una muestra pretratada térmicamente, el volumen del gas adsorbido sólo dependerá de la  $P^\circ$ , de ahí que la presión relativa es una relación entre el gas adsorbido y la presión de equilibrio a una temperatura de referencia. Se mide una cantidad conocida de gas (presión medida en el equipo) en la sección de dosis y después se dosifica hacia la muestra hasta que alcance una presión de equilibrio (sin cambios). Se continua hasta llegar a una presión

entre 620 y 625 Torr para la mayoría de las muestras, que es la presión de equilibrio  $P^{\circ}$ . Una vez que se ha alcanzado la  $P^{\circ}$  en el experimento se procede a retirar el gas adsorbido en la superficie de la muestra para lograr una desorción del adsorbato y de esta manera completar la isoterma. La desorción debe ser en pequeñas dosis, preferentemente la misma cantidad de puntos de adsorción.

Las isotermas pueden ser clasificadas de acuerdo a su microporosidad, mesoporosidad, tipo de adsorción o desorción. Existen diferentes textos que hablan respecto a este tema en donde podrá encontrarse mayor información al respecto de isotermas y el posterior análisis BET y BJH [49].

En la literatura hay varios métodos para interpretar los datos obtenidos de un experimento de fisisorción, el más utilizado es el método BET para determinación de área específica y el método  $t$ -plot con el cual se determina el área microporosa y el volumen de los mismos. En este trabajo se utilizará la corrección del método  $t$ -plot para materiales microporosos y materiales compuestos por micro/mesoporos, propuesto por Galarnau [50].

Con el método BJH, se utiliza la ecuación Kelvin para describir la condensación de  $N_2$  líquido y gracias a ello puede también utilizarse para obtener una distribución de tamaños de poro. Un diagrama del equipo que se tiene en el laboratorio se muestra en Figura 51.

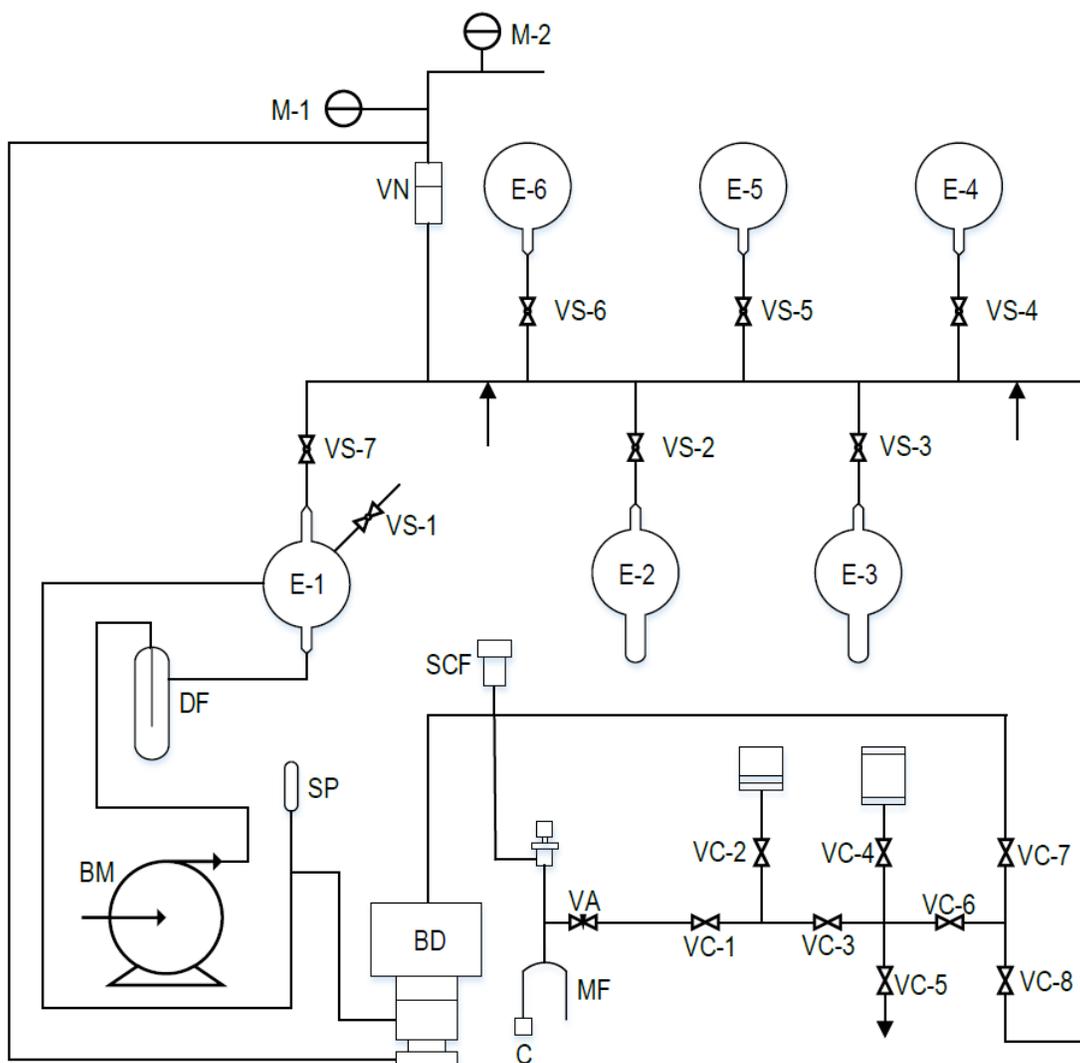
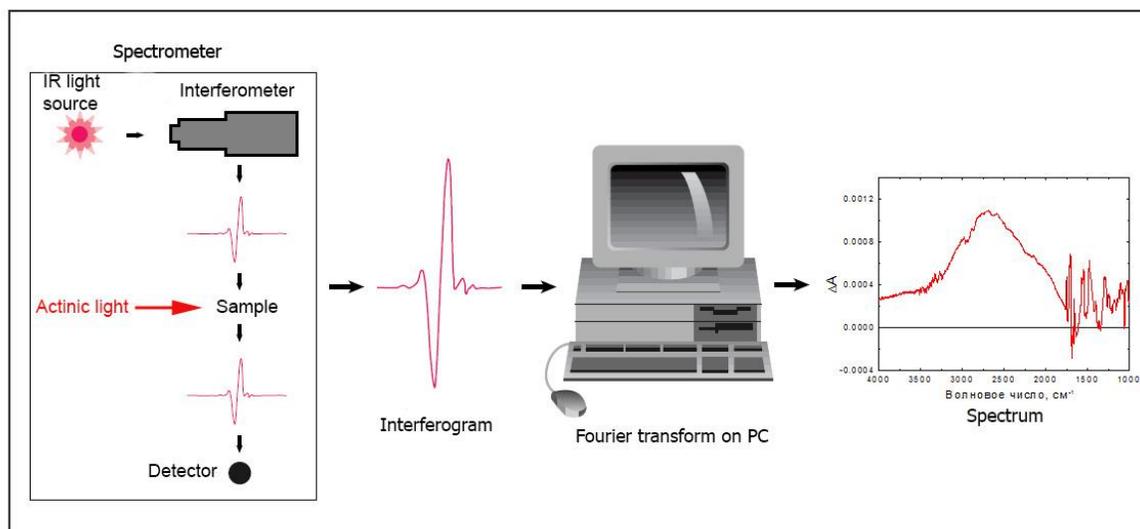


Figura 51. Diagrama de equipo de fisisorción de  $N_2$  a 77 K. Diagrama desarrollado por Fernanda Torres en Verano de la Ciencia [2018].

Anexo C-2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier  
(FTIR)

La ventaja de la espectroscopía infrarroja es que casi cualquier muestra puede ser estudiada, líquidos, soluciones, polvos, fibras, gases, superficies como en el caso de catalizadores. Estos equipos se encuentran desde los años 1940's, y el avance más importante ha sido el resultado de introducir a la espectroscopía infrarroja la transformada de Fourier. Este tipo de equipos contienen un interferómetro que utiliza el ya conocido proceso matemático de la transformada de Fourier. Lo anterior ha ayudado a mejorar la calidad de los datos y a disminuir el tiempo requerido para obtener los datos.

La espectroscopía infrarroja es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Para que una molécula muestra absorciones infrarrojas debe de poseer una característica principal: su momento dipolar debe cambiar durante la vibración. El momento dipolar de una molécula deberá de cambiar mientras el enlace se expande y se contrae, como en el caso de moléculas diatómicas heteronucleares (HF, por ejemplo). Un caso de una molécula que no cumpliría este caso son las moléculas diatómicas homonucleares (N<sub>2</sub>, por ejemplo) [51].



*Figura 52. Esquema de funcionamiento de un equipo de FTIR*

Un ejemplo del funcionamiento de un equipo de FTIR se encuentra en la Figura 52. Los métodos de espectroscopía infrarroja son altamente utilizados en catálisis heterogénea debido a la información sobre interacciones entre adsorbatos y la superficie de catalizadores que se producen. Existen varios modos de análisis por IR, transmisión, emisión, reflectancia difusa y reflexión atenuada, en este caso utilizamos transmisión para las zeolitas sin adsorbato y reflectancia difusa para el caso de la adsorción de piridina en las zeolitas. En el equipo, el haz de luz IR es enfocado hacia la muestra, la cual se encuentra en el foco de una elipse, la luz difusa es colectada por un espejo elíptico que manda el haz a un detector colocado en el segundo foco de la elipse. La celda de reflectancia difusa viene incluida con una capacidad de calentamiento hasta 773 K, además de una entrada de flujo de gas ( $N_2$  en este caso) y adaptaciones para un enfriamiento controlado de la celda.

Los pasos a seguir para la adsorción de piridina en zeolitas fueron los siguientes:

1.- KBr es colocado en la celda ambiental, para posteriormente tomar un escaneo a temperatura ambiente y con flujo de  $N_2$ . Al final se puede reutilizar el mismo KBr para el paso siguiente.

2.- Se utiliza una disolución de KBr con 5% de la zeolita y se coloca en el receptáculo para la celda.

3.- Una vez lista la muestra con las conexiones a la celda para su enfriamiento y el flujo de N<sub>2</sub>, se hace un primer escaneo de la muestra a condiciones de temperatura ambiente y con la poca humedad que pudiera tener.

4.- Después, la muestra se calienta hasta 450 °C (esta temperatura puede variar según el experimento) para asegurarnos que no haya ninguna especie adsorbida en nuestra zeolita. Se hace un escaneo a 450 °C y posteriormente se baja la temperatura a 300 °C, 200 °C y 150 °C, tomando un escaneo cada temperatura. De esta manera tenemos un espectro de nuestra zeolita a cada temperatura sin una molécula adsorbida y podremos hacer una diferencia de espectros y observar con mejor detalle los sitios ácidos de las muestras.

5.- Cuando la muestra se encuentra nuevamente a temperatura ambiente, también se toma un escaneo a dicha temperatura y después de ello, puede llevarse a cabo la inyección de piridina. En la tubería de la entrada de flujo de N<sub>2</sub> se conectó desde un principio del experimento una "T" que contiene un capilar en donde se inyecta la piridina. Hay que asegurarse que exista flujo de N<sub>2</sub>, de lo contrario la piridina no se adsorberá en la muestra. Inyectando la piridina, con las respectivas medidas de seguridad, se deberá dejar pasar al menos 30 min, para que la adsorción se lleve a cabo. Pasando este tiempo, se podrá tomar un escaneo de la muestra con piridina.

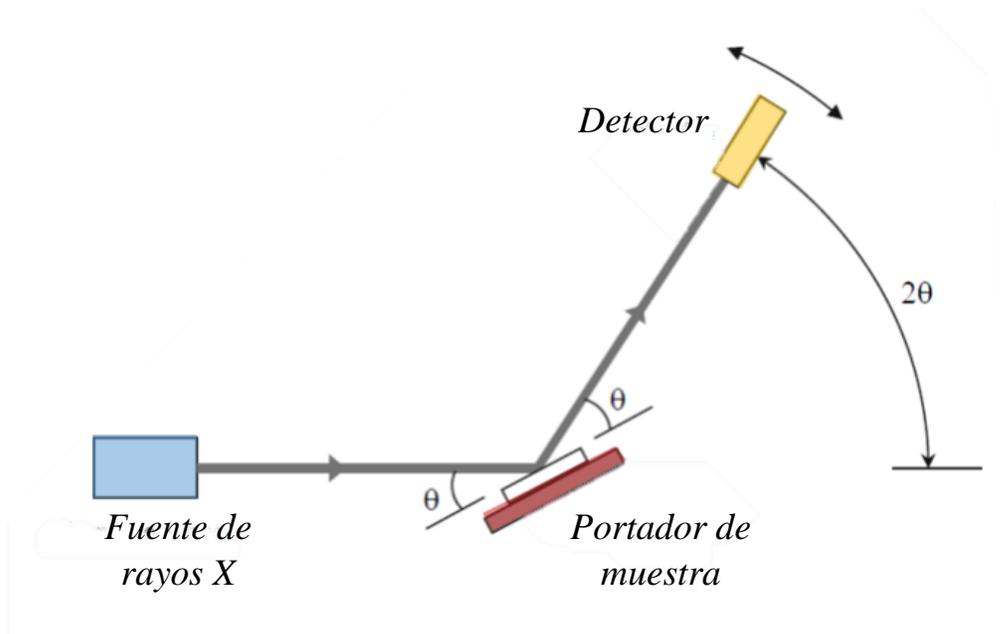
6.- De igual manera, se elevará la temperatura a las mismas condiciones que en el paso #3, de manera ascendente hasta 450 °C en donde en principio toda la piridina debería desorberse.

7.- Recolectados los espectros para cada temperatura, se podrán analizar por separado, haciendo una diferencia de espectros, o también realizando un "suavizado" de los datos para su interpretación.

### Anexo C-3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X para muestras sólidas (polvos) es una técnica de caracterización bien establecida y altamente utilizada para materiales a una escala de estructuras atómicas. Existen muchos avances en esta técnica a lo largo de los años, desde el descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales por Max von Laue en 1912 y en 1913 por W. L. Bragg y W. H. Bragg. Los rayos X tienen longitudes de onda desde 10 nm a  $10^{-3}$  nm. La producción de los rayos X se obtiene cuando un alto voltaje de varias decenas de kV es aplicado entre dos electrodos.

Un difractómetro es un instrumento de precisión que nos permite obtener datos de diferentes distancias interplanares de los arreglos atómicos de los rayos X difractados, como una función del ángulo que satisface la ley de Bragg. Están constituidos por 3 partes: una fuente de rayos X, un porta-muestra y un detector, como se muestra en la Figura 53.



*Figura 53. Esquema de funcionamiento de difractómetro de rayos X.*

Los cristales están clasificados en 7 sistemas cristalinos que a su vez consisten en 14 redes de Bravais, como se muestra en la Figura 54. Las redes cristalinas están

compuestas por celdas unitarias que son las formas geométricas que se repetirán a lo largo de los 3 ejes. La celda unitaria tiene 6 parámetros importantes, las longitudes de sus aristas  $a$ ,  $b$  y  $c$ , y los ángulos entre sus caras  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Cada sistema cristalino tiene los parámetros mencionados de tal manera que es fácilmente distinguirlos entre sí. Estos parámetros son llamados parámetros de red.

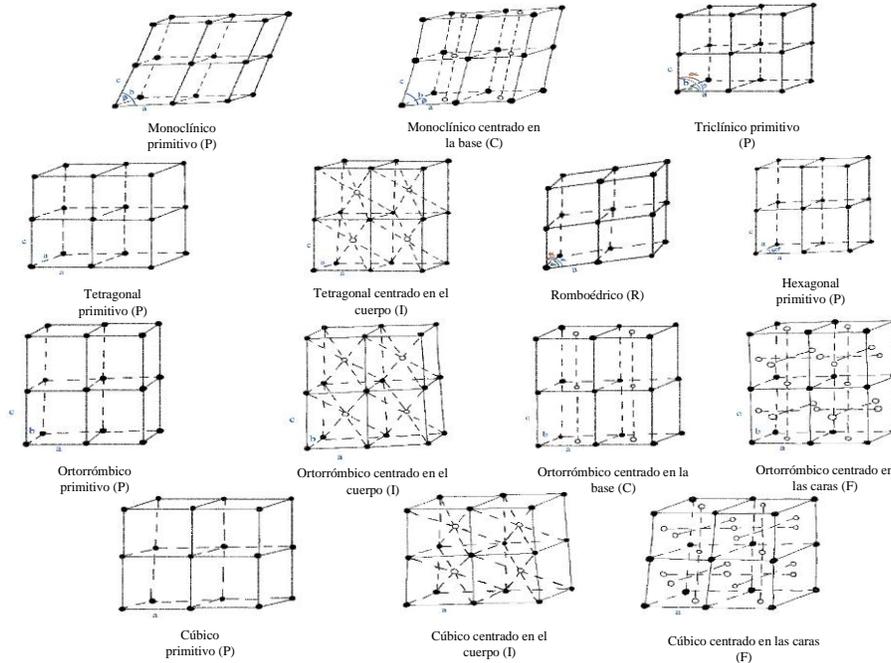


Figura 54. 7 sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais.

Una red cristalina podrá analizarse de diferentes ángulos, por lo que los índices de Miller nos ayudan a mostrar un plano cristalino en particular. Los índices de Miller son definidos como el recíproco de la fracción de los interceptos producido donde el plano cruza con alguno de los ejes cristalinos. Los índices de Miller son descritos como  $(h k l)$ . También existen los llamados índices de Miller-Bravais para referirse a planos con 4 ejes  $(h k i l)$  como es el caso del sistema hexagonal.

Los átomos en los cristales pueden ser acomodados no solo por su plano en la red cristalina sino también por un grupo de líneas rectas que son mutuamente paralelas como en la Figura 55. En esta figura pueden observarse los espacios interplanares, los parámetros de celda (para celdas cúbicas únicamente "a") y también los índices de

Miller que pueden llegar a tener. La Figura 55 nos ayuda a comprender la necesidad de calcular la distancia interplanar y no confundirla con los parámetros de celda, además de que contribuye al entendimiento de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (11)$$

Si los rayos X incidentes con una longitud de onda ( $\lambda$ ) chocan con un cristal cuyos átomos se encuentran en un acomodo periódico y regular con un distanciamiento interplanar ( $d_{hkl}$ ), el rayo difractado de suficiente intensidad será detectado sólo si satisface la ley de Bragg, donde  $n$  es llamado el orden de reflexión y generalmente es igual a la unidad. Existe una ecuación para calcular la distancia interplanar para cada sistema cristalino [52].

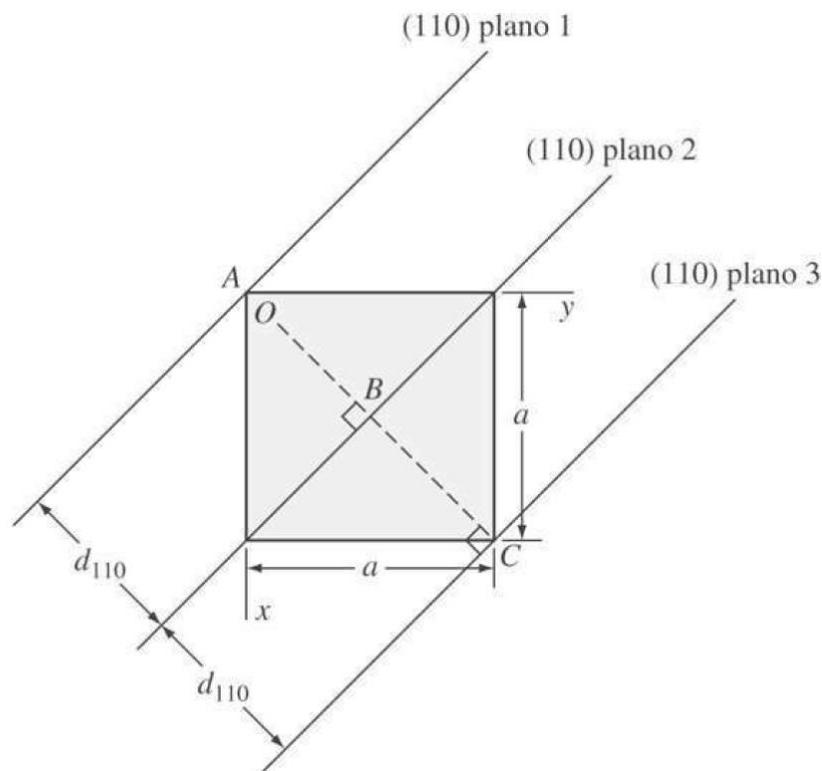
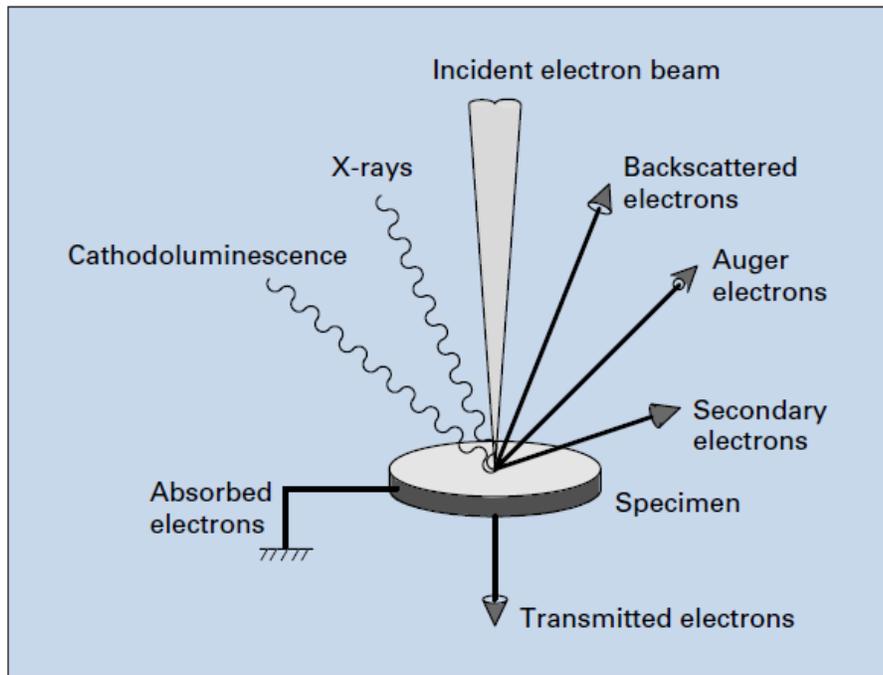


Figura 55. Vista superior de una celda unitaria cúbica mostrando la distancia entre los planos cristalinicos (110).

#### Anexo C-4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) o por su nombre en inglés “*scanning electron microscopy*” (SEM), es utilizado para observar superficies de distintas muestras. Cuando la muestra es irradiada con un rayo de electrones, electrones secundarios son emitidos de la superficie de la muestra. Existen más formas de energía que son emitidas en este momento y que tienen distintas aplicaciones para diferentes técnicas de caracterización, como los electrones retrodispersados, electrones Auger, entre otros como se muestra en la Figura 56. Los electrones retrodispersados contienen mayor energía que los electrones secundarios, y esto nos hace que este tipo de electrones sean sensibles a la composición de la muestra, en comparación con los electrones secundarios que son sensibles a la superficie de la muestra.

Morfología de la superficie de la muestra puede ser observada gracias a la adquisición de los electrones secundarios detectados.



*Figura 56. Emisión de los variados electrones y ondas electromagnéticas de una muestra.*

Un MEB necesita de una fuente de electrones, un sistema óptico para dirigir el rayo de electrones, un espacio donde colocar la muestra, un detector de electrones secundarios y de un monitor para observar las imágenes obtenidas. El sistema óptico consiste de lentes condensadores y lentes objetivos. Es necesario mencionar que todo el sistema del microscopio debe estar al vacío. Las partes de este microscopio se muestran en la Figura 57.

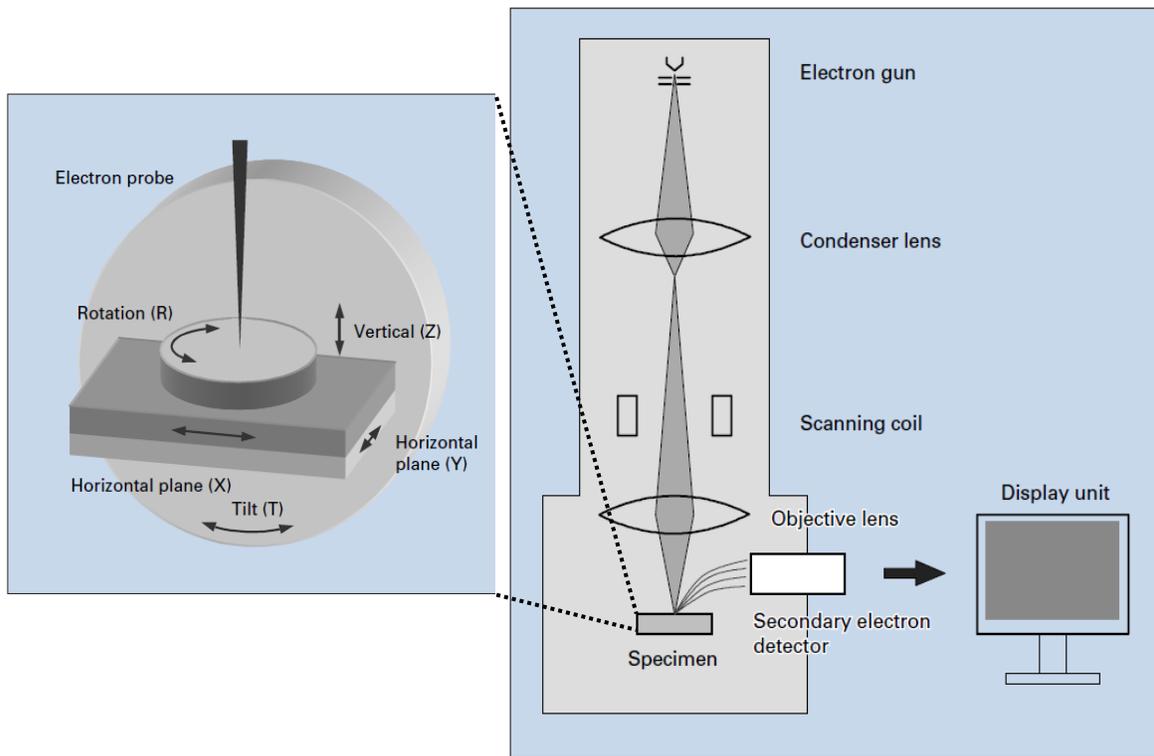
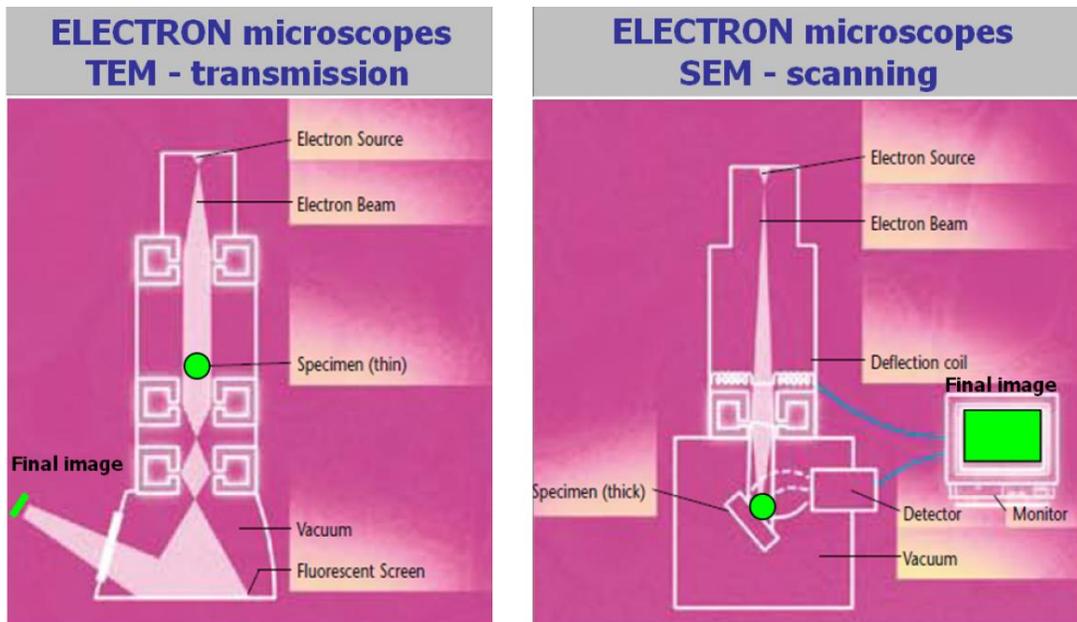


Figura 57. Esquema de muestra las partes de un microscopio electrónico de barrido.

### Anexo C-5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (MET) o por su nombre en inglés “*transmission electron microscopy*” (TEM) es una técnica en donde el haz de electrones es transmitido a través de la muestra, interactuando con ella mientras pasa a través de la misma. Una imagen se forma de la interacción de electrones transmitidos de la muestra, que después es magnificado y enfocado hacia una pantalla fluorescente. De igual manera que en el MEB, se requiere de una fuente de electrones para ser dirigidos a través del vacío entre cátodo y ánodo, pero también es necesario que se produzca un haz de electrones de alto brillo y alta coherencia temporal y espacial.



*Figura 58. Diferencias entre MEB y MET.*

El sistema óptico es similar al de un MEB, sólo que en el caso del MET pueden llegar a tener de 3 a 4 sistemas de lentes condensadores y de 3 a 8 lentes previos a la pantalla fluorescente para manipular la intensidad y distribución de los electrones.

La principal diferencia entre el MEB y el MET es el tipo de electrones que utiliza para crear la imagen, MEB utiliza electrones retrodispersados o electrones secundarios, mientras que MET utiliza los electrones transmitidos a través de la muestra. Por lo anterior MET ofrece información valiosa respecto al interior de una muestra como es la estructura cristalina. Otro punto importante es la capacidad de resolución de un MET es 50 veces mayor que un MEB. Un esquema de las diferencias entre un MET y un MEB se observa en la Figura 58.

#### Anexo D. Microcalorimetría utilizando dietil éter como molécula de prueba

Se compararon 3 estudios de microcalorimetría diferentes usando el mismo catalizador CBV8014 y usando 2 moléculas de sonda diferentes, amoníaco y éter dietílico.

Como se puede observar rápidamente en la Figura 59, los calores diferenciales de adsorción tampoco son los mismos con el “supuesto” amoníaco y el dietil éter, en comparación con el único estudio realizado con amoníaco sobre este catalizador por José Luis Sánchez en octubre de 2010, cuyos valores se reportan en torno a 150 kJ/mol. También otra cosa que vale la pena remarcar es que en ambos casos del “supuesto” amoníaco y éter dietílico, los perfiles de calor diferencial se ven casi iguales, primero un calor anormal de alrededor de 300 kJ/mol que va disminuyendo lentamente hasta una cobertura por debajo de 250  $\mu\text{mol}$ , un segundo punto es que los primeros calores de adsorción no son constantes como suele ser para este tipo de catalizadores (si tiene sitios de Brønsted).

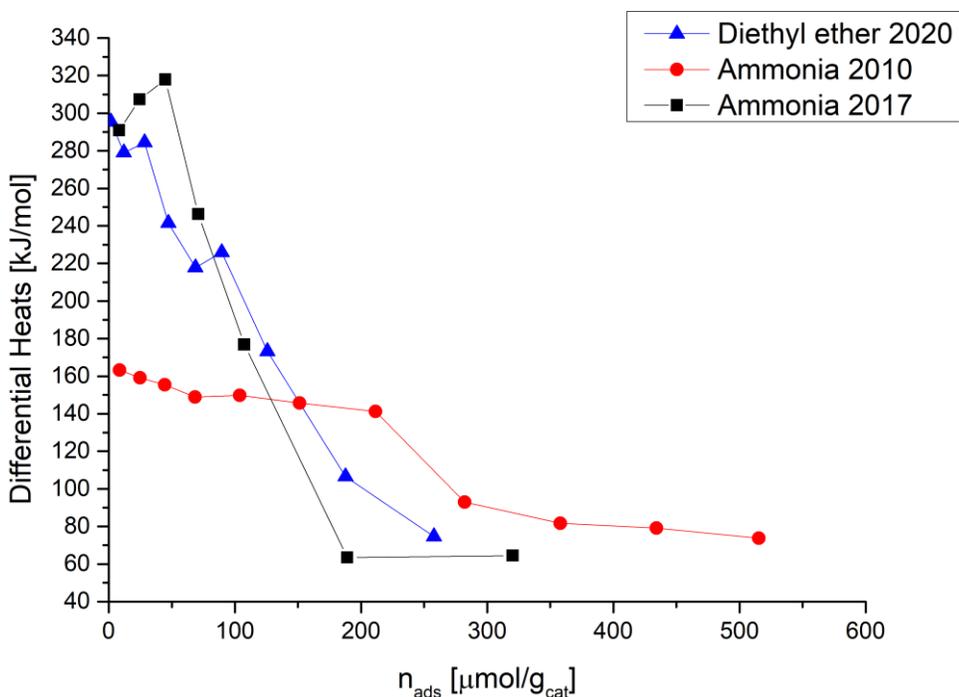
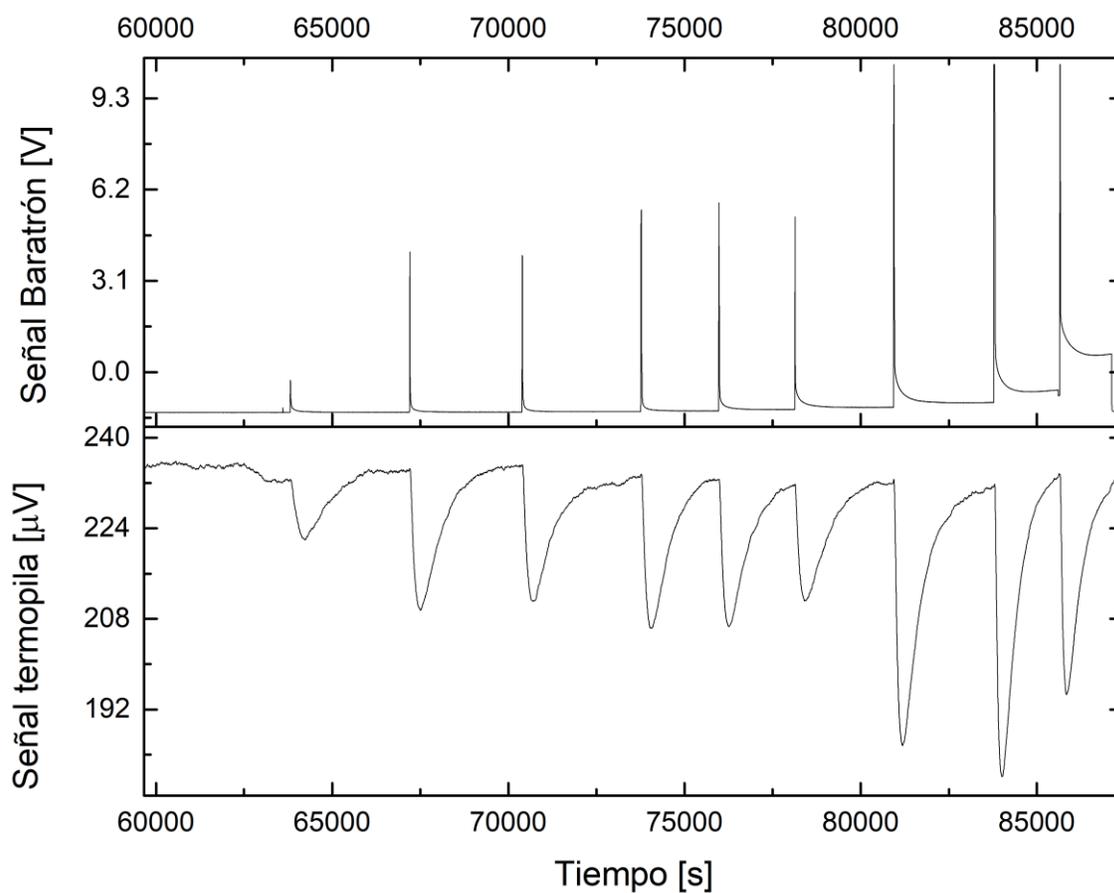


Figura 59. Microcalorimetrías de CBV8014 utilizando amoníaco 2010 [círculos], 2017 [rectángulos] y con dietil éter en 2020 [triángulos].



*Figura 60. Señales adquiridas para cada dosis de la microcalorimetría de dietil éter.*

La Figura 60 muestra las señales adquiridas de las termopilas y de baratrones, mostrando un comportamiento regular para este tipo de experimentos. Por lo anterior se descarta un problema en cuanto a sensibilidad de las termopilas. Deberán probarse más catalizadores con dietil éter antes de concluir respecto al uso de esta molécula de prueba.

### Anexo E. Control de temperatura para síntesis de zeolitas (glicerina y agua)

Un punto importante en este tipo de síntesis es la temperatura, se utiliza una parrilla de calentamiento para controlar la temperatura y esto puede llegar a ser contraproducente. Ocurrió más de una vez que la temperatura del reactor subía rápidamente y no se lograba obtener un buen control. Se han utilizado baños de calentamiento con glicerina en la antigüedad, pero requieren una cantidad grande de glicerina y no se tiene un buen control. Por lo cual se desarrolló una estrategia de control para controlar la temperatura en el reactor sin la necesidad de tener un sensor dentro de él. Para lo cual se desarrollaron dos experimentos con adquisición de datos y control de temperatura en LabView. El experimento consiste en tener colocados un termopar en la resistencia de una mantilla de calentamiento y otro termopar dentro de la solución. Controlando la temperatura de la resistencia conoceremos la temperatura a la cual se controla dentro de la solución, de ahí que con una correlación podremos lograr el control de temperatura. Primero se utilizó agua como fluido dentro del reactor y después glicerina porque es el fluido que se utilizará en la despolimerización-recristalización. Al final se obtuvieron dos correlaciones para saber a qué temperatura se debe controlar la resistencia de la mantilla para que la solución esté a la temperatura que se necesita. En las gráficas de correlación es necesario mencionar que se tendrá un comportamiento asintótico a medida que se va alcanzando el punto de ebullición de la solución. Un ejemplo del sistema para obtener dichas correlaciones se muestra en la Figura 61.

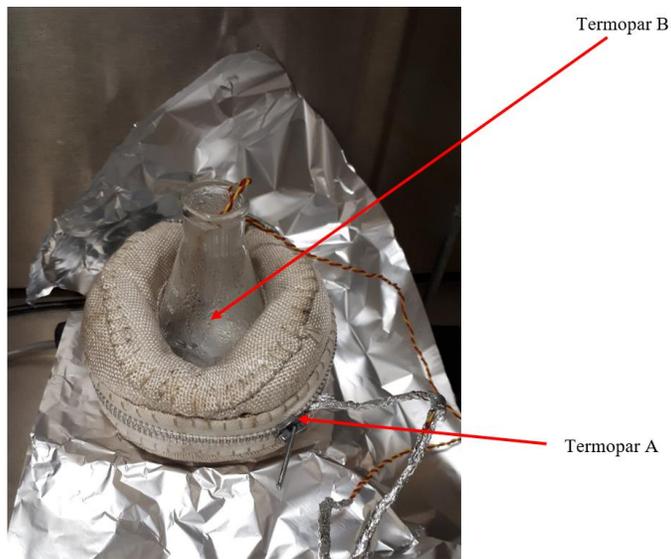


Figura 61. Sistema para obtener correlaciones entre temperaturas de solución y de canastilla de calentamiento.

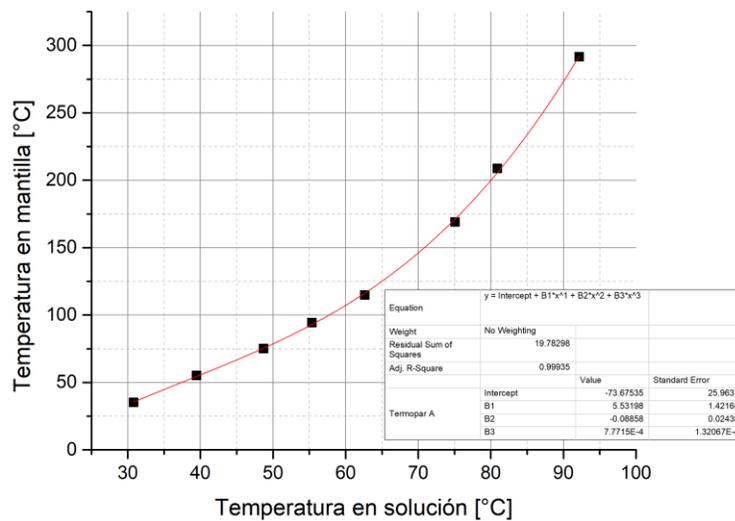
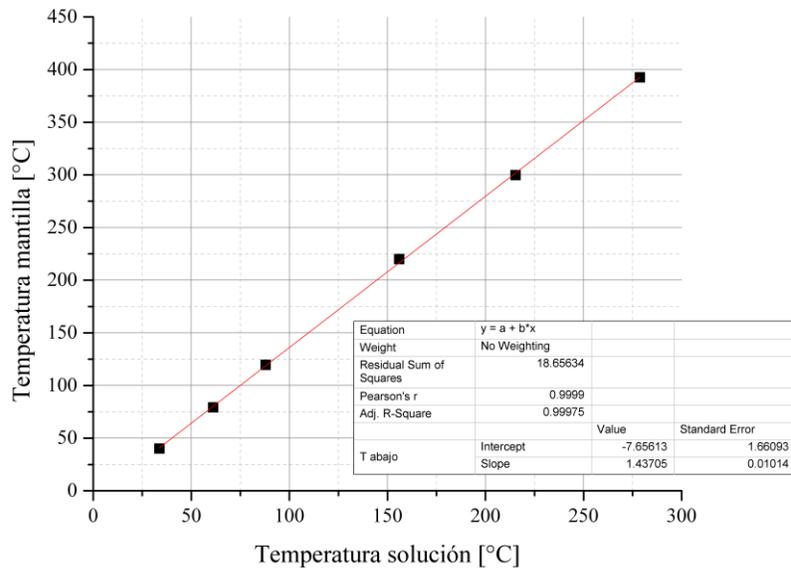


Figura 62. Correlación de temperatura de resistencia vs. temperatura de solución (agua).

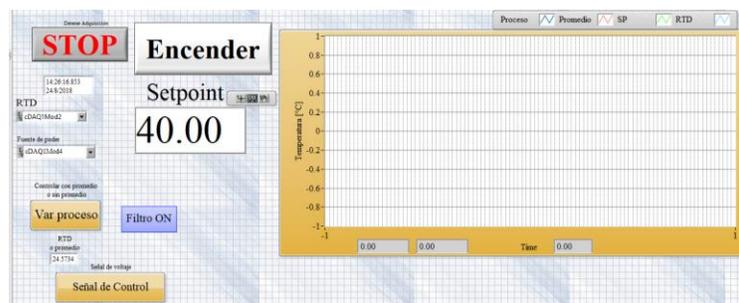
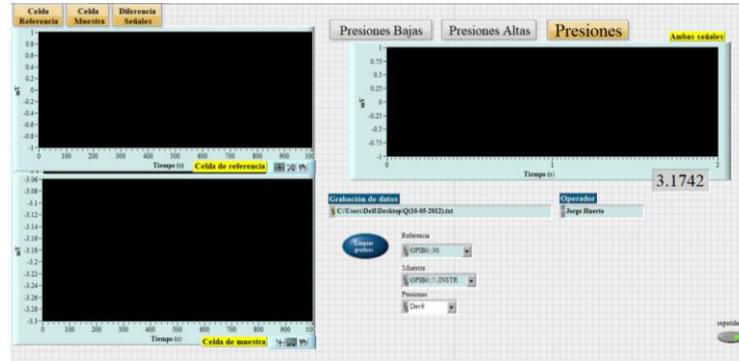
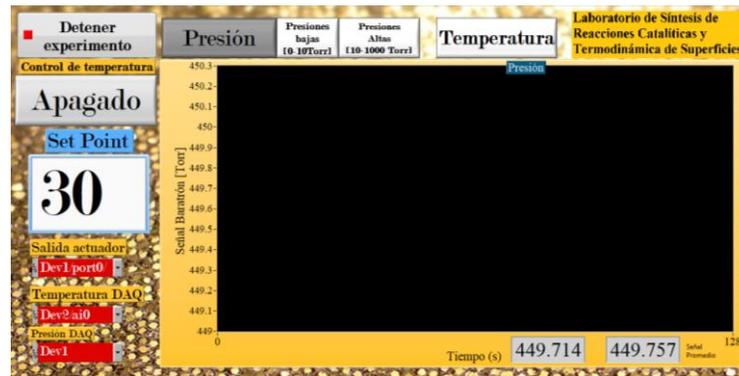


*Figura 63. Correlación de temperatura de resistencia vs. temperatura de solución (glicerina).*

Con las correlaciones obtenidas se puede controlar la temperatura de la solución sin tener un sensor dentro de la misma.

## Anexo F. Software desarrollado para la adquisición de datos en equipo de fisorción

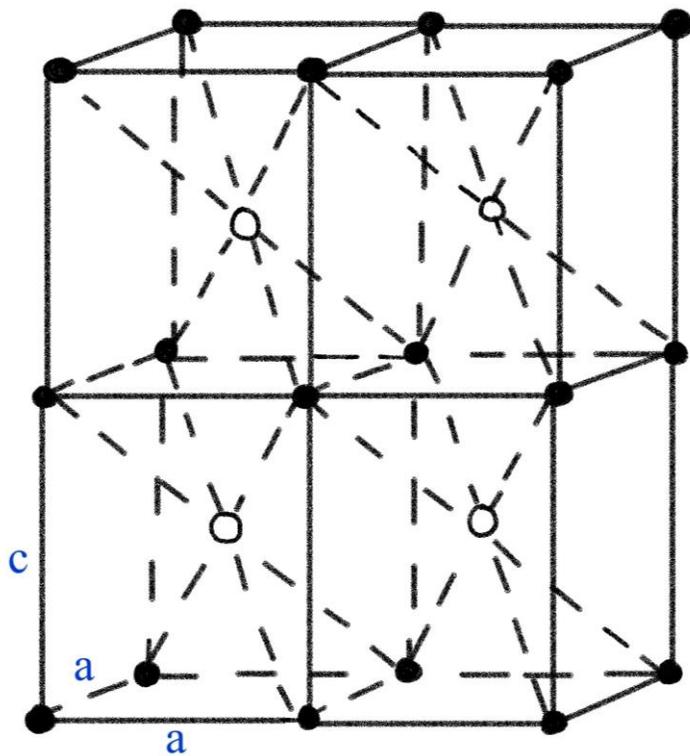
Durante el doctorado se trabajó en la adquisición de datos en los equipos de fisorción y microcalorimetría de adsorción. Las siguientes figuras muestran la imagen de la instrumentación virtual que puede obtenerse en el laboratorio. La adquisición de datos de temperatura, presión, voltaje y el control de la temperatura ayuda a realizar los experimentos de una mejor manera.



# CAPÍTULO

# 13

# GLOSARIO



## 13 Glosario

**BET:** Brunauer, Emmett and Teller

**BJH:** Barrett, Joyner and Halenda

**EDS:** Espectroscopía de energía dispersiva

**MEB:** Microscopio electrónico de barrido

**MET:** Microscopio electrónico de transmisión

**DRX:** Difracción de rayos X

**TPABr:** Bromuro de tetrapropilamonio

**FTIR:** Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

**RHA:** Rice Hull Ash

**FCC (“*Fluidized Catalytic Cracking*”)** inglés para: Craqueo catalítico fluidizado

**TEOS:** tetraetilortosilicato ( $Si(OC_2H_5)_4$ )

**IR:** Infrarrojo

**CAGR (“*Compound Annual Growth Rate*”)** inglés para: Taza de crecimiento anual compuesta