



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA
ZSM-5 MEDIANTE EL PROCESO DE
DESPOLIMERIZACIÓN-RECRISTALIZACIÓN”**

TESINA

Que para obtener el Título de:

Licenciado en Ingeniería en Materiales

Presenta:

ARMANDO GARCÍA AGUILAR

Directora:

DRA. EVA ÁGUILA ALMANZA

Puebla, Pue 2021

QUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, mi padre y mi hermana que siempre estuvieron a mi lado, que me dieron la confianza y libertad para siempre tomar mis decisiones y me apoyaron a lo largo de todo el proceso quienes nunca dudaron de mí ni me cuestionaron pero estuvieron siempre que los necesite. Por todos los sacrificios que sé que hicieron con una sonrisa en la cara y de los que nunca me entere, porque nunca podré pagarles todo pero siempre contarán con mi amor, respeto y admiración.

A todos mis maestros y especialmente a mi tutora y asesora de este trabajo, de quienes aprendí mucho que más que solo los temas en el programa y sin ellos no habría podido llegar hasta este punto, que me enseñaron a tener el hambre de seguir aprendiendo, el camino para poder seguir adelante y aún más importante a amar lo que hago.

A mis amigos, no solo a mis colegas de la licenciatura sino a todos los que acompañaron, los que conocí desde la infancia y aún conservo y los que en poco tiempo se han vuelto cercanos a mí, porque mis triunfos siempre serán compartidos y celebrados por todos lo que quiero y sé que me quieren.

Con respeto y admiración hacia todos los que directa o indirectamente me ayudaron a poder finalizar este enorme proyecto ¡Gracias!

ÍNDICE

CAPÍTULO I ANTECEDENTES	1
1.1 Zeolitas.....	2
1.2 Zeolitas mesoporosas.....	2
1.2.1 Métodos directos.....	3
1.2.2 Métodos indirectos.....	3
1.3 Propiedades.....	4
1.3.2 Adsorción.....	7
1.3.3 Porosidad	7
CAPÍTULO II METODOLOGÍA	8
2.2 Reactivos.....	9
2.3 Procedimiento experimental	10
2.4 Caracterización	13
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
3.1 Despolimerización-recristalización (DR) en presencia de níquel.....	15
3.2 Despolimerización-Recristalización en presencia de cobre.....	18
3.3 Despolimerización-Recristalización en presencia de hierro.....	21
CONCLUSIONES.....	25
REFERENCIAS.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura general de una zeolita.....	5
Figura 2 Diagrama de los sitios ácidos de Brönsted.....	6
Figura 3 Mezcla zeolita-glicerina en baño de aceite.....	11
Figura 4 Solución de Nitrato de hierro	11
Figura 5 Adición de la solución de sal metálica a la zeolita despolimerizada.....	12
Figura 6 Autoclave con en el controlador a 150°C y 200 RPM. Error! Bookmark not defined.	
Figura 7 Comparación de patrones de difracción de Rayos X para diferentes concentraciones de Ni y de la zeolita original.....	15
Figura 8 Isotermas de adsorción (A) y distribución de tamaño de poro (B) para Zeolitas modificadas con Ni	17
Figura 9 Comparación de patrones de difracción para diferentes concentraciones de Cu. .	19
Ilustración 10 Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para Zeolitas	20
Figura 11 Comparación de patrones de difracción para diferentes concentraciones de Fe.	22
Figura 12 Isotermas de adsorción (a) y distribución de tamaño de poro (b) para Zeolitas modificadas con Fe.	23

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Concentraciones teóricas del metal en la zeolita.	10
Tabla 2 Composición de los materiales preparados con diferente contenido de níquel, analizados por fluorescencia de rayos X.....	16
Tabla 3. Propiedades texturales de la zeolita despues de pasar por el proceso despolimerización y recristalizacion en presencia de diferente contenido de níquel.	18
Tabla 4. Composición de los materiales preparados con diferente contenido de cobre, analizados por Fluorescencia de Rayos X.	19
Tabla 5 Propiedades texturales para muestras modificadas con Cu.	21
Tabla 6 Composición de los materiales preparados con diferente contenido de hierro, analizados por Fluorescencia de Rayos X.	22
Tabla 7 Propiedades texturales para muestras modificadas con Fe.	24

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades de los materiales es de vital importancia en la industria actual, comprender de donde vienen las características ayuda a poder modificarlas y adaptarlas dependiendo las diversas aplicaciones que un mismo material.

Dentro de la industria petrolera las zeolitas han sido usadas por las ultimas décadas, específicamente la zeolita ZSM5 como catalizador debido a propiedades como superficie específica e intercambio iónico, sin embargo también presenta ciertas limitaciones, ya que utilizadas a temperaturas por arriba de los 800°C la estructura colapsa y pierde sus propiedades originales.

Debido a la gran aplicación de este tipo de materiales en la industria, es importante eliminar las limitaciones que los sistemas monofásicos presentan y estudiar los efectos que los procesos de modificación producen en las propiedades físico-químicas del material final, dichos procesos incluyen la generación de fase amorfa en la zeolita micro porosa e incluso introducir diversos metales.

En el presente trabajo lleva a cabo el proceso de despolimerización y re cristalización (DR) en esta zeolita, en presencia de diversas sales metálicas, nitrato de níquel, nitrato cúprico, nitrato ferroso, para estudiar el efecto que este genera sobre las propiedades texturales finales de la zeolita original.

El proceso DR pretende incorporar una fase amorfa a la estructura cristalina para proporcionar mayor estabilidad térmica y al llevarse a cabo en presencia de sales metálicas, el sólido obtenido se calcina para obtener diferentes óxidos metálicos dentro de la estructura para estudiar el efecto que la naturaleza del ion metálico ejerce sobre las propiedades finales.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con redes tridimensionales microporosas de tamaño bien definido. De forma conceptual las zeolitas pueden ser consideradas como estructuras puras de silicio, en las que el aluminio puede sustituir alguno de estos átomos, esta sustitución $Al_3^+ \leftarrow \rightarrow Si^{4+}$ otorga una carga negativa a la estructura [1].

La gama de aplicaciones en las que las zeolitas pueden ser utilizadas se debe a sus propiedades singulares como son su capacidad de intercambio iónico, su capacidad de adsorción, la estructura porosa que presenta y su actividad catalítica [2].

Las aplicaciones que se le pueden dar a las zeolitas [3] se deben a que posee una estructura formada por canales lo suficientemente amplios para usarlas como tamices moleculares y/o adsorbentes, siendo posible también acceder a los sitios activos para llevar a cabo la reacción catalítica y a los cationes intercambiables, encontrando así sus aplicaciones como intercambiadores iónicos.

Debido a sus propiedades catalíticas son utilizadas en la industria, como catalizadores heterogéneos, teniendo gran repercusión en los campos de refinación de petróleo y petroquímica [4] y como catalizador ácido en algunos procesos como hidrocraqueo, alquilación, isomerización, deshidrogenación oxidativa, deshidrociclización, etc. [5].

La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la presencia de sitios ácidos que se derivan de las unidades tetraédricas (AlO_4) en su estructura, los cuales pueden comportarse como sitios ácidos de Brönsted. Además, su estructura microporosa les otorga selectividad de forma y tamaño [5] con gran resistencia a la desactivación, dependiendo de la estructura [6]. Sin embargo, la presencia de mesoporos en la zeolita puede facilitar el acceso de reactivos a la apertura de los poros así como influir en su estabilidad térmica.

1.2 Zeolitas mesoporosas

Se han explorado diferentes métodos para la obtención de zeolitas con fases mesoporosas, encontrando procedimientos como la desaluminación, desilicación, recristalización de zeolitas, ensamblaje de zeolitas nanocristalinas [7], o con el uso de diversos materiales de apoyo como surfactantes, polímeros catiónicos y diversas nanopartículas [8].

Las zeolitas Y, ZSM-5 y Beta han jugado un importante rol en catálisis ácida, debido su peculiar estructura porosa y su fuerte acidez, sin embargo, presenta ciertas restricciones debido a su tamaño de poro, como su incapacidad para ser usada en procesos catalíticos con moléculas de gran tamaño. Debido a esto, se han investigado gran variedad de métodos para la obtención de zeolitas mesoporosas; durante la síntesis de la zeolita (métodos directos) o también puede ser una modificación después de su síntesis (Métodos indirectos).

1.2.1 Métodos directos

En los métodos directos, también manejados en la bibliografía como métodos Bottom-up, se provoca la cristalización de la zeolita en condiciones que generen mesoporos, dentro de estos métodos se puede mencionar el uso de partículas de carbono de tamaño manométrico para ser usados como directores de estructura para la generación de mesoporos en el cristal, como ejemplo de este método se puede mencionar el proceso realizado por Jacobsen et al, en este método se hizo la cristalización de ZSM-5 con nanopartículas o nanotubos de carbono dentro de su estructura como, siendo retiradas después mediante combustión [9], obteniendo tamaños de poro de 10 a 100 nanómetros. Al llevar a cabo la combustión se genera una gran cantidad de CO₂, lo cual implica una gran desventaja para este método. No obstante, la dispersión de los mesoporos en la estructura es muy pobre como para ser considerada de relevancia en procesos catalíticos, y una mayor concentración de nanotubos podría desfavorecer la estabilidad del material.

1.2.2 Métodos indirectos

Desaluminación, es un tratamiento que, como su nombre lo indica, consiste en retirar átomos de aluminio de la estructura de la zeolita. La relación Si/Al en las zeolitas es un importante parámetro a tomar en cuenta, debido a que ejerce una fuerte influencia en sus propiedades, como son, su intercambio iónico máximo, su estabilidad térmica e hidrotérmica, así como la concentración y fuerza de sus sitios ácidos Brönsted, los cuales influyen en gran medida en su actividad catalítica y selectividad [10]. La desaluminación de las zeolitas está relacionada con la formación de Al₂O₃ localizado en la parte externa de la zeolita (acidez Lewis), depende del tiempo y de la temperatura a la que se realiza el proceso.

La desaluminación también se puede llevar a cabo en soluciones de HCl y HNO₃ debido a la gran afinidad que presentan con los átomos de aluminio. Durante este método se destruye la red cristalina de las zeolitas, produciendo vacancias, debido a la salida de los átomos de aluminio, obteniendo zeolitas de alta relación Si/Al.

El proceso de steaming o vapor de agua es una forma común de crear mesoporos en zeolitas, se produce mediante la hidrólisis del enlace Al-O-Si en un tratamiento térmico o hidrotérmico a temperaturas elevadas [11]. En este proceso, el agua actúa como reactivo, favoreciendo las reacciones de hidrólisis y condensación generando la liberación del aluminio, lo que puede provocar la destrucción parcial, generando un bloqueo de los sitios activos o la destrucción total de la estructura zeolítica. Este proceso se ve favorecido por la temperatura, tiempo, presión de vapor y la acidez de la zeolita original.

La desilicación es otro método usado para la formación de meso porosidad, preservando las propiedades ácidas de la zeolita. Este método consiste en la extracción del silicio de la estructura zeolítica en una solución básica [11].

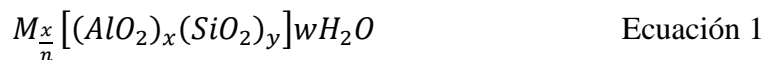
Se han presentado gran cantidad de trabajos en los que se demuestra la efectividad de este proceso para la modificación de la ZSM-5, pero también se ha reportado desilicación en ZSM-12, MCM-22, MCM-41, entre otras; sin presentar colapso en su estructura [12].

Recientemente se ha algunos autores han descrito un nuevo método que consiste en la despolimerización y recristalización de las zeolitas [13, 14, 15], este permite modificar las propiedades fisicoquímicas del material y al mismo tiempo soportarlas en un material mesoporoso con propiedades texturales diferentes, igualmente se ha observado un contenido de sodio menor que al de la zeolita original. Este método ha demostrado poder tener cierto control sobre el tamaño de los mesoporos obtenidos, así como la generación de sitios ácidos Brönsted en sus zonas microporosas.

1.3 Propiedades

Las zeolitas fueron descubiertas por el mineralogo sueco Axel Fredrick Cronsted, quien, en 1756, observó que la también llamada stabilita producía una gran cantidad de vapor al elevar su temperatura, otorgándole el nombre de los vocablos griegos “ζεω” (zeo) que significa

hervir y “λίθος” (lithos) que significa roca [16]. La fórmula genérica de las zeolitas está representada por la ecuación 1:



Donde:

n = es la valencia de los cationes

M = es el catión intercambiable, suelen ser Na^+ , K^+ y NH_4^+ , se encuentran en los canales o cavidades de las zeolitas para compensar la carga negativa generada cuando los átomos de Al^{3+} sustituyen a los átomos de Si^{4+} en la unidad tetraédrica TO_4

x e y = representan el número de moles.

w = es el número de moléculas de agua por celda unitaria.

La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio o aluminio al centro, y los átomos de oxígeno en los vértices, sirviendo de enlaces para la formación de estructuras poliédricas como se muestra en la Figura 1.

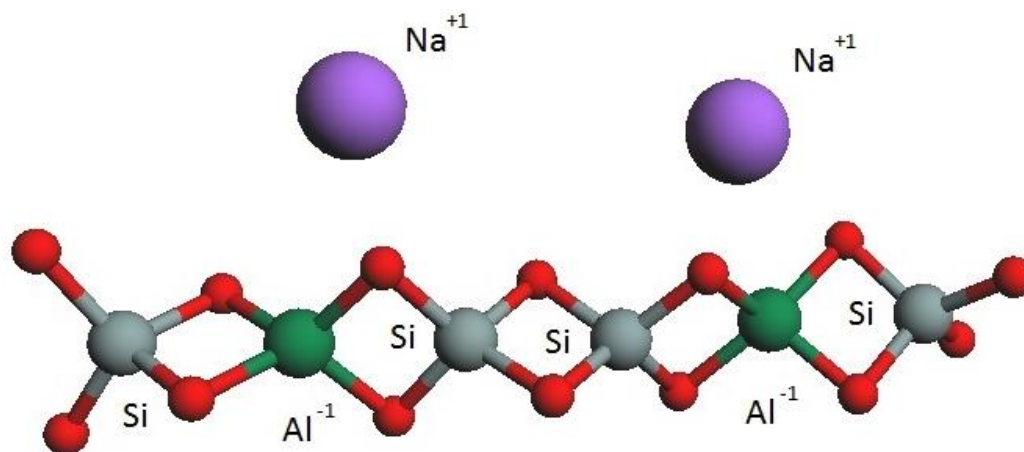


Figura 1. Estructura general de una zeolita.

La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la presencia de sitios ácidos que pueden comportarse tanto como sitios Lewis como sitios Brönsted, las zeolitas son generalmente sintetizadas en presencia de iones Na^+ con el fin de balancear la carga negativa, estos iones pueden ser sustituidos fácilmente por protones en reacciones de intercambio directo con una

solución ácida acuosa [11], generando así sitios ácidos de Brönsted como se muestra en la Figura 2. Los sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita pueden a su vez ser convertidos en sitios ácidos de Lewis si son calentados a temperaturas mayores de 600°C, removiendo el agua, así dejando un ion Al^{+3} con coordinación octaédrica.

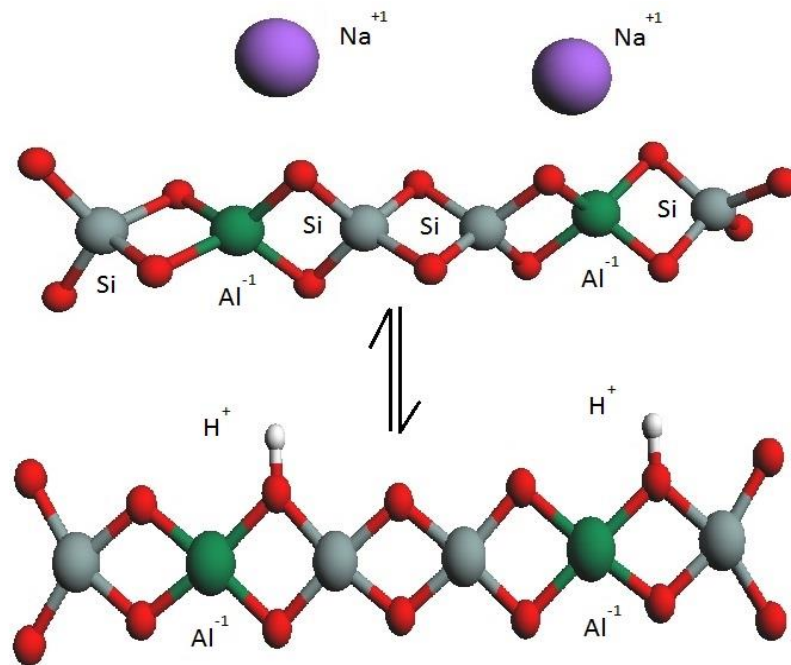


Figura 2. Sitios ácidos de Brönsted.

1.3.1 Intercambio iónico

Las zeolitas poseen la capacidad para intercambiar los iones de compensación con otras sustancias, a esta cualidad se le conoce como intercambio iónico y depende de varios factores como son:

- La naturaleza de los cationes
- Temperatura
- La concentración de los cationes en solución
- La estructura de la zeolita

Esta capacidad depende directamente de su composición química y es inversamente proporcional a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en su estructura, mostrando una alta capacidad de intercambio iónico con una baja relación.

1.3.2 Adsorción

En condiciones comunes, los canales y cavidades que conforman a las zeolitas están ocupados por moléculas de agua rodeando a los cationes intercambiables, al ser expuestas a temperatura en vacío o en corrientes de gas (N_2 , He, Aire), se eliminan las moléculas de agua lo que genera debido a la superficie específica que poseen, una gran capacidad de adsorción selectiva de cualquier molécula que sea capaz de entrar en sus cavidades.

1.3.3 Porosidad

Las zeolitas están formadas por cavidades enlazadas de dimensiones moleculares uniformes [17] en el orden de micro porosidad según la clasificación de IUPAC ($>20\text{\AA}$) [18]

Actividad catalítica

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

- La forma y tamaño de sus poros
- El tamaño y carga del catión de la red
- La localización de los cationes de los cationes y el grado de intervención
- La relación Si/Al, que puede afectar la actividad y la selectividad.

Las zeolitas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria de la refinación, petroquímica y química fina. La actividad catalítica de las zeolitas se atribuye a la presencia de sitios ácidos que pueden comportarse tanto sitios Lewis como sitios Brönsted, las zeolitas son generalmente sintetizadas con iones Na^+ , con el fin de balancear la carga negativa, estos iones pueden ser sustituidos fácilmente por protones en reacciones de intercambio directo con una solución ácida acuosa [19] generando así sitios ácidos de Brönsted.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Equipo y materiales

- Balanza analítica marca OHAUS modelo TS400D
- Balanza granataria marca OHAUS modelo TS4000D
- Termómetros electrónicos marca Traceable
- Campana de extracción
- Autoclave de acero inoxidable de 1L de capacidad
- Medidor de pH Thermo Scientific
- Medidor de pH Orion Star A211
- Parrilla eléctrica con agitación Thermo Scientific
- Estufa Marca Felisa modelo FE292A
- Mufla marca Fisher Scientific
- Reactor Hermético Marca Parr Instrument modelo 4848

2.2 Reactivos

- Zeolita ZSM-5(CBV 8020) de Zeolyst
- Nitrato de níquel marca Baker Analyzed, 99.9% de pureza
- Nitrato cúprico marca Monterrey, 99.0% de pureza
- Nitrato ferroso marca Fermont, 99.2% de pureza
- Glicerina pura marca MEYER, densidad de 1.26 g/mL
- Agua desionizada

2.3 Procedimiento experimental

La experimentación se llevó a cabo en presencia de sales metálicas de níquel, hierro y cobre en diferentes concentraciones con el fin de estudiar su efecto en la estructura, las relaciones utilizadas se indican en la Tabla 1.

Tabla 1 Concentraciones teóricas del metal en la zeolita.

Concentración metálica	Ni	Fe	Cu
15%	MMZ-142	MMZ-142	MMZ-142
20%	MMZ-142	MMZ-142	MMZ-142
25%	MMZ-142	MMZ-142	MMZ-142
0%	CBV-8020*		

* zeolita original, sin presencia de sal metálica.

Para llevar a cabo la despolimerización de la zeolita se adicionó en un matraz glicerina pura comercial y la zeolita CBV 8020 en una relación 1/10; este fue puesto en un baño de aceite a una temperatura de 220°C y se monitoreó la temperatura del interior del matraz a 200°C donde se mantuvo por dos horas en agitación constante, como lo muestra la Figura 3.

En un vaso de precipitados se hizo una disolución de la sal metálica en la concentración correspondiente como se muestra en la Figura 4.



Figura 3. Mezcla zeolita-glicerina en baño de aceite.

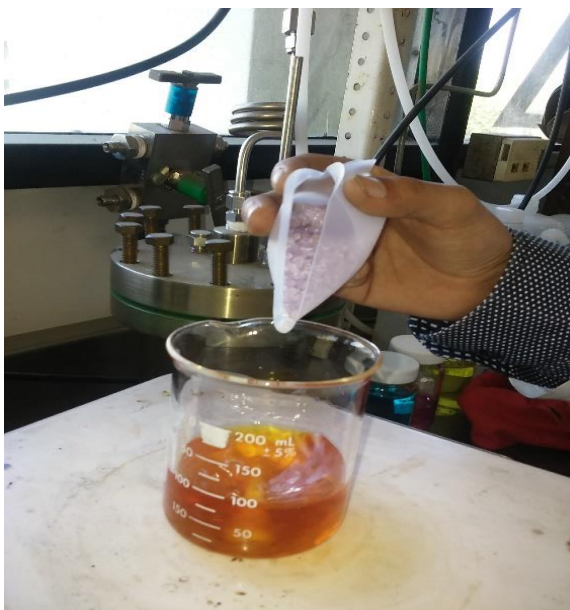


Figura 4. Solución de nitrato de hierro.

Una vez finalizado el proceso de despolimerización se agregó la disolución de sal metálica a la mezcla de zeolita-glicerina, este proceso presenta efervescencia por lo que la adición es lenta (Figura 5). Después que la solución ha sido añadida, se transvasa el contenido del

matraz a una autoclave de 1 L, esta es cerrada herméticamente y se programa en el controlador para mantener 150°C con una agitación constante de 200 RPM (Figura 6).



Figura 5. Adición de la solución de sal metálica a la zeolita despolimerizada.



Figura 6. Autoclave con el controlador a 150 °C y 200 RPM.

Dentro de la autoclave se lleva a cabo el proceso de recristalización por 15 h, cuando este tiempo se cumple, la autoclave es retirada del calor y se baja la temperatura con ayuda de un baño de hielo; en una campana de extracción se desfoga la presión generada y se abre el equipo, se registra el pH y la temperatura, el contenido es filtrado y lavado con agua bidestilada hasta alcanzar un pH lo más neutro posible, posteriormente se deja secar en la estufa a 120°C por al menos 15 h. De la muestra seca se toma una parte para calcinación en la mufla, este proceso se lleva a 550°C a una velocidad de calentamiento de 1°C/min y permanece a esta temperatura por 6 h, para después bajar a temperatura ambiente con un flujo de 3°C/min. Posterior a la calcinación, las muestras fueron llevadas a caracterización: análisis textural, difracción y fluorescencia de rayos X.

2.4 Caracterización

Los materiales obtenidos por el método de despolimerización-recristalización fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de Rayos X (DRX) para analizar el efecto obtenido sobre la estructura y comprobar la recristalización de la zeolita, así como identificar la presencia de nuevas fases. Este análisis se realizó con un difractómetro D500 en el laboratorio de caracterización de materiales sintéticos y naturales del instituto mexicano del petróleo.

Adicionalmente se determinó la composición química del material obtenido mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), como método semi-cuantitativo para la determinación de elementos presentes. El análisis se realizó con un espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos-X ARL Advan´X en el laboratorio de caracterización de materiales sintéticos y naturales del instituto mexicano del petróleo.

Finalmente se hicieron análisis texturales a las zeolitas mediante adsorción-desorción de nitrógeno para la determinación de los tamaños de poro, así como la determinación de las áreas de micro poro y externa con respecto a la zeolita original.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Despolimerización-recristalización (DR) en presencia de níquel

La Figura 7 muestra los patrones de difracción de Rayos X (DRX) de los materiales sólidos preparados con diferente contenido de níquel. Los resultados muestran que la estructura de la zeolita ZSM-5 se conserva, es decir no sufre cambios considerables en concentraciones de níquel del 15 y 20% comparados con los de la zeolita original (CBV-8020), sin embargo, con 25% de níquel se observa una leve disminución en la intensidad de los picos correspondientes a la estructura zeolítica, lo que sugiere la probable formación de zonas amorfas en dicho material. Se observa también en este sólido (MMZ-146C) la presencia de 2 picos de difracción adicionales localizados en $2\theta = 37$ y 43° , identificados por DRX, los cuales corresponden a la formación del óxido de níquel II, se observa que la intensidad de estos picos tiende a crecer conforme aumenta el contenido de níquel.

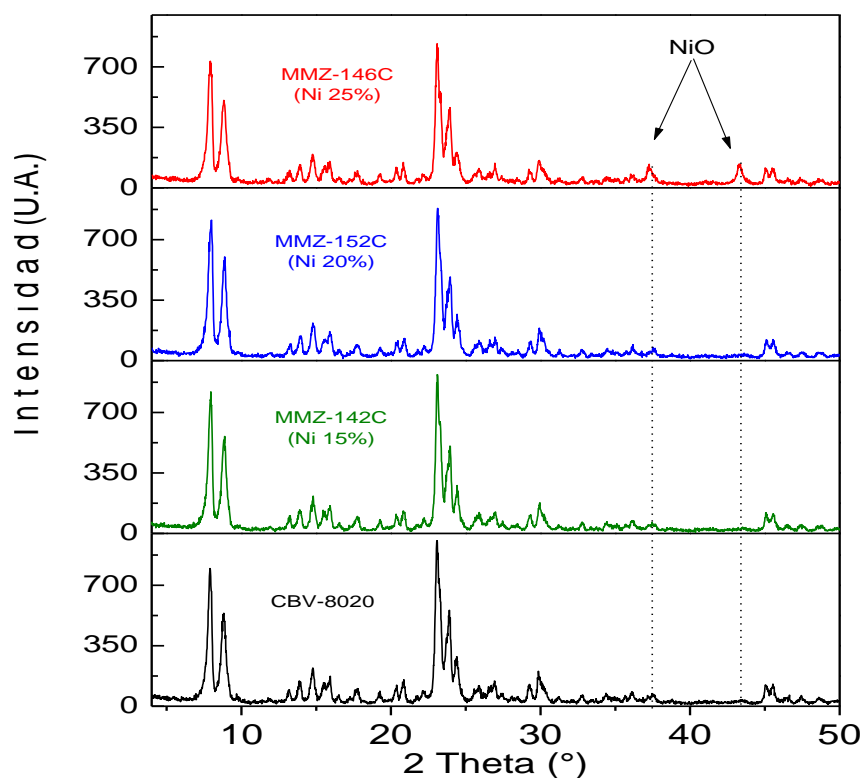


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de las muestras con diferente concentración de Ni.

Tabla 2 Composición de los materiales preparados con diferente contenido de níquel, analizados por fluorescencia de rayos X.

	% Teórico	% Real	Relación Si/Al	Relación Si/M
CBV-8020	0	0	30.8	-
MMZ-142	15	0.13	30.5	729.3
MMZ-152	20	0.17	30.5	554.5
MMZ-146	25	4.76	30.3	18.7

En la Figura 8A se presentan las isotermas obtenidas por adsorción-desorción de N₂ de los materiales preparados con diferente concentración de Ni, se observa que no ocurren cambios significativos en el tipo de isoterma, comparadas con la isoterma de la zeolita original mostrada en esta misma figura. Todas las isotermas obtenidas son de tipo 1, características de materiales microporosos. Sin embargo, se puede observar que el lazo de histéresis del material preparado con 25% de Ni (MMZ-146C) es ligeramente mayor que la histéresis mostrada por los materiales preparados con menor contenido de Ni (15 y 20% teórico), resultado que se relaciona con el contenido de Ni que permaneció en este material (MMZ-146C) preparado con 25% Ni teórico y que finalmente perduró en el material solo alrededor del 5% y que fue determinado por FRX, como se muestra en la Tabla 2. Por otro lado, en las gráficas (Figura 8B) de la distribución porosa, tampoco se observa cambio significativo, salvo en el sólido MMZ-146C preparado con 25% de Ni inicial, en donde se observa un ligero aumento en la señal centrada alrededor de 600 Å, lo que corresponde a la presencia de macroporos y se relaciona, con el pequeño aumento en el lazo de histéresis mostrado en su isoterma.

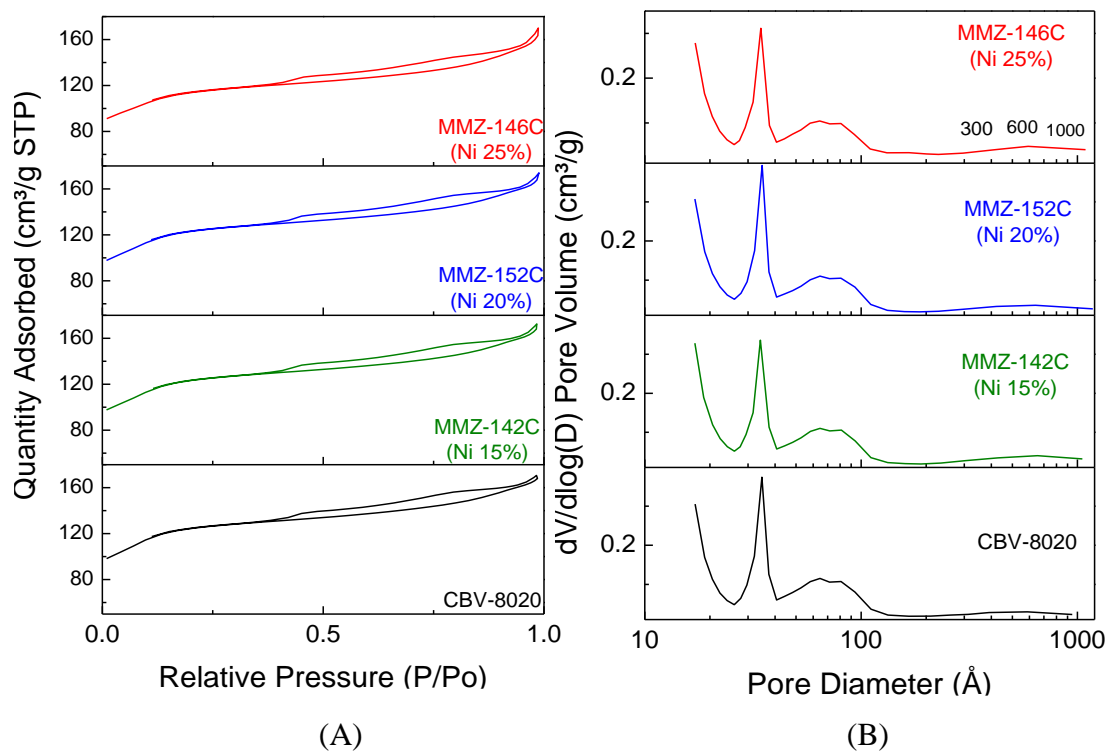


Figura 7. Isotermas de adsorción (A) y distribución de tamaño de poro (B) para zeolitas modificadas con níquel.

En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis textural y el contenido de zeolita de los materiales preparados con diferente contenido de níquel. Se observa que el área de microporo y el % de zeolita recristalizada tienden a disminuir con el aumento del contenido de níquel, es decir, el material sólido MMZ-146C (25% Ni) es el que muestra la menor área y el menor % de zeolita recristalizada después de pasar por el proceso DR, mostrando que aunque el contenido de níquel que permaneció en el material es pequeño, de casi 5 % en peso con respecto a la cantidad que se agregó (25% peso), no se observa un cambio significativo de las isotermas y distribución porosa, sin embargo es posible modificar las propiedades texturales de la zeolita con respecto a la zeolita original (CVB-8020).

Tabla 3. Propiedades texturales de la zeolita despues de pasar por el proceso despolimerización y recristalizacion en presencia de diferente contenido de níquel.

	%Ni Teórico	%Ni Real	Área total (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Volumen total (cm ³ /g)	% de zeolita
CBV-8020	0	0	586	423	0.120	0.2498	100
MMZ-142C	15	0.13	581	411	0.115	0.2483	97
MMZ-152C	20	0.17	578	412	0.117	0.2479	98
MMZ-146C	25	4.76	532	387	0.111	0.2365	91

3.2 Despolimerización-Recristalización en presencia de cobre.

En la Figura 9 se presentan los patrones de difracción obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X a los sólidos preparados con diferente contenido de cobre. Los resultados muestran que la estructura de la Zeolita ZSM-5 se conserva, sin embargo, se logra observar que la intensidad de los picos correspondientes a la estructura zeolítica tienden a disminuir, notando en el fondo de la gráfica una curvatura que se atribuye a la amorfización estructural de la zeolita, que se incrementa con el aumento de concentración de cobre. En la figura también se aprecia la presencia de 3 picos adicionales localizados en $2\theta = 35.5, 38.7$ y 48.8° , correspondientes al óxido de cobre II, los cuales fueron identificados por DRX, la intensidad de dichos picos se incrementa con el aumento de la concentración de Cu determinada Fluorescencia de Rayos X al sólido final, como se muestra en la Tabla 4.

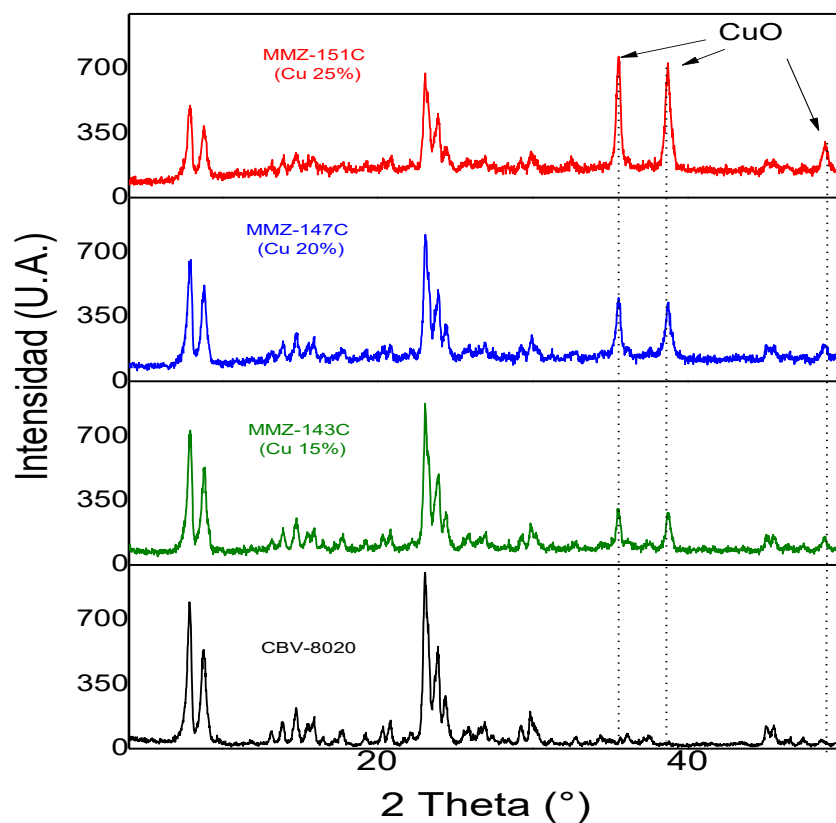


Figura 8. Comparación de patrones de difracción para diferentes concentraciones de Cu.

Tabla 4. Composición de los materiales preparados con diferente contenido de cobre, analizados por Fluorescencia de Rayos X.

	% Teórico	% Real	Relación Si/Al	Relación Si/M
CBV-8020	0	0	30.8	-
MMZ-143	15	12.67	28.6	6.8
MMZ-147	20	12.88	29.7	6.7
MMZ-151	25	17.61	29.5	4.5

En la Figura 10A se presentan las isothermas obtenidas por adsorción-desorción de N₂ de los materiales preparados con diferente concentración de Cu, observando que todas son de tipo 1 y son características de materiales microporosos. En esta figura se aprecia que a valores de $P/P_0 \geq 0.9$ la isoterma muestra un lazo de histéresis que tiende a incrementarse, indicando la presencia de macroporos, los que se ven más claramente en la distribución porosa (Figura 10B) de los sólidos preparados con 20 y 25% peso de Cu y se localizan alrededor de 550 Å. Se observa también, que el volumen adsorbido disminuye con el aumento del contenido de Cu, lo que se relaciona con la pérdida de cristalinidad de la zeolita, siendo este resultado congruente con el observado en los patrones de difracción de Rayos X (Figura 9).

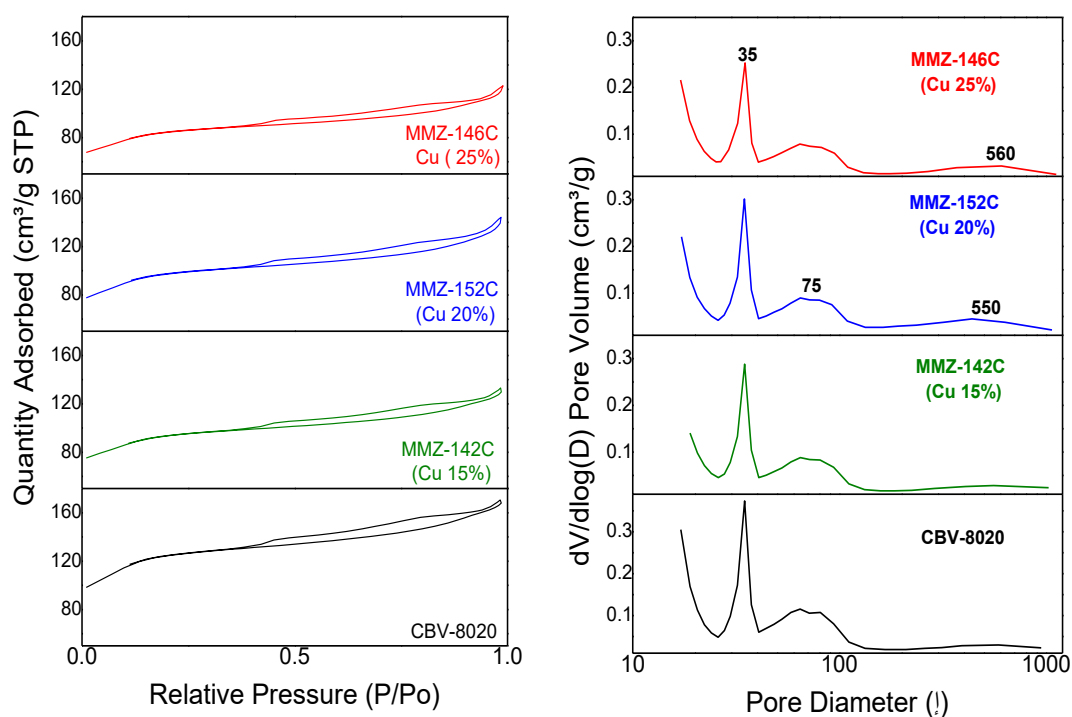


Figura 9. Isothermas de adsorción (A) y distribución de tamaño de poro (B).

En la Tabla 5 presenta los resultados texturales y el contenido de zeolita de los materiales preparados con Cu. Se observa que el área de microporo y el % de zeolita recristalizada disminuyen con el aumento del contenido de Cu, siendo el sólido MMZ-151 (25% Cu) el que muestra la menor área de microporo, así como un menor índice de recristalización.

Estos resultados indican que el contenido de cobre modifica las propiedades de la zeolita, permitiendo obtener un sólido diferente a la zeolita de origen y soportado en un material mesoporoso, con un ligero aumento de poros de mayor tamaño como son los macroporos.

Tabla 5 Propiedades texturales para muestras modificadas con Cu.

	%Cu Teórico	%Cu Real	Área total (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Volumen total (cm ³ /g)	% de zeolita
CBV-8020	0	0	586	423	0.12	0.25	100
MMZ-143C	15	3.55	435	306	0.10	0.19	72
MMZ-147C	20	5.42	456	325	0.09	0.20	77
MMZ-151C	25	5.99	393	285	0.08	0.17	67

3.3 Despolimerización-Recristalización en presencia de hierro.

En la Figura 11 se presentan los patrones de difracción obtenidos mediante DRX a los materiales sólidos preparados con diferente contenido de hierro. Estos resultados muestran que se conserva la estructura de la zeolita ZSM-5, sin embargo, se logra observar una disminución en la intensidad de los picos, conforme aumenta el contenido de Fe, adicionalmente se aprecian los picos localizados en 2 Teta 33, 35.6, correspondientes a óxido de hierro III.

Tabla 6 Composición de los materiales preparados con diferente contenido de hierro, analizados por Fluorescencia de Rayos X.

	% peso Teórico	% peso Real*	Relación Si/Al	Relación Si/M
CBV-8020	0	0	30.8	-
MMZ-144	15	3.55	30.2	24.1
MMZ-150	20	5.42	30.3	15.3
MMZ-148	25	5.99	29.7	13.6

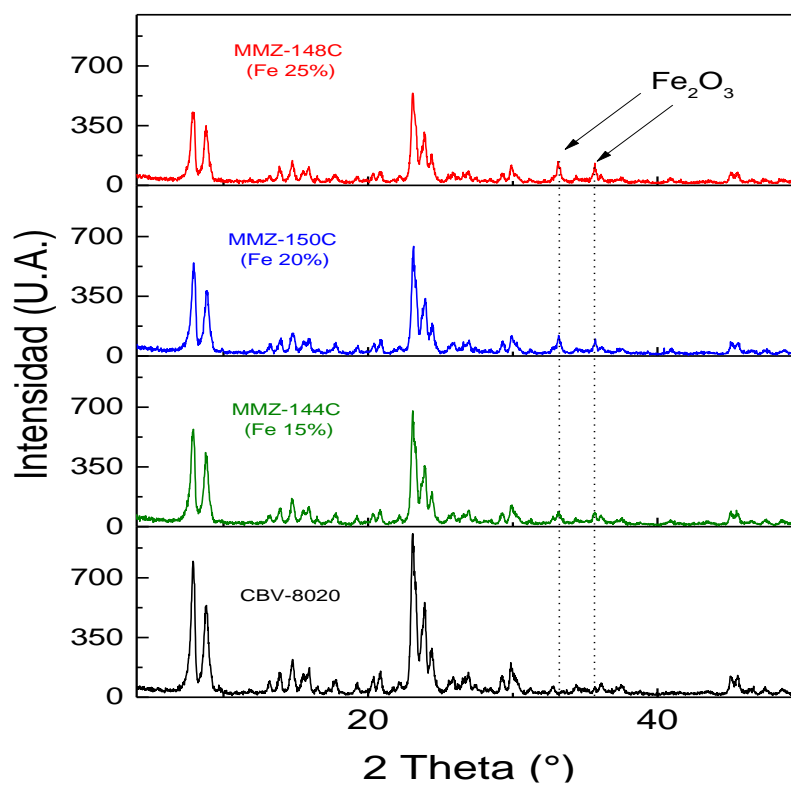


Figura 10. Comparación de patrones de difracción para diferentes concentraciones de Fe.

En la Figura 12A se presentan las isothermas obtenidas por adsorción-desorción de N₂ de los materiales preparados con diferente concentración de Fe, observando que todas las isothermas obtenidas son de tipo 1, características de los materiales microporosos.

Se puede notar una ligera disminución del volumen adsorbido del material de 92 a 88 cm³/g, al aumentar el contenido de Fe, igualmente a mayor contenido de hierro se observa un lazo de histéresis para valores P/Po ≥ 0.9 asociados con la presencia de macroporos, esto se confirma con la distribución porosa (Figura 12B) en la cual se logra apreciar una disminución en el pico localizado en 35 Å, así como la aparición de un pico que comienza desde los 380 Å hasta los 1000 Å, indicando también la generación de mesoporosidad interpartícula, la cual tiende a aumentar con el incremento del contenido de hierro.

La Tabla 5 presenta los resultados texturales y el porcentaje de zeolita presente en los materiales preparados con diferente contenido en Hierro. Se muestra que el contenido de hierro no genera cambios considerables en tamaño de microporo.

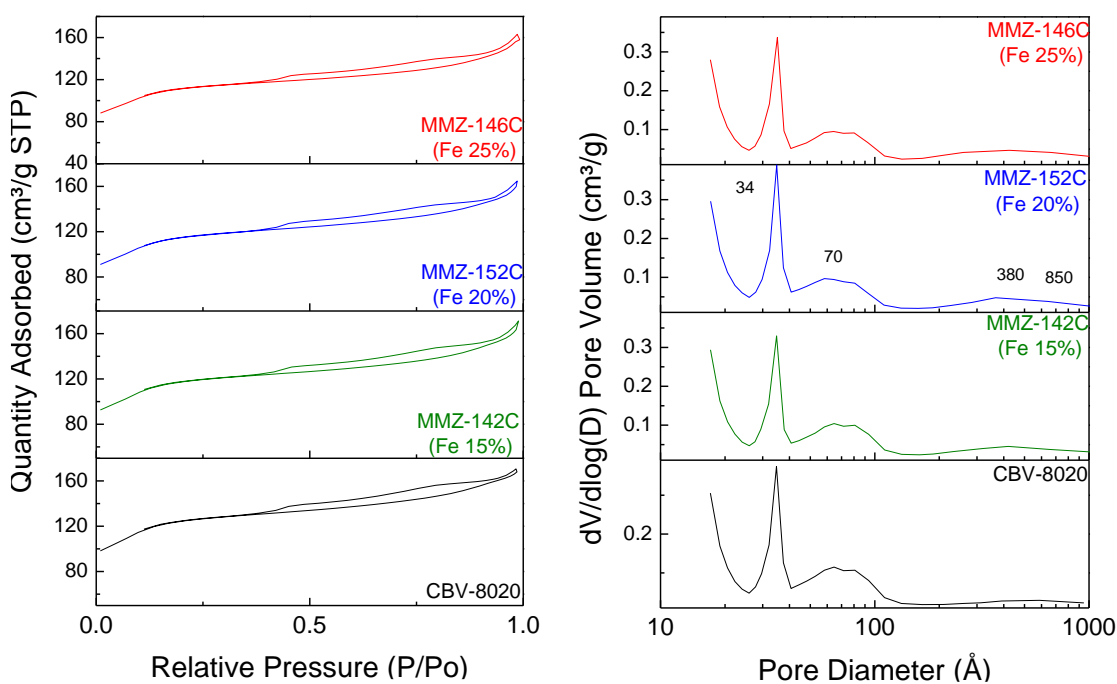


Figura 11. Isothermas de adsorción (A) y distribución de tamaño de poro (B) para zeolitas modificadas con Fe.

Tabla 7 Propiedades texturales para muestras modificadas con Fe.

	%Fe Teórico	%Fe Real	Área total (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Volumen total (cm ³ /g)	% de zeolita
CBV- 8020	0	0	586.2	423	0.1197	0.2498	100
MMZ- 143C	15	3.55	552.6	397	0.112	0.2389	72.4
MMZ- 147C	20	5.42	541.5	382	0.1069	0.2326	76.9
MMZ- 151C	25	5.99	523.3	384	0.1096	0.2273	67.4

CONCLUSIONES

Se estudió el efecto que ejerce la presencia de sales metálicas en el proceso de recristalización de la zeolita ZSM-5 y como afecta a las propiedades de esta.

Las zeolitas modificadas con níquel no presentaron cambios considerables en su estructura a las concentraciones de 15 y 20%, recristalizando en un 97%, resultado que se debe en ambos casos, al porcentaje de níquel menor al 1% que permaneció en la zeolita, sin embargo para la zeolita modificada con 25% de Ni (teórico), se observa una ligera disminución en la cristalinidad del sólido obtenido, así como una mayor cantidad de níquel recuperado (4.7%); en este sólido se aprecia una disminución en el área de microporo y una recristalización de la zeolita del 91.5%.

Los materiales sólidos tratados con cobre, presentaron un menor índice de recristalización, que tiende a disminuir hasta un 67% con el aumento del contenido de cobre agregado, el cual parece generar amorfización de la zeolita ZSM-5. Igualmente el cobre genera cambios en el área de microporo, una gran disminución de $423 \text{ m}^2/\text{g}$ para la zeolita original a $285 \text{ m}^2/\text{g}$ para el sólido obtenido del proceso DR con 25 % de Cu (teórico), así como un ligero aumento del pico localizado en 605 \AA , correspondiente a la generación de material macroporoso.

Finalmente las zeolitas recristalizadas con hierro muestran un índice de recristalización superior al 90%, en los 3 casos lo que sugiere que esta sal metálica no genera cambios considerables en la estructura de la zeolita con respecto a la zeolita original, sin embargo, se puede apreciar que a pesar de conservar su cristalinidad (de acuerdo al DRX) se genera un cambio en la distribución porosa, con la aparición de un pico localizado entre 170 y 1000 \AA correspondiente tanto a la presencia de mesoporos y a la mesoporosidad interpartícula, no así a la amorfización del sólido.

Se observa que las modificaciones texturales que se pueden lograr sobre el material original dependen de la naturaleza del ion metálico y de la concentración de este al momento de la recristalización.

Se debe continuar con el estudio de estos efectos sobre la estructura lo que permitirá el diseño de las propiedades de la zeolita ZSM-5 dependiendo de sus aplicaciones.

REFERENCIAS

Referencias.

- [1] LOZINSKA, Magdalena; WRITE, Paul
Structural Chemistry and Properties of Zeolites.
Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications
Madrid, Editorial Universitat Politècnica de València, 2011, pp. 3-31.
- [2] YOUSHEG, Tao; HIROFUMI, Kanoh; ABRAMS, Lloyd; KANEKO, Katsumi
Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications.
Japan, Chemical Reviews, pp. 896-910, 2006.
- [3] MARTÍNEZ, Cristina; PÉREZ, Joaquín
Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications.
Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, 2011.
- [4] FENGSHOU, Xiao; MENG, Xiangju; ZHU, Jie.
Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers.
China, Higher Education Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
- [5] GARCÍA, Pablo
Tesis de maestría: "modificación, desaluminación y evaluación de zeolitas tipo faujasita Y".
Ciudad de México, Universidad Metropolitana, 2004.
- [6] SAUX, Clara; RENZINI, María; BERCOFF, Paula; BERTORELLO, Héctor;
PIRELLA, Liliana
Synthesis, characterization and applications of co-zsm-5 zeolites.
AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA, pp. 21-31
Argentina, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación y Tecnología Química. 2012.
- [7] CHEN, Huiyong; WYDRA, James; ZHANG, xueyi; LEE; Pyung-Soo; FAN, Wei;
TSAPATSI, Michael.
Hydrothermal synthesis of zeolites with three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted structure.
University of Minnesota, USA.
Journal of the American Chemical Society, p. 12390–12393, 2011.
- [8] LINARES, Noemi; GARCÍA, Javier.
Introduction of Mesoporosity in Zeolites Using Nanoparticles as Hard Templates.
University of Alicante, Spain
NSTI-Nanotech, pp. 638-641, 2008.
- [9] JACOBSEN, Claus; MADSEN, Claus; HOUZVICKA, Jindrich; SCHMIDT, Iver;
CARLSSON, Anna.
Mesoporous Zeolite Single Crystals.
Denmark. Journal of the American Chemical Society, p. 7116, 2000.
- [10] BEYER., Hermann
Dealumination Techniques for Zeolites.

- Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, pp. 204-254, 2002.
- [11] GONZÁLEZ-CANDELA, María Dolores.
EvalORIZACIÓN CATALÍTICA DE GLICERINA PARA UNA OBTENCIÓN MÁS RESPETUOSA CON EL MEDIO AMBIENTE DE ADITIVOS PARA COMBUSTIBLES.
Tesis Doctoral Departamento de Química Física e Inorgánica Tarragona. Spain, universitat rovira i virgili, 2011.
- [12] MOKRZYCKI, Lukasz; SULIKOWSKI, Bodgan; OLEJNICZAK, Zbigniew.
Properties of Desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 Derivatives in Isomerization of α -Pinene.
Krakow, Poland Catalysis Letters, pp. 296-303, 2009.
- [13] GUZMÁN, María del Lourdes; ARMANDÁRIZ, Hector; PÉREZ, Patricia; HERNANDEZ F; IBARRA, S; SÁNCHEZ, Jaime; FRIPIAT, J.
Y zeolite depolymerization–recrystallization: Simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging.
Instituto Mexicano del petroleo
Ciudad de Mexico, Microporous and Mesoporous Materials, pp. 375-382, 2011.
- [14] PÉREZ ROMO, Patricia; ARMENDARIZ, Hector; SÁNCHEZ, Jaime; GUZMÁN, Maria del Lourdes; HERNÁNDEZ, F; FRIPIAT, J.
Crystallization of faujasite Y from seeds dispersed on mesoporous materials.
Instituto Mexicano del petroleo
Ciudad de Mexico, Microporous and Mesoporous Materials, p. 363–374, 2010.
- [15] ARMENDARIZ-HERRERA, Hector.
Efecto de la temperatura de despolimerización sobre las propiedades fisicoquímicas de la faujasita Y.
XXV Congreso iberoamericano de Catálisis , pp. 1-7, 2016.
- [16] CUBILLOS, Jairo.
Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials.
Universidad de Antioquia, Medellín Colombia 2005.
- [17] Xiaoming, Du; ERDONG, Wu

Porosity of microporous zeolite A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption,

Journal of Physics and Chemistry of Solids, pp. 1692-1699, 2007.

[18] LÓPEZ-HORACIO, Raul

Tesis para optar al Grado de Doctor en Física: Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.

San Luis: Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales, Departamento de Física , 2004.

[19] WOOLERY,G; KUEHL, Guenter ;TIMKEN, Hye Kyung; CHESTER, Arthur; Vartuli, James.

On the nature of framework Brönsted and Lewis acid sites in ZSM-5.

New Jersey, US. Zeolites Volume 19, Issue 4, October 1997, Pages 288-296.

