



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis de zeolita SAS empleando agentes orgánicos
directores de estructura nitrogenados y fosforados

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Madrid Sánchez, Samuel

Tutor/a: Mengual Cuquerella, Jesús

Cotutor/a externo: VALENCIA VALENCIA, SUSANA

Director/a Experimental: VALERO JIMENEZ, JOSE

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC

TRABAJO FINAL DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

**SÍNTESIS DE ZEOLITA SAS
EMPLEANDO AGENTES ORGÁNICOS
DIRECTORES DE ESTRUCTURA
NITROGENADOS Y FOSFORADOS**

Presentado por: **SAMUEL MADRID SANCHEZ**

Dirigido por: **SUSANA VALENCIA VALENCIA**

Tutor experimental: **JOSE VALERO JIMENEZ**

En Valencia, a Septiembre de 2022

RESUMEN

El trabajo se ha centrado en la síntesis de la zeolita de tamaño de poro pequeño SSZ-73 (estructura SAS) en composición puramente silíceo empleando como agentes directores de estructura (ADE) moléculas orgánicas que contengan cationes amonio y fosfonio. Para ello, se han seguido los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía que implican la preparación de los cationes orgánicos en forma de hidróxido y la síntesis de la zeolita empleando el hidróxido correspondiente como ADE. Los materiales obtenidos se han caracterizado empleando distintas técnicas, tales como difracción de rayos X en polvo, análisis elemental, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica, adsorción de N₂ y Ar, y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos, entre otras. Esta última técnica es especialmente relevante, ya que permite llevar a cabo estudios fundamentales acerca de la localización e interacciones entre las especies alojadas en el interior de las cavidades de la zeolita y la estructura de la misma.

ABSTRACT

This work is focused on the synthesis of the small pore size zeolite SSZ-73 (SAS structure) in a purely siliceous composition using organic molecules containing ammonium and phosphonium cations as structure directing agents (ADE). For this, the synthesis procedures described in the literature have been followed, which involve the preparation of the organic cations in the form of hydroxide and the synthesis of the zeolite using the corresponding hydroxide as ADE. The materials obtained have been characterized using different techniques, such as powder X-ray diffraction, elemental analysis, thermogravimetric analysis, electron microscopy, N₂ and Ar adsorption, and nuclear magnetic resonance (NMR) of solids, among others. This last technique is especially relevant, since it allows carrying out fundamental studies about the location and interactions between the species housed inside the zeolite cavities and its structure.

RESUM

El treball s'ha centrat en la síntesi de la zeolita de mida de porus petit SSZ-73 (estructura SAS) en composició purament silícia emprant com a agents directors d'estructura (ADE) molècules orgàniques que continguin cations amoni i fosfoni. Per fer-ho, s'han seguit els procediments de síntesi descrits a la bibliografia que impliquen la preparació dels cations orgànics en forma d'hidròxid i la síntesi de la zeolita emprant l'hidròxid corresponent com a ADE. Els materials obtinguts s'han caracteritzat emprant diferents tècniques, com ara difracció de raigs X en pols, anàlisi elemental, anàlisi termogravimètrica, microscòpia electrònica, adsorció de N₂ i Ar, i ressonància magnètica nuclear (RMN) de sòlids, entre d'altres. Aquesta darrera tècnica és especialment rellevant, ja que permet dur a terme estudis fonamentals sobre la localització i les interaccions entre les espècies allotjades a l'interior de les cavitats de la zeolita i l'estructura de la mateixa.

INDICE

1.	<i>INTRODUCCION</i>	- 11 -
1.1.	Química Sostenible.....	- 11 -
1.2.	Zeolitas	- 12 -
1.2.1.	Definición	- 12 -
1.2.2.	Composición y estructura	- 12 -
1.2.3.	Clasificación de las zeolitas.....	- 13 -
1.2.4.	Propiedades.....	- 15 -
1.2.5.	Aplicaciones	- 16 -
1.3.	Síntesis hidrotérmal de zeolitas	- 18 -
1.3.1.	Etapas de cristalización.....	- 19 -
1.3.2.	Agentes directores de estructura (ADE)	- 22 -
1.4.	Zeolita SSZ-73 (SAS).....	- 23 -
2.	<i>OBJETIVOS</i>	- 25 -
3.	<i>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</i>	- 27 -
3.1.	Síntesis de la zeolita SAS (usando catión amonio).....	- 27 -
	Preparación del ADE	- 27 -
	Síntesis zeolítica	- 28 -
3.2.	Síntesis de la zeolita SAS (usando catión fosfonio).....	- 29 -
	Preparación del ADE	- 29 -
	Síntesis zeolítica	- 30 -
3.3.	Tratamientos de calcinación	- 31 -
	Calcinación en aire	- 31 -
	Calcinación en corriente de hidrógeno	- 31 -
3.4.	Técnicas de caracterización	- 32 -
	Difracción de rayos X.....	- 32 -
	Análisis elemental.....	- 33 -
	Análisis químico	- 33 -
	Análisis termogravimétrico	- 34 -
	Adsorción de N ₂	- 34 -
	Resonancia Magnética Nuclear	- 35 -
	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	- 36 -
4.	<i>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i>	- 37 -
4.1.	Síntesis de la zeolita SAS empleando catión fosfonio	- 37 -
4.2.	Síntesis de zeolita SAS empleando catión amonio	- 45 -

4.3. Comparativa entre métodos	- 52 -
5. CONCLUSIONES	- 55 -
6. BIBLIOGRAFÍA	- 57 -

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Los 12 principios de la Química Sostenible	- 11 -
Figura 2. Red cristalina de tetraedros de Silicio y Aluminio	- 13 -
Figura 3. Unidades de construcción secundarias, SBU	- 13 -
Figura 4. Tamaños de canales de zeolitas y ejemplos	- 14 -
Figura 5. Zeolitas con canales independientes, conectados y con cajas, respectivamente.	- 14 -
Figura 6. Selectividad de forma en las zeolitas.....	- 17 -
Figura 7. Síntesis hidrotermal de las zeolitas	- 19 -
Figura 8. Esquema de cristalización de la zeolita	- 20 -
Figura 9. Cinética de cristalización de las zeolitas.....	- 21 -
Figura 10. Efecto template para síntesis de zeolita ZSM-18.....	- 23 -
Figura 11. Vista 100, 010 y 001, respectivamente, de la zeolita SAS.....	- 23 -
Figura 12. Cavity presente en la estructura SAS (d6r)	- 24 -
Figura 15. Reacción para sintetizar el ADE de la zeolita SAS con catión fosfonio	- 30 -
Figura 16. Rampa de calcinación en aire.....	- 31 -
Figura 17. Rampa de calcinación en Hidrógeno	- 32 -
Figura 18. Difractómetro CUBIX	- 33 -
Figura 19. Equipo de RMN de sólidos	- 35 -
Figura 20. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo	- 36 -
Figura 21. Espectros RMN de ^{13}C y ^1H del ADE empleando catión fosfonio.....	- 37 -
Figura 22. Comparación entre zeolita SAS patrón y experimental empleando catión fosfonio	- 38 -
Figura 23. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS empleando catión fosfonio.....	- 39 -
Figura 24. RMN de ^{13}C de la zeolita SAS con catión fosfonio.....	- 40 -
Figura 25. Espectro RMN de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión fosfonio	- 40 -
Figura 26. Espectros RMN de ^{31}P y ^{19}F , respectivamente, de la zeolita SAS con catión fosfonio	- 41 -
Figura 27. FESEM a 0.5, 1, 2.5 y 5 K de la zeolita SAS sintetizada a partir de ADE con catión fosfonio	- 42 -
Figura 28. Comparativa de zeolita SAS calcinada y sin calcinar	- 42 -
Figura 29. Comparativa de RMN de ^{31}P de la zeolita SAS calcinada y sin calcinar	- 43 -
Figura 30. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS después de calcinar	- 43 -
Figura 31. FESEM a 0.25, 1 y 2.5 K de la zeolita SAS tras calcinar.....	- 45 -
Figura 32. Espectros RMN de ^{13}C del ADE empleando catión amonio.....	- 45 -
Figura 33. Espectros RMN de ^1H del ADE empleando catión amonio.....	- 46 -
Figura 34. Comparación entre zeolita SAS patrón y experimental empleando catión amonio	- 46 -
Figura 35. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS empleando catión amonio.....	- 47 -
Figura 36. RMN de ^{13}C de la zeolita SAS con catión amonio.....	- 48 -
Figura 37. Espectro RMN de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión amonio	- 48 -
Figura 38. Espectro RMN de ^{19}F de la zeolita SAS con catión amonio.....	- 49 -
Figura 39. FESEM a 0.25, 0.5, 1 K de la zeolita SAS sintetizada a partir de ADE con catión amonio.....	- 50 -
Figura 40. Comparativa de zeolita SAS calcinada y sin calcinar	- 50 -
Figura 41. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS después de calcinar	- 51 -
Figura 42. FESEM A 5 K de estructura amorfa intercrecida con zeolita SAS.....	- 52 -
Figura 43. Espectro RMN comparativo de la zeolita SAS sintetizada a partir de fosfonio y amonio.....	- 52 -
Figura 44. Espectro RMN comparativo de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión amonio y fosfonio	- 53 -
Figura 45. Espectro RMN comparativo de ^{19}F de la zeolita SAS con catión amonio y fosfonio	- 53 -
Figura 46. Análisis termogravimétrico comparativo de la zeolita SAS con amina y fosfina	- 54 -

1. INTRODUCCION

1.1. Química Sostenible

La Química Sostenible¹ (también llamada química verde) fue ideada como un enfoque y una herramienta conceptual para la protección del medio ambiente ante la contaminación originada por la industria química. La química verde consiste en aplicar una fase de diseño y desarrollo a nuevas sustancias, productos o materiales, minimizando su potencial impacto en la salud y el medio ambiente y desarrollando alternativas que reduzcan los riesgos de dicho impacto.

Este modelo de desarrollo industrial sostenible fue planteado por Paul Anastas durante la década de 1990 mientras se encontraba trabajando en la *Environmental Protection Agency* (EPA). Su objetivo es la utilización de un grupo de principios que reducen o eliminan el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicaciones de productos químicos lo que, en muchos casos, implica el rediseño de los productos y procesos utilizados.

Los 12 principios de la química verde



Figura 1. Los 12 principios de la Química Sostenible

Con la ayuda de estos principios se buscó la sostenibilidad en la industria química, siendo estos de vital importancia. Estos tratan desde la prevención de los residuos producidos durante el proceso, hasta la minimización de accidentes químicos, pasando por la optimización atómica de los reactivos y/o productos, el diseño de productos más seguros en la industria, la disminución del consumo energético, la reducción de productos derivados o el uso de procesos catalíticos.

La catálisis², mencionada entre los 12 principios de la química verde, ha experimentado su auge en los últimos siglos dada su importancia. Los primeros descubrimientos se realizaron en la Edad Media con reacciones catalíticas para producir ácido sulfúrico, pero no fue hasta 1920 que aparece el primer libro sobre catálisis escrito por Paul Sabatier. Esto dio pie a descubrimientos tales como procesos de síntesis, hidrogenación de aceites, desintegración de petróleos para la obtención de productos más ligeros y procesos de hidrotratamiento, entre otros.

A su vez, junto a la catálisis, aparecieron las zeolitas, tema en el que nos centraremos a lo largo de todo el trabajo. Estas aparecieron para mejorar las reacciones químicas con su uso como catalizadores. En los siguientes apartados, desarrollaremos más este concepto.

1.2. Zeolitas

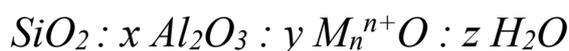
1.2.1. Definición

El término zeolita³ fue acuñado originalmente en 1756 por el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, quien observó que al calentar rápidamente estilbita, se producían grandes cantidades de vapor de agua que había sido adsorbida previamente por el material. En base a esto, llamó zeolita al material donde zeo- significa “hervir” y -lita (lithos) “piedra”.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Actualmente se conocen 255 estructuras^{4,5} entre las de origen natural y sintético.

1.2.2. Composición y estructura

La estructura de las zeolitas consiste en redes de tetraedros de Si y Al que comparten oxígenos de sus vértices formando así cavidades que reciben el nombre de canales. Estos canales difieren en sus dimensiones moleculares provocando la selectividad en estos materiales. La composición de una zeolita se puede representar por la siguiente fórmula empírica:



donde:

- M^{n+} es un catión alcalino, como Na^+ , Ca^{2+} , de carga compensatoria a la carga negativa producida por la incorporación de la alúmina en la red.
- x , representa la relación existente entre SiO_2/Al_2O_3 , que debe ser mayor a 2 por la regla de Löwenstein.

La regla de Löwenstein⁶ postula que cuando dos tetraedros se encuentren unidos por un puente de oxígeno, solo uno de los centros será un aluminio, ya que, si ambos lo fueran, el oxígeno tendría que soportar dos cargas negativas, resultando esto imposible.

En la siguiente figura podemos observar una representación de la red cristalina habitual formada por tetraedros de Si y Al alternados. En este ejemplo, podemos ver como el Na^+ se ha introducido para compensar el defecto de carga generado por el Al.

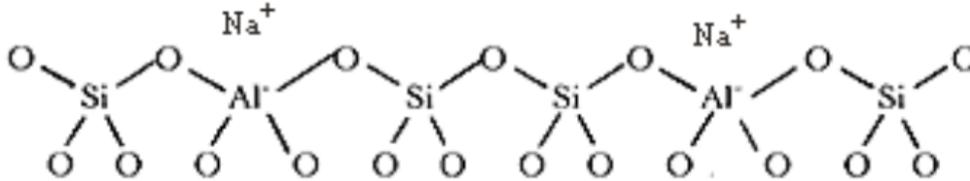


Figura 2. Red cristalina de tetraedros de Silicio y Aluminio

1.2.3. Clasificación de las zeolitas

Anteriormente, la forma de clasificar las zeolitas era según su forma o aspecto, pero en la actualidad tenemos diferentes formas de clasificarlas.

La Asociación Internacional de Zeolitas⁵, conocida como IZA, se encarga de recopilar los datos de las zeolitas existentes, así como de incorporar los nuevos descubrimientos que se van produciendo. Cada estructura zeolita tiene asignado un código de tres letras que la identifica y que se propone cuando se lleva a cabo la resolución de la estructura y es aceptada por la IZA. Por lo tanto, una única zeolita puede ser conocida de diferente forma en función del proceso de cada grupo; por ejemplo la MWW que se conoce también como MCM-22, ITQ-1, SSZ-25, entre otros.

Asimismo, podemos establecer otro tipo de clasificación de acuerdo a otros parámetros. Uno de ellos es por agrupaciones mínimas de tetraedros llamadas unidades de construcción secundarias (SBU, *Secondary Buildings Units*)⁴. Con dichas unidades se puede establecer un orden desde estructuras mas simples hasta estructuras mas complejas como se puede observar en la siguiente figura:

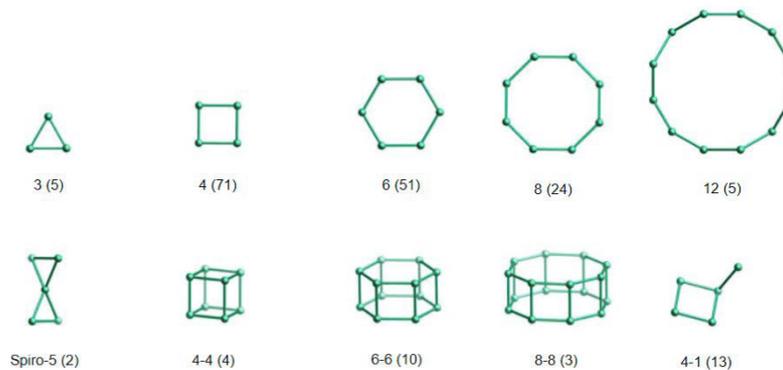


Figura 3. Unidades de construcción secundarias, SBU

Estas agrupaciones forman los canales típicos de las zeolitas y gracias a estos se puede establecer la segunda clasificación que resulta ser la más empleada en función del tamaño de poro. El diámetro del poro se describe como el número de tetraedros que conforman el acceso. Se diferencian:

- Poro pequeño: diámetro formado por anillos de 8 tetraedros
- Poro mediano: diámetro formado por anillos de 10 tetraedros
- Poro grande: diámetro formado por anillos de 12 tetraedros.
- Poro ultragrande: diámetro formado por anillos de más de 12 tetraedros

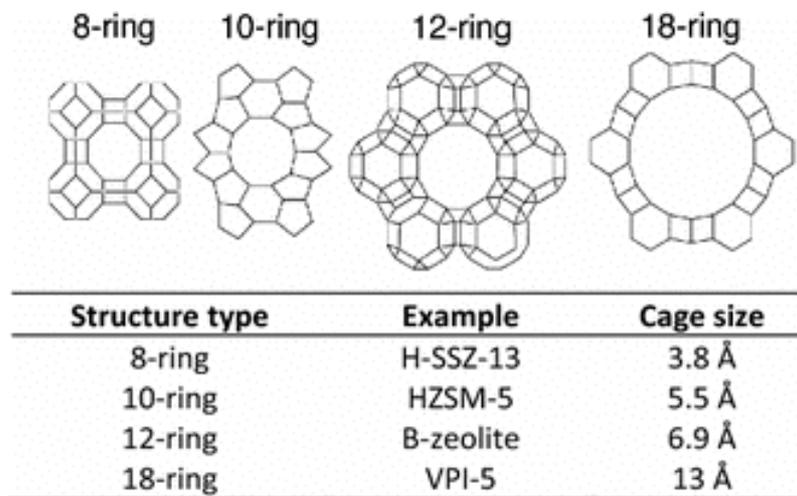


Figura 4. Tamaños de canales de zeolitas y ejemplos

De otro modo, dependiendo de la direccionalidad de los canales podemos encontrar zeolitas monodireccionales, bidireccionales y tridireccionales y, dependiendo de su disposición, canales independientes, conectados o con cajas.

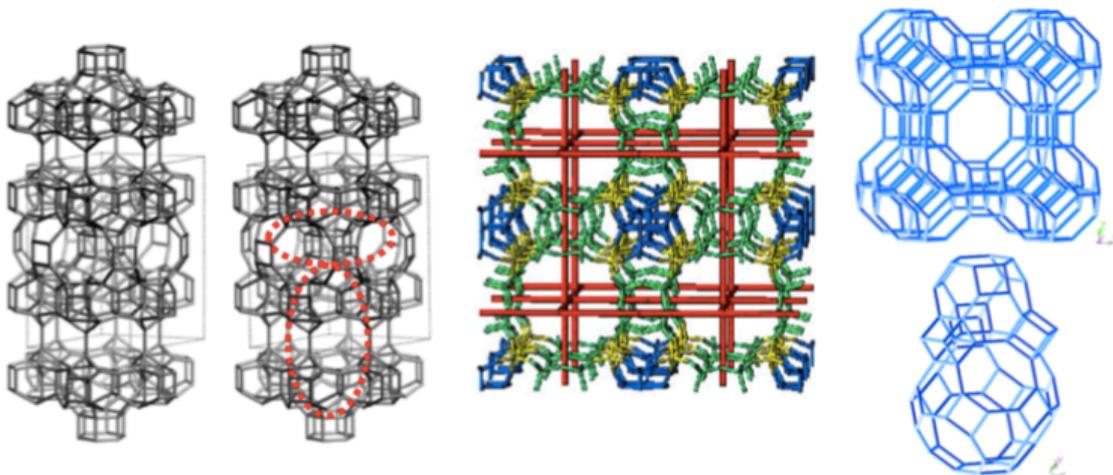


Figura 5. Zeolitas con canales independientes, conectados y con cajas, respectivamente.

1.2.4. Propiedades

Las principales propiedades que podemos considerar en relación a las zeolitas dependen de su forma, tamaño de poro y selectividad. De este modo, sus propiedades más relevantes son: adsorción, propiedades ácidas e intercambio iónico.

a) Adsorción

Las zeolitas están formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Esta estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño: si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Por lo tanto, las zeolitas presentan propiedades de tamiz molecular, permitiendo usarlas de forma selectiva en procesos de separación o de purificación de gases.

b) Propiedades ácidas

Debido a la sustitución de un átomo de Si por uno con menor carga como el Al, se produce un defecto de carga negativa que se neutraliza con cationes que se sitúan fuera de la red cristalina. Las zeolitas, dependiendo de la naturaleza del catión añadido, presentarán propiedades ácidas o básicas. Los centros básicos se generan cuando el catión de compensación es alcalino; y cuando se trata de un protón pueden dar lugar a la formación de centros ácidos. El carácter ácido en la zeolita resulta ser directamente proporcional al contenido de aluminio en la misma, esto es, aumentando los centros ácidos, aumentará la acidez total. De otra manera, disminuyendo la proporción de aluminios podemos aumentar la fortaleza ácida. Gracias a la presencia de estos centros ácidos o básicos, la zeolita podrá presentar numerosas ventajas a la hora de usarla como catalizador en algunos procesos de química fina o en industrias petroquímicas.

c) Intercambio iónico

El intercambio iónico se considera una propiedad intrínseca de estos materiales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos Al^{3+} , lo que produce carga negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza microporosa.

El comportamiento de intercambio iónico determina una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes, como es: la naturaleza de los cationes, la temperatura, la concentración de los cationes en solución, el solvente elegido (agua, solvente orgánico...) y densidad de la carga de red.

La capacidad de intercambio iónico⁷ está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química, observándose que una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta condición indica que tendremos mayor número de centros de Al y que, por lo tanto, mayor será el defecto de carga dentro de la red cristalina que se compensa con los cationes.

1.2.5. Aplicaciones

Dada la gran demanda que han sufrido las zeolitas en la última década sus aplicaciones se han extendido para un gran número de sectores, siendo el más importante el sector industrial dedicado a los procesos químicos. Entre sus aplicaciones más destacadas está su papel como adsorbentes, en intercambio iónico y en procesos catalíticos.

a) Adsorbentes

Su aplicación como adsorbentes es muy amplia dada la gran variedad y versatilidad que encontramos. Uno de ellos es la separación de gases en la que, gracias a su estructura porosa, se usan como “tamiz molecular” permitiendo la entrada por su diámetro de poro solo a aquellas moléculas cuyo tamaño y forma lo permita. Esta propiedad confiere mucha selectividad, en especial de forma, a las zeolitas, permitiendo discriminar entre moléculas. Otro mecanismo de separación es el control difusional, según el cual podemos separar un adsorbato de otro de acuerdo a su capacidad para difundir por dentro del poro de la zeolita. El último mecanismo de separación sería el control termodinámico⁸, donde debido a una diferencia de fuerzas de adsorción, uno se adsorbe más fuertemente que el otro, quedando retenido y de esta manera facilitando la separación.

b) Intercambiadores iónicos

Otra aplicación característica de estos materiales es el intercambio iónico. En el interior de las zeolitas encontramos cationes dentro de los poros unidos débilmente y preparados para intercambiarse por otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su uso como ablandador de agua o para detergentes y jabones. Actualmente su mayor volumen de uso es en la formulación de detergentes donde se reemplazan fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de Na^+ en la zeolita por Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua⁹.

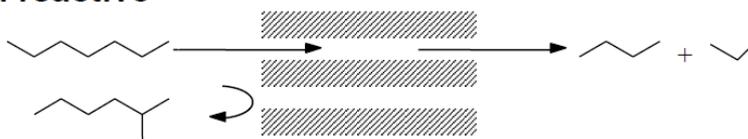
c) Catalizadores

Sin duda, la aplicación más conocida de las zeolitas es su uso como catalizadores en numerosos procesos químicos. Los procesos más importantes a destacar son: craqueo, isomerización y en la síntesis de hidrocarburos. Además, estos materiales pueden promover multitud de reacciones ácido-base, reacciones metálicas e incluso utilizarse como soporte para metales activos.

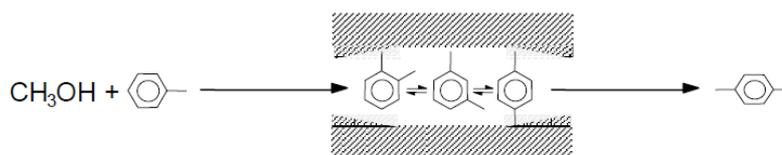
Una cualidad a destacar es su selectividad de forma¹⁰. Diferenciamos tres tipos de selectividades: al reactivo, donde uno de los reactivos no pasa por el diámetro de poro y por lo tanto separa ambos compuestos; al producto, donde los reactivos entran por el poro de la zeolita, reaccionan, pero solo uno de los productos puede salir de su interior; y en el estado de transición, donde es selectiva solo a uno de los estados de transición, impidiendo la salida de algunos isómeros del reactivo.

Su aplicación industrial se inició en el refinamiento del petróleo, la producción de gasóleos e industria petroquímica¹¹. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas. Su uso se debe principalmente a su estabilidad en condiciones extremas tanto de presión y temperatura como de humedad. También cabe mencionar su capacidad de regeneración lo que permite repetir los procesos durante muchos ciclos, haciendo los experimentos reproducibles.

Selectividad al reactivo



Selectividad al producto



Selectividad en el estado de transición

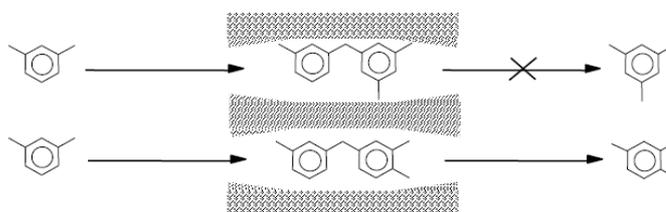


Figura 6. Selectividad de forma en las zeolitas

d) Otras aplicaciones

Aparte de todas las aplicaciones mencionadas, el uso de las zeolitas está aumentando para tareas más cotidianas como puede ser en el área de la acuicultura filtrando grandes concentraciones de amonio de incubadoras de pescado o el área de la agricultura y ganadería controlando el olor y el ambiente de animales confinados y como aditivos para la alimentación de ganados. También se puede mencionar sus usos domésticos para controlar olores de animales de compañía o para absorción de líquidos y/o gases. Por ejemplo, en Estados Unidos, utilizan este material rutinariamente en filtros de aire para absorber cierto tipo de gases y reducir problemas alérgicos¹².

1.3. Síntesis hidrotermal de zeolitas

La síntesis hidrotermal de zeolitas implica algunos pasos elementales mediante los cuales una mezcla de especies de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua se convierten a través de una solución alcalina sobresaturada en un aluminosilicato cristalino microporoso. Las moléculas orgánicas neutras o catiónicas actúan como agentes directores de estructura (ADE).

El esquema a seguir es el siguiente¹³:

1. Se mezclan los reactivos que formarán la estructura zeolítica (Si, Al...) con una fuente de cationes en solución básica. Esta parte conformará la fase amorfa primaria del gel de síntesis.
2. Una vez el gel es homogeneizado mediante agitación mecánica, se calienta a temperaturas comprendidas entre los 100-200 °C en el interior de pequeños reactores, conocidos como autoclaves, que mantendrán la presión autógena del sistema.
3. Trascurrido el tiempo estimado, se obtendrá la fase amorfa secundaria. Esta fase se caracteriza, aunque no sea cristalina, por mostrar un orden a corto alcance. La transformación está ligada al proceso de nucleación siguiente.
4. A continuación, tiene lugar el período de inducción donde se comienzan a formar los núcleos de los cristales de la zeolita.
5. Por último, se produce el crecimiento de los núcleos que formarán los cristales de la zeolita. Antes de someter estos cristales a caracterización se deben separar de la disolución mediante filtración, lavado y secado.

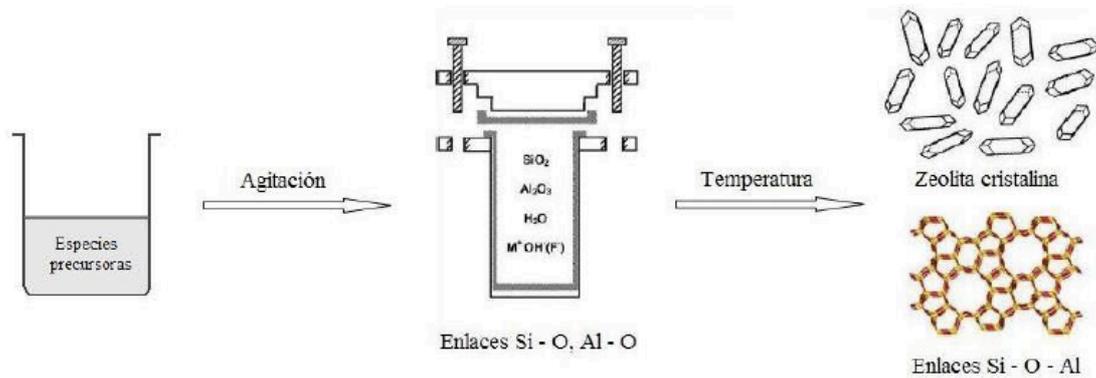


Figura 7. Síntesis hidrotérmica de las zeolitas

1.3.1. Etapas de cristalización

Las etapas de cristalización siguen una curva sigmoidea, diferenciándose cuatro etapas:

- ETAPA DE INDUCCIÓN

En esta etapa se forman oligómeros de silicato o aluminosilicato gracias al reordenamiento de especies de Si o Al gracias a una serie de ajustes químicos que son compensados debido a la adición de cationes. Esta etapa es fundamental puesto que los oligómeros formarán en pasos posteriores los núcleos que condicionarán el resto de fases.

- ETAPA DE NUCLEACIÓN

En esta etapa se forman los precursores cristalinos mayormente conocidos como núcleos los cuales necesitan un tamaño crítico que los vuelva estables para que puedan seguir aumentando su tamaño y formar la estructura cristalina característica de las zeolitas. Existen dos tipos de nucleación¹⁶:

Primaria (Espontánea y se da solo en condiciones de sobresaturación)

Esta nucleación se da en el seno de un medio líquido y puede ser: homogénea (la formación del cristal ocurre por variaciones de tipo estadístico en la concentración de los precursores) o heterogénea (la formación de una nueva fase se produce gracias a la presencia de una superficie sólida ajena al medio que inicia la propia nucleación).

Secundaria (Reacción prolongada en el tiempo en condiciones de saturación inferiores)

Esta nucleación se produce gracias a la presencia en el medio de cristales primarios que inducen la formación de los núcleos. Puede ser de distintos tipos:

a) Germinación inicial: se introducen cristales del material que interesa cristalizar.

b) Germinación dendrítica: se predispone el crecimiento de los cristales en ciertas direcciones gracias a altos niveles de sobresaturación.

c) Germinación por atrición: los núcleos son generados gracias a la colisión entre cristales.

Los precursores cristalinos (núcleos) formados durante esta etapa son indistinguibles por medio de técnicas de difracción.

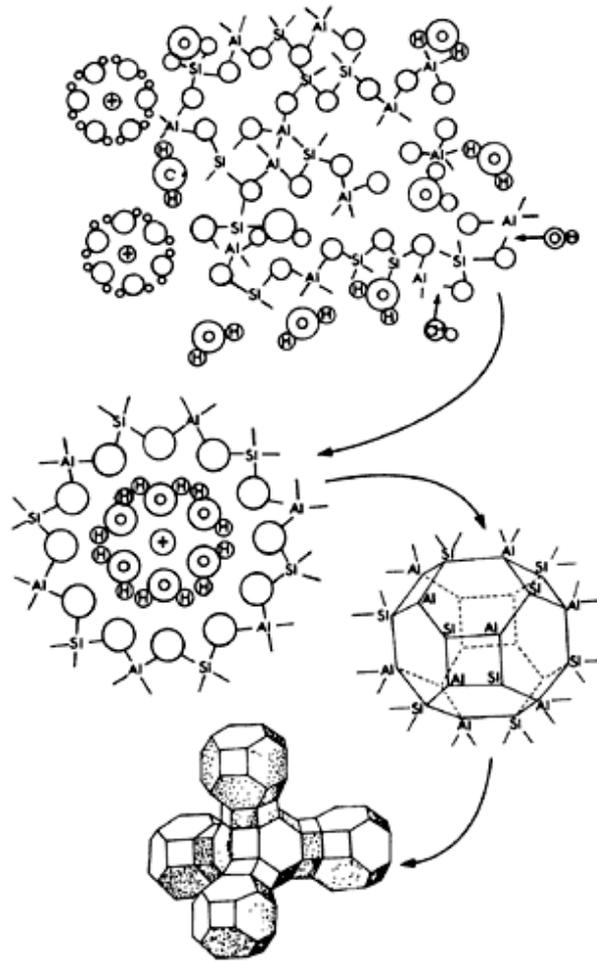


Figura 8. Esquema de cristalización de la zeolita

- ETAPA DE CRECIMIENTO CRISTALINO

En esta etapa los núcleos actúan como puntos de convergencia a los cuales se unen los precursores (especies presentes en la disolución), provocando un crecimiento del núcleo y una reducción en la sobresaturación de las especies de la disolución¹⁴. Lo cual a su vez produce una reducción en la velocidad de crecimiento. Esta etapa se entiende de mejor manera gracias a la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = KS$$

donde:

- V es el volumen del cristal.
- t es el tiempo.
- K es función de la velocidad de reacción.
- S es el área de cristal expuesta a los reactivos.

Al final de esta etapa se obtienen cristales de zeolita de tamaños submicro y micrométrico identificables mediante técnicas de difracción.

- **ETAPA DE TERMINACIÓN/AGOTAMIENTO CRISTALINO**

En esta etapa se produce el agotamiento de uno o varios de los reactivos necesarios para la síntesis de las zeolitas provocando una reducción en la velocidad de crecimiento de los cristales. Es importante añadir que, si la zeolita no es separada del medio de reacción, ésta puede continuar hacia la formación de fases más estables atendiendo al principio de Ostwald¹⁵, según el cual primero se formará la zeolita termodinámicamente más inestable y con el tiempo ésta se transformará en una fase más estable, normalmente más densa.

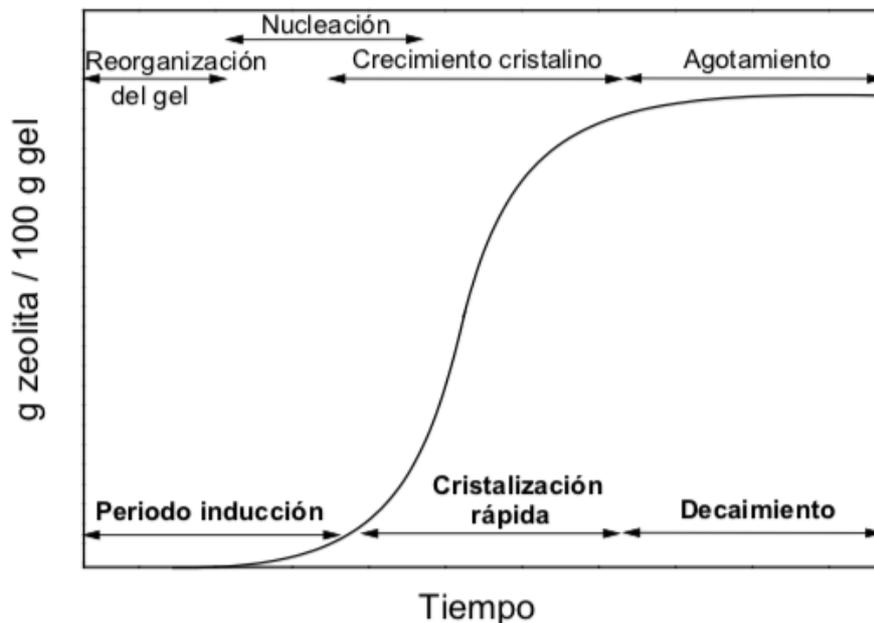


Figura 9. Cinética de cristalización de las zeolitas

1.3.2. Agentes directores de estructura (ADE)

A la hora de realizar la síntesis de una zeolita, un elemento fundamental es el agente director de estructura. Este ha sido uno de los factores desencadenantes a la hora de obtener un mayor número de estructuras en las últimas décadas. El agente director de estructura suele ser un catión orgánico o inorgánico que influye en las características de las zeolitas: diámetro de poro, dimensionalidad de canales, hidrofobicidad,¹⁶ etc.

Este trabajo se centrará en el efecto de los amonios cuaternarios, y últimamente también fosfonios, como agentes directores de estructura. Esto se debe a la estabilidad que le confieren estas especies a las zeolitas, motivo por el cual han dado lugar a nuevas estructuras en las últimas décadas.

La hidrofobicidad es una propiedad a tener en cuenta ya que el ADE debe ser soluble en el disolvente, pero no en exceso ya que en ese caso interaccionaría con él, dificultando su incorporación dentro de la zeolita. Esta propiedad se mide atendiendo a la relación carbono nitrógeno (C/N) en los ADEs en forma de amonio o bien carbono fósforo (C/P) en los ADEs en forma de fosfonio.

Encontramos diferentes efectos en función del ADE que se utilice:

- **Estabilización por llenado de poro.** Esta estabilización ocurre debido a las fuerzas electrostáticas y de Van Der Waals entre el ADE y la estructura cristalina de red. Este efecto ocurre con todos los ADE dando lugar a numerosas estructuras. Estos cationes tienden a disponerse en los poros, próximos a cargas negativas de red, minimizando la energía en la zeolita.
- **Efecto director de estructura.** Estos ADE se diferencian por su especificidad y que, al contrario de los mencionados en el apartado anterior, dan lugar a un menor número de estructuras zeolíticas. Se han identificado una serie de factores que favorecen este efecto, como que la estructura sea rígida y voluminosa o que la relación C/N sea de entre 11 y 15.
- **Efecto template.** Este efecto se relaciona a la forma y tamaño del ADE con una estructura zeolítica concreta, cristalizando una única fase. Un ADE característico de este efecto es el catión triamonio cuaternario empleado para la síntesis de la zeolita ZSM-18¹⁷. Está probado que este efecto es eficaz cuando se emplea una molécula de tamaño y rigidez considerable.

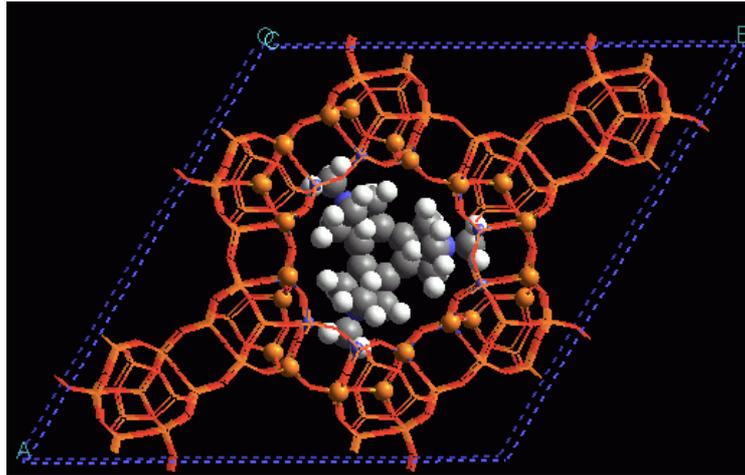


Figura 10. Efecto template para síntesis de zeolita ZSM-18

1.4. Zeolita SSZ-73 (SAS)

El metalaluminofosfato SSZ-73 (SAS) fue preparado por primera vez por Wright et al. utilizando el tetrametilciclám azamacrocyle (tmtact) como ADE en presencia de magnesio. Los parámetros¹⁸ de celda característicos de esta estructura son $a=b=14,3490 \text{ \AA}$, $c=10,3980 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90,0^\circ$. El volumen de la celda unidad de esta zeolita es 2140.9 \AA^3 y su densidad de red $14.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

La proyección de la estructura vista desde todas las direcciones:

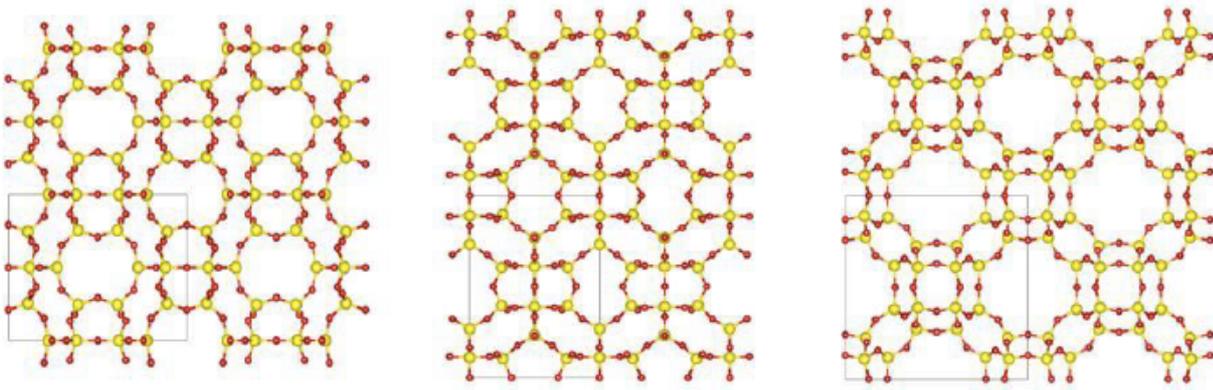
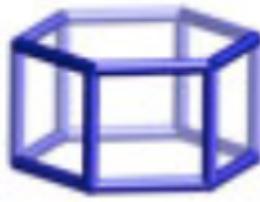


Figura 11. Vista 100, 010 y 001, respectivamente, de la zeolita SAS

siendo la SBU¹⁸ de la misma, la siguiente unidad:



d6r (t-hpr)

Figura 12. Cavidad presente en la estructura SAS (d6r)

Dicha zeolita¹⁸ contiene un sistema de canales unidimensionales que consta de anillos de 8 miembros. Este sistema está compuesto por cavidades que están unidas a través de anillos comunes de 8 miembros.

En las últimas décadas se han descubierto gran cantidad de zeolitas gracias a la síntesis en medio fluoruro. La adición del anión fluoruro se produce cuando se añade ácido fluorhídrico al gel de síntesis con la intención de solubilizar este compuesto al sólido amorfo. Gracias a esto, se facilita la formación de complejos fluorados con los que se consigue que la zeolita presente mayor grado de hidrofobicidad y mayor tamaño de cristal que al observado en condiciones alcalinas; además también presentará mayor cristalinidad y mayor estabilidad térmica debido al menor número de defectos¹⁹. Este tipo de síntesis ha sido la utilizada durante todo el desarrollo del trabajo.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la síntesis de la zeolita de tamaño de poro pequeño SSZ-73 (estructura SAS) en composición puramente silícea empleando como agentes directores de estructura (ADE) moléculas orgánicas de distinta naturaleza, en concreto, un catión amonio y un catión fosfonio. Se pretende llevar a cabo la síntesis y caracterización de los materiales zeolíticos obtenidos y realizar una comparación de sus propiedades.

Para ello, se prepararán en primer lugar los cationes orgánicos que se van a emplear como ADE y, a continuación, se realizarán los experimentos de síntesis de zeolitas empleando las moléculas preparadas en forma de sal de haluro e intercambiadas a su forma hidróxido.

Los materiales obtenidos se caracterizarán empleando distintas técnicas, tales como difracción de rayos X, análisis elemental y termogravimétrico, microscopía electrónica, adsorción de N₂ y resonancia magnética nuclear de sólidos, con el fin de comparar las propiedades de ambos materiales y seleccionar cuál es el mejor procedimiento de síntesis de esta zeolita para potenciales usos posteriores buscando que estos sean más sostenibles.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de la zeolita SAS (usando catión amonio)

Preparación del ADE

El primer paso de la síntesis es la obtención del agente director de estructura (ADE) ya que este no es comercial y por lo tanto hay que sintetizarlo experimentalmente en el laboratorio. A continuación, se detallan los pasos para su obtención y en la figura 13 se resume todo el procedimiento²⁰.

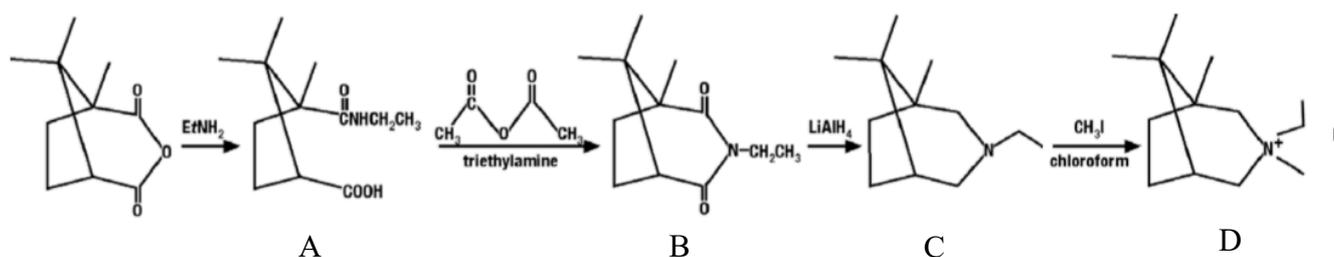


Figura 13. Pasos de reacción para sintetizar el ADE de la zeolita SAS con catión amonio

En primer lugar, se prepara una solución con 25,8 g de anhídrido alcanfórico al que se añaden 400 ml de metilamina. Después se añade 4-dimetilaminopiridina, con precaución ya que es un compuesto tóxico. Se deja en agitación con reflujo toda la noche. Al día siguiente, y una vez se enfría a temperatura ambiente se rotavapora para eliminar el exceso de amina y ajustar el pH por debajo de 2 con la adición de HCl, obteniéndose una suspensión viscosa. Se usa acetonitrilo para disolver la suspensión formada. A continuación, se extrae la fracción de agua, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se rotavapora para dar un producto sólido blanquecino (A).

Dicho producto (A) se mezcla con trietilamina y acetona. Posteriormente se añade gota a gota anhídrido acético, y se pone a reflujo la solución durante 3 días. Trascurridos estos 3 días, se enfría a temperatura ambiente y se rotavapora para eliminar la acetona. Seguidamente se añade agua desionizada y se reajusta el pH a 2.

La solución se extrae tres veces con acetonitrilo y se lava con NaOH 1N, se seca con sulfato de magnesio anhidro y se rotavapora. En el siguiente paso, se coloca el producto (B) en un matraz con agitador, un condensador de reflujo, una entrada/salida de gas nitrógeno y un embudo de adición.



Figura 14. Montaje con rotavapor y entrada de Nitrógeno

Se pone el matraz sobre un baño de hielo y se adiciona hidruro de litio y aluminio y THF y la reacción se deja a reflujo toda la noche. Al día siguiente, se añade NaOH lentamente y se eliminan los sólidos por filtración. Se vuelve a secar la solución con sulfuro de magnesio anhidro y se rotavapora para obtener la amina (C).

En el último paso de la síntesis, se disuelve la amina (C) en cloroformo y se añade yodometano gota a gota al matraz con la solución. Después, se añade bicarbonato de potasio y se calienta a reflujo durante 2 días. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se elimina el bicarbonato mediante filtración a vacío. Dicha solución se rotavapora para dar el amonio cuaternario bruto (D). Se purifica el sólido final por recristalización en acetona caliente y una mínima cantidad de metanol.

Para terminar la síntesis, se realiza un intercambio aniónico entre el ion yoduro del ADE y el hidróxido de la resina utilizada, en este caso la Amberlita. En una columna de intercambio, se lava la resina varias veces para quitar las posibles impurezas que pueda tener. Una vez asegurada la pureza de la resina se hace pasar varias veces el ADE disuelto en H₂O por la columna hasta que el intercambio se haya producido. Después de esto, se valora la disolución tres veces con HCl 0,1 N y fenolftaleína como indicador para conocer la concentración final de la disolución y el rendimiento del intercambio.

Síntesis zeolítica

En un vaso de polipropileno, se añade tetraetil ortosilicato (TEOS) y de la disolución del ADE sintetizado. Se agita la disolución con una paleta acoplada a un motor, hasta que la hidrólisis del TEOS se haya completado, y se alcance la siguiente composición molar:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$	$\text{SiO}_2 : 0,5 \text{ R-OH} : 0,5 \text{ HF} : 3-3,5 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{R-OH}/\text{SiO}_2 = 0,5$	
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3 - 3,5$	
$\text{HF}/\text{OH} = 1$	

Una vez obtenida la composición molar requerida, se añade con precaución HF al 48%. Posteriormente, después de homogeneizar, se reparte el gel obtenido en los teflones y estos se introducen en autoclaves, los cuales nos permitirán trabajar a altas presiones y temperaturas, condiciones óptimas para la obtención de zeolitas. Se utilizan estufas rotativas a temperaturas de 150 °C durante periodos de tiempo que van desde los 3 hasta los 20 días.

Trascurrido el tiempo estipulado para la síntesis, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar, y se mide el pH del material, esperando un pH cercano a neutro, característico de las zeolitas sintetizadas en medio fluoruro. A continuación, se filtra con un embudo Büchner lavando el material con agua destilada, reteniendo el material en un filtro.

Seguidamente, se introduce la zeolita en un estufa estática a 100 °C para secarla totalmente. Para finalizar, se procede a la caracterización de la misma sometiénola a los ensayos pertinentes.

3.2. Síntesis de la zeolita SAS (usando catión fosfonio)

Preparación del ADE

El primer paso de la síntesis es la obtención del agente director de estructura (ADE), ya que este no es comercial y por lo tanto hay que sintetizarlo experimentalmente en el laboratorio. A continuación, se detallan los pasos para su obtención²¹.

La reacción se lleva a cabo en un matraz de 500 mL y 2 bocas. Una vez colocado se introduce tri-tertbutilfosfina en 200 mL de acetonitrilo; entonces, se añade gota a gota y, con el matraz en baño de hielo, yodometano diluido en acetonitrilo. Finalizada la adición se retira el baño de hielo y se deja un día en agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se lava con abundante acetonitrilo y éter dietílico. El producto final se seca a vacío durante 4 horas.

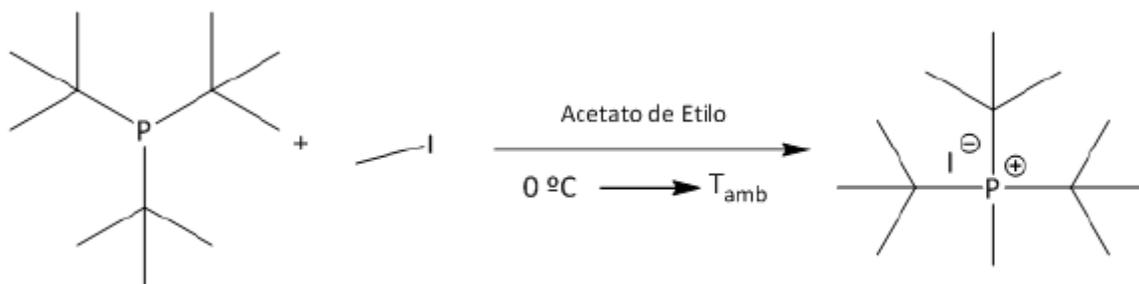


Figura 13. Reacción para sintetizar el ADE de la zeolita SAS con catión fosfonio

Para terminar la síntesis, se realiza un intercambio aniónico entre el ion yoduro del ADE y el hidróxido de la resina utilizada, en este caso la Amberlita. En una columna de intercambio, se lava la resina varias veces para quitar las posibles impurezas que pueda tener. Una vez asegurada la pureza de la resina se hace pasar varias veces el ADE disuelto en H₂O por la columna hasta que el intercambio se haya producido. Después de esto, se valora la disolución tres veces con HCl 0,1 N y fenolftaleína como indicador para conocer la concentración final de la disolución y el rendimiento del intercambio.

Síntesis zeolítica

En un vaso de polipropileno, se añade tetraetil ortosilicato (TEOS) y la disolución del hidróxido del ADE sintetizado (R-OH). Se agita la disolución con una paleta acoplada a un motor, hasta que la hidrólisis del TEOS se haya completado, y se alcance la siguiente composición molar:

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = ∞	SiO ₂ : 0,5 R-OH : 0,5 HF : 10 H ₂ O
R-OH/SiO ₂ = 0,5	
H ₂ O/SiO ₂ = 10	
HF/OH = 1	

Una vez obtenida la composición molar requerida, se añade con precaución HF al 48%. Posteriormente, después de homogeneizar, se añade el gel obtenido a los teflones y estos se introducen en autoclaves, en estufas con rotación a temperaturas de 150 °C durante periodos de tiempo que van desde los 3 hasta los 20 días.

Trascurrido el tiempo estipulado para la síntesis, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar, y se mide el pH del material, esperando un pH cercano a neutro. A continuación, se filtra con un embudo Büchner lavando el material con agua destilada, reteniendo el material en un filtro. Seguidamente, se introduce la zeolita en un estufa estática a 100 °C para secarla totalmente. Para finalizar, se procede a la caracterización de la misma sometiéndola a los ensayos pertinentes.

3.3. Tratamientos de calcinación

Calcinación en aire

Una vez obtenido el producto, éste se calcina en una mufla empleando un crisol de alúmina a 750°C, de forma que se descompone el ADE ocluido dentro del poro. Este tratamiento es necesario para liberar la porosidad y conocer parámetros como la superficie específica o el volumen de microporo. El programa de calentamiento empleado es el que sigue.

La rampa consta de 3 etapas: en la primera, se aumenta la temperatura a un ritmo de 2°C/min durante 2 horas hasta llegar a los 250 °C y se mantiene la temperatura durante las dos horas siguientes; en la segunda, se aumenta la temperatura a un ritmo de 1 °C/min hasta llegar a los 510 °C durante 3 horas y estabilizar las dos horas siguientes; y la tercera, donde se llega a la temperatura final de 750 °C, aumentando a un ritmo de 1 °C/min y estabilizar las tres horas siguientes.

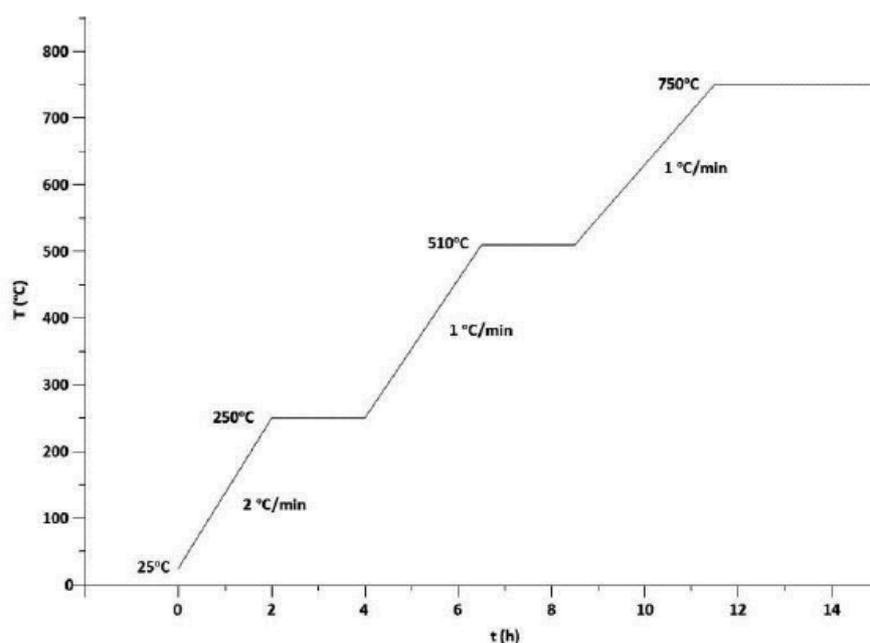


Figura 14. Rampa de calcinación en aire

Calcinación en corriente de hidrógeno

Las zeolitas sintetizados con el ADE que contiene P fueron tratadas a altas temperaturas en presencia de H₂ para llevar a cabo la descomposición del ADE, junto a la eliminación parcial del P. Para ello se usa un reactor de cuarzo al que se le hizo pasar una corriente de H₂ diluido en N₂, aumentando 1 °C/min hasta llegar a los 600 °C durante toda la noche.

Gracias a la atmósfera reductora que se obtiene con el H₂ se consigue eliminar el agente director de estructura. A su vez el tratamiento produce la descomposición del ADE por hidrogenólisis a altas temperaturas. El color final de la zeolita después del tratamiento fue negro.

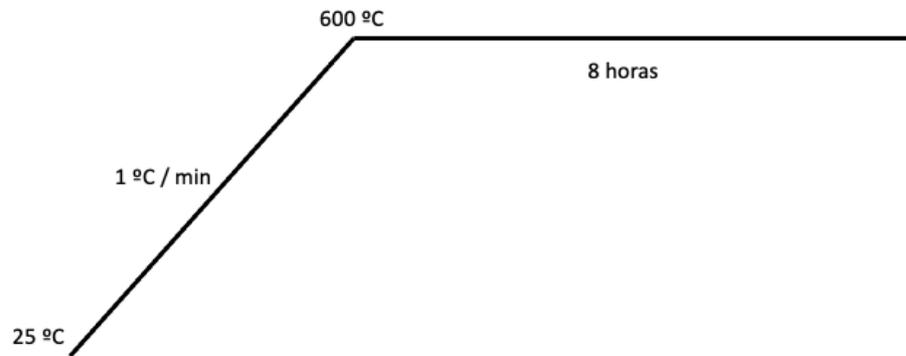


Figura 15. Rampa de calcinación en Hidrógeno

3.4. Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X

Con esta técnica podemos conocer la cristalinidad y la estructura de un sólido. El fundamento de dicha técnica se basa en la dispersión elástica de los fotones de un haz de rayos incidente que se produce por los átomos encontrados en los planos reticulados del cristal. De esta manera, se cumple la ley de Bragg²²:

$$\lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos incidente, d es la distancia entre los planos cristalinos con índices de Miller (hkl) y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos sobre la muestra.

Para la obtención de los difractogramas se utilizó el difractómetro CUBIX PRO PANalytical, equipado con un detector PANalytical X'Celerator, usando muestras sólidas en polvo. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, I₂/I₁ = 0.5), con voltaje de 45 kV e intensidad de 40 mA. El rango de medida fue de 2.0° a 40.0° (2 θ), con paso de 0.020° (2 θ) y un tiempo de medida de 0.3 segundos por paso. Para interpretar los difractogramas se empleó el programa X'Pert HighScore Plus.



Figura 16. Difractómetro CUBIX

Análisis elemental

El objetivo principal del análisis elemental es conocer la composición de carbono, hidrógeno, nitrógeno de la muestra sólida. La técnica se basa en la oxidación de los compuestos orgánicos que contenga la muestra a CO_2 , N_2 y H_2O , por su combustión a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, siendo analizados los productos en diferentes columnas. Lo que ocurre dentro de la columna es la reacción entre el relleno que contiene la columna y el material a analizar. El equipo empleado para la realización de los análisis fue un analizador EA 1108 CHNSO de Fisons Instruments.

La reacción consiste en la combustión completa en atmósfera de oxígeno puro a altas temperaturas ($1100\text{ }^\circ\text{C}$). Estos resultados, tras ser separados en columnas cromatográficas, se analizan mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que mediante los iones de cada compuesto genera una señal directamente proporcional a la concentración de cada uno.

Análisis químico

Otra técnica utilizada para caracterizar zeolitas es la conocida como espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, “Inductively Coupled Plasma”). En esta técnica se determina la composición de los elementos como Si, Al o P.

Este proceso se fundamenta en la absorción o generación de radiación por parte del elemento al relajarse de su estado excitado a su estado fundamental o viceversa. Dicha energía es característica de cada elemento y la intensidad proporcional a la concentración²³. El equipo utilizado para analizar las muestras es el Varian 715-ES.

En dichos análisis se utilizan muestras de 30-40 mg, disgregándose en una mezcla $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ en proporciones de volumen 1/1/3 a $40\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Las disoluciones se enrasan hasta 60 mL de agua miliQ una vez disueltas y se obtiene la recta de calibrado adecuándola a la concentración prevista del analito.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) determina la cantidad de masa que pierde un material a medida que aumenta la temperatura.

Con dicho análisis se puede establecer un rango óptimo de temperaturas con las que efectuar la calcinación de las zeolitas. Además, se puede determinar si las pérdidas son exotérmicas o endotérmicas mediante el análisis térmico diferencial (DTA).

La temperatura a la que se efectúan las medidas es de 1000 °C en el equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. La velocidad de calentamiento del ensayo fue de 10 °C/min con una corriente de aire de 20 mL/min.

Adsorción de N₂

La determinación del área superficial y el volumen de poro se realiza mediante la adsorción y desorción de N₂ a 77K, temperatura del nitrógeno líquido. Para realizar ambos ensayos se dispone de una muestra de aproximadamente 150 mg.

Para determinar la superficie específica se utiliza la ecuación BET²⁴ (Brunauer, Emmet y Teller). Dicho modelo responde a las siguientes tres hipótesis: la primera, que dice que todos los centros de adsorción son equivalentes; la segunda, que afirma que la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos; y la tercera, que dice que sobre cada centro pueden adsorberse varias capas moleculares. Dicha ecuación en su forma linealizada, es la que sigue:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde:

- P es la presión parcial de vapor del adsorbato gas en equilibrio con la superficie a 77K.
- P₀ es la presión de saturación del adsorbato gas.
- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a presión P.
- V_m es el volumen de gas adsorbido para completar la monocapa.
- C es la constante adimensional relacionada con la entalpia de adsorción del adsorbato gas en la muestra en polvo

Representando P/V(P₀ - P) frente a P/P₀ se halla el volumen del gas que corresponde a la monocapa (V_m) a partir de la ecuación, y con esta, la superficie BET en m²/g. Esta se conoce gracias a que el área ocupada en el sólido por cada molécula de N₂ en las condiciones de medida está tabulada (16,4 Å).

Por otro lado, para determinar el volumen de microporo se utiliza el método t-plot, cuyo fundamento es la comparación en la cantidad adsorbida a diferentes presiones con un estándar no poroso. Dicha variable responde a la ecuación de Halsey o Harkins-Jura²⁵. La ecuación responde a una línea recta que pasa por el origen si el material estudiado es no poroso o una línea que se desvía hacia el límite superior si el material es microporoso y la ordenada en el origen da el valor de volumen de microporo. La ecuación es la siguiente:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034} - \log \frac{P}{P_0} \right]^{0,5}$$

El equipo utilizado para las medidas de adsorción es el Micromeritics ASAP 2420.

Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más utilizadas en cuanto a la identificación de moléculas o su estructura. También cabe decir que es una técnica válida tanto para muestras en estado sólido como en estado líquido. Su fundamento consiste en la interacción entre los momentos magnéticos de los núcleos con diferente spin y campo magnético externo; dicho campo se aplica a una frecuencia determinada y estos núcleos vibran al cambiar de nivel energético. Para la comprobación del estado de los ADEs, se utilizaron los espectros de RMN de líquidos ¹H, ¹³C y ¹⁵N de las muestras disueltas en disolventes deuterados empleando el equipo Bruker 300 Ultrashield.

Por otro lado, la resonancia magnética nuclear en estado sólido que es la técnica de referencia para el análisis de zeolitas. Para este ensayo, se dispone la muestra con un ángulo determinado respecto al eje vertical, el llamado “ángulo-mágico” (MAS-RMN) a 54° 44'. Debido a la interacción dipolar entre núcleos o el desplazamiento químico en sólidos se produce un ensanchamiento de la señal; con este reajuste del ángulo conseguimos reducir parte del ensanchamiento consiguiendo mejor resolución de pico. Los principales núcleos que se han estudiado en RMN en estado sólido son: ²⁹Si, ¹⁹F, y ³¹P. El equipo utilizado fue el Bruker AV-400-WB.



Figura 17. Equipo de RMN de sólidos

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se obtienen imágenes a gran resolución de los materiales sintetizados, en las cuales se puede observar su morfología, el tamaño de los cristales y la distribución de los mismos.

El equipo con el que se tomaron las imágenes de las zeolitas sintetizadas pertenece al Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia. El equipo es un modelo ULTRA 55 de la compañía ZEISS, con varios detectores acoplados, como son:

- Un detector de electrones secundarios SE2 e in lens
- Un detector de electrones retrodispersados AsB e in lens EsB
- Un detector de energía dispersiva de rayos X EDS

El fundamento de la microscopía electrónica se basa en un haz de electrones que se focaliza a través de sistemas de lentes magnéticas que interactúan con la muestra y emiten electrones Auger, secundarios, retrodispersados, rayos X característicos del compuesto y otros fotones de diversas energías. Aunque se emiten todas estas señales solo conformaran la imagen que obtenemos los electrones secundarios y los retrodispersados, usando un detector de centelleo.

La preparación de la muestra es importante, ya que como el aire no es transparente al flujo de electrones, se debe trabajar en condiciones de vacío; además, para su correcta manipulación se debe esparcir la zeolita (en polvo) sobre un film de doble cara que se adherirá al portamuestras. El FESEM permite trabajar a resoluciones muy altas con potenciales que varían entre los 0,2 y 5 kV.

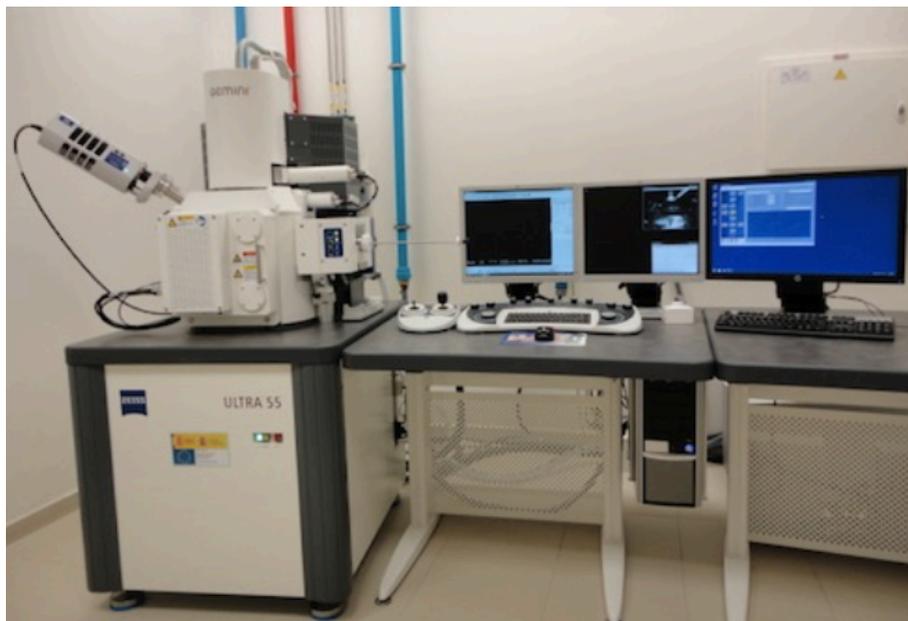


Figura 18. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Síntesis de la zeolita SAS empleando catión fosfonio

En primer lugar, se preparó el catión fosfonio descrito en el procedimiento experimental y se caracterizó empleando las técnicas mencionadas para comprobar que el agente director de estructura se ha sintetizado de forma correcta. De esta manera se obtuvieron los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H .

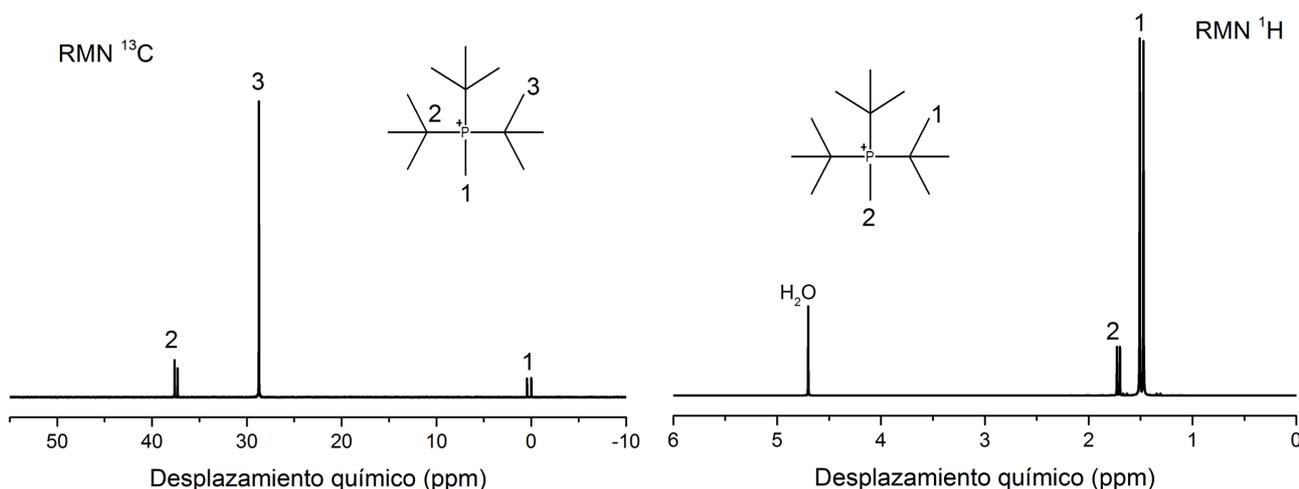


Figura 19. Espectros RMN de ^{13}C y ^1H del ADE empleando catión fosfonio

Los espectros que se muestran en la figura 21 son correctos ya que se asemejan a los aportados en la referencia. Como se observa en el espectro de RMN de carbono, se diferencian tres señales que se relacionan con los entornos de disposición del átomo de carbono. Cada señal es de intensidad variable en función del número de átomos similares dentro de la estructura; de esta manera diferenciamos (1) carbono unido a tres hidrógenos del grupo metilo, (2) carbono unido a fósforo y tres grupos metilo y (3) carbono correspondiente a los grupos metilo del grupo tert-butilo.

Por otro lado, se presenta el espectro de RMN de hidrógeno, donde encontramos dos tipos diferentes de señales de intensidad variable: por un lado, una señal más intensa (1) perteneciente a los hidrógenos de los grupos metilo del grupo tert-butilo y, por otro lado, una señal de menor intensidad que se corresponde con los hidrógenos del grupo metilo unido al P. También se diferencia una señal asignada al agua presente en el agua deuterada empleada para disolver la muestra.

Tabla 1. Asignación de señales de RMN de ^{13}C y ^1H

	δ_{C} (ppm)
C ₁	0.3
C ₂	37.5
C ₃	28.8

	δ_{H} (ppm)
H ₁	1.49
H ₂	1.71

Una vez realizada la comprobación de que el compuesto orgánico se ha sintetizado con éxito, se utiliza en la síntesis de la zeolita SAS puramente silíceo siguiendo el método descrito en el apartado 3.2. A continuación, se presenta un difractograma de rayos X del material obtenido. Como se puede observar, los picos de la muestra patrón se corresponden, en mayor o menor intensidad, con la muestra experimental, lo que indica que la zeolita se ha obtenido pura y sin contener material amorfo.

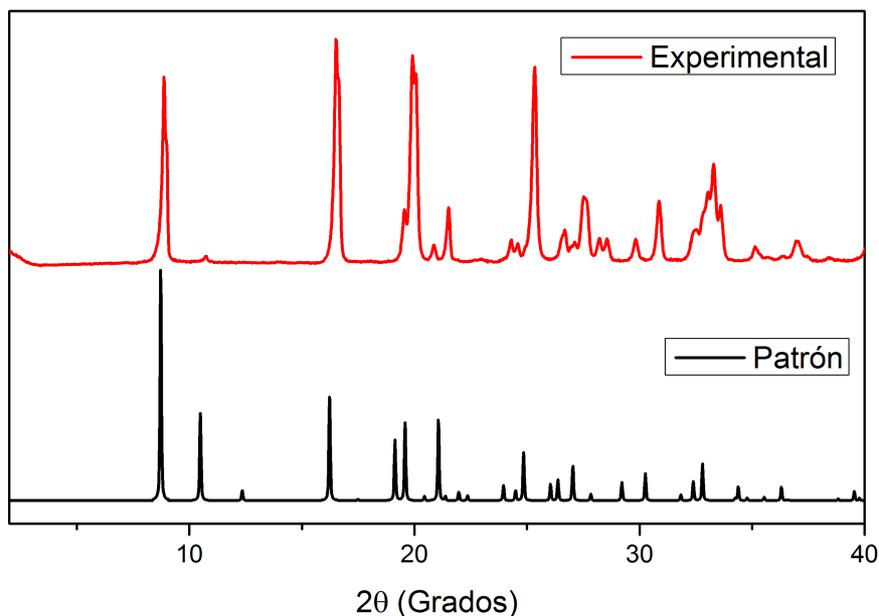


Figura 20. Comparación entre zeolita SAS patrón y experimental empleando catión fosfonio

Siguiendo con la caracterización del producto obtenido, se aplicaron distintas técnicas con la finalidad de conocer la composición de la misma. Los análisis realizados fueron análisis elemental y análisis químico (ICP). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Análisis elemental

Los resultados experimentales obtenidos son los que se muestran en la tabla 1.

Tabla 2. Análisis elemental de la zeolita SAS empleando catión fosfonio

	%C	%H	C/H
Zeolita SAS	13.112	2.559	0.43

La relación atómica C/H en la molécula del ADE es de 0,43 que coincide con la relación experimental obtenida por lo que se asume que el ADE ha sido incorporado dentro de la zeolita de manera intacta.

Análisis químico (ICP)

Los resultados experimentales obtenidos son los que se muestran en la tabla 2.

Tabla 3. Análisis químico de la zeolita SAS empleando catión fosfonio

	Si (% peso)	P (% peso)	Si/P
Zeolita SAS	39.04	2.48	17.2

La relación estequiométrica utilizada en el gel de síntesis es Si/P=2. Sin embargo, experimentalmente la relación obtenida ha sido de Si/P=17,2. Esto sugiere que hay un exceso de ADE en el gel, es decir, en la estructura no se ha incorporado todo el ADE utilizado. Esto es habitual en la síntesis de zeolitas en medio fluoruro y geles concentrados donde generalmente se emplea un gran exceso de ADE. La cantidad de ADE se podría reducir llevando un proceso de optimización de las condiciones de síntesis, e incluso la reutilización de las aguas de lavado en síntesis posteriores. A partir del contenido en P de ICP y el de C del análisis elemental se obtiene una relación atómica C/P de 13,6, muy cercana al valor teórico en la molécula de ADE (13), lo cual sugiere nuevamente que ésta se incorpora intacta en el interior de la zeolita.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico muestra la pérdida de peso al aplicar temperatura a una muestra. Como se puede observar en la figura X, se obtiene una pérdida de masa, aproximadamente del 14%, cuando se superan los 800 °C. Una vez establecida esta temperatura, se fija un rango similar de temperaturas a la hora de tratar la muestra mediante calcinación. Dado que el tiempo de calcinación se prolonga varias horas, se optó por reducir la temperatura, ya que se da por supuesto que será suficiente para eliminar el ADE de la zeolita. Esta temperatura se fijó en 650 °C durante toda la noche.

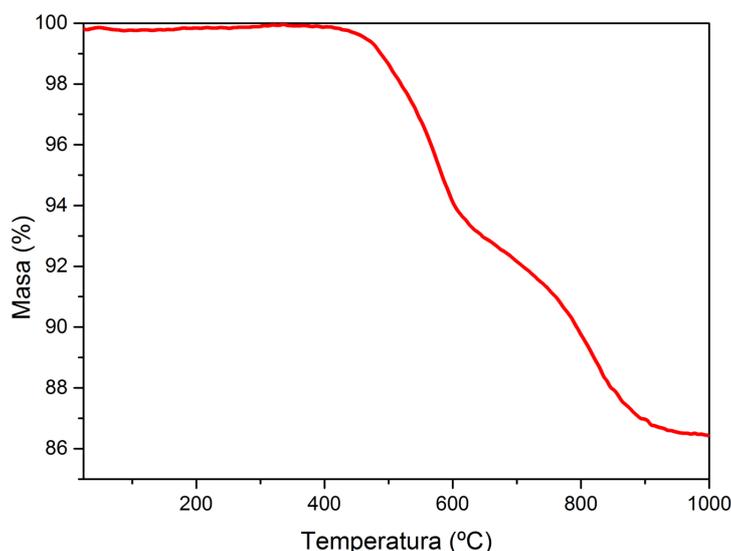


Figura 21. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS empleando catión fosfonio

Para comprobar que la zeolita no tiene defectos de conectividad y el ADE se ha incorporado efectivamente intacto en la porosidad zeolítica, se realizan los espectros de RMN en estado sólido de ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P y ^{19}F , respectivamente.

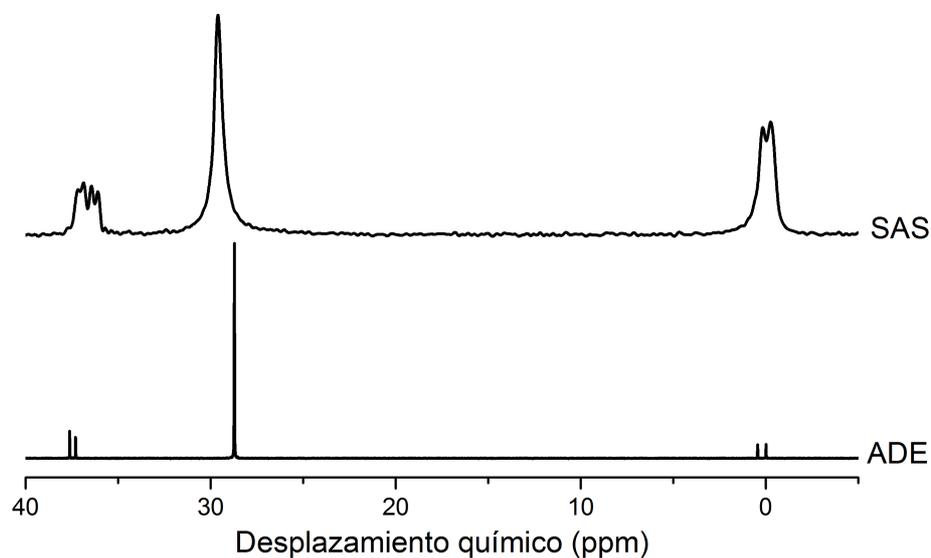


Figura 22. RMN de ^{13}C de la zeolita SAS con catión fosfonio

Como se observa en la figura 24, los espectros de ^{13}C del ADE (en disolución) y de la zeolita coinciden, por lo que se concluye que el ADE ha sido incorporado correctamente a la estructura, como ya sugería anteriormente el análisis elemental realizado. En el espectro, diferenciamos tres señales y desplazamientos químicos similares a las esperadas para el carbono.

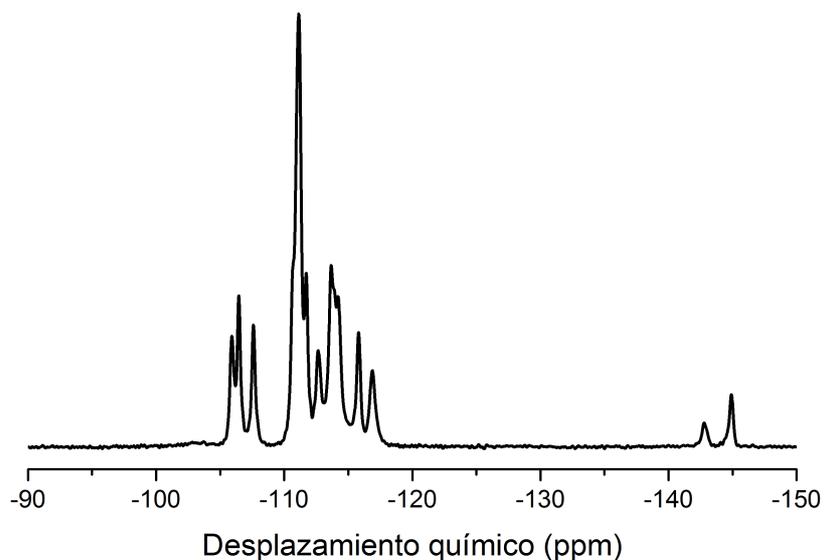


Figura 23. Espectro RMN de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión fosfonio

En la figura 25, se presenta el espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita SAS sin calcinar. En dicho espectro podemos diferenciar 12 señales diferentes. El número de posiciones cristalográficas para la zeolita SAS es de 2. Con la aparición de tantas señales identificamos, por un lado, que la simetría real es inferior a la determinada por cristalografía y, por otro, la escasa movilidad de los aniones fluoruro dentro de estructura, estando fijados a átomos de Si muy concretos. Así, las señales que aparecen entre -142 y -145 ppm corresponden a entornos de Si pentacoordinado enlazado con un F. El grupo de señales que aparecen entre -105 y -118 ppm corresponden a Si en entornos de 4 Si (especies Q^4) sin apreciar señal significativa debida a la presencia de defectos de conectividad del tipo Q^3 (Si rodeado de 3 Si y un Si-OH o un Si-O $^-$).

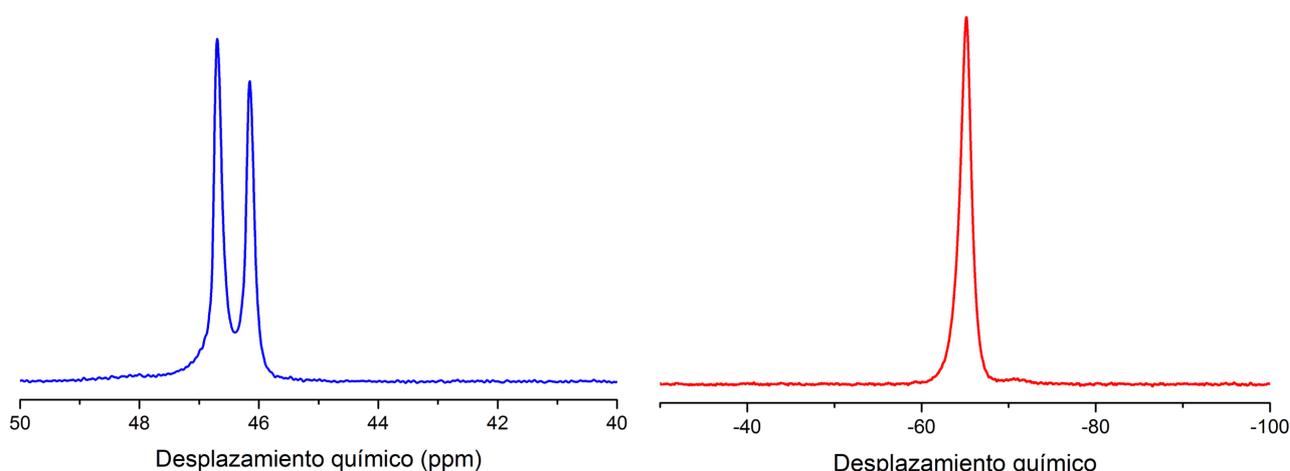


Figura 24. Espectros RMN de ^{31}P y ^{19}F , respectivamente, de la zeolita SAS con catión fosfonio

En la figura 26, se dispone de dos espectros diferentes: en la izquierda, el espectro de ^{31}P y, en la derecha, el espectro de ^{19}F .

En el espectro de ^{31}P de la zeolita SAS hay dos señales diferentes en torno a 47 ppm. El hecho de encontrar dos picos de fósforo en lugar de un solo pico, como se esperaba, podría atribuirse al hecho de que hay dos ubicaciones diferentes del ADE dentro de las cavidades de la estructura SAS.

En cuanto al espectro de ^{19}F , solo se observa un pico con desplazamiento químico en torno a -64 ppm. Esta única señal haría alusión al único entorno posible para los aniones fluoruro dentro de la estructura de red. Como se conoce, dichos aniones tienden a disponerse en las cavidades más pequeñas que componen la estructura. Es decir, los aniones se dispondrán en el interior de los dobles anillos de 6 (D6R).

A continuación, se obtuvieron imágenes de las zeolitas sintetizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En ambas imágenes, se observa una composición homogénea de zeolita SAS con estructuras en forma de bastón circular de diámetro 1-3 μm aproximadamente. Para futuros trabajos relacionados con la síntesis de esta zeolita se podría intentar disminuir el tamaño de cristal y que este fuera más homogéneo mediante siembra, a diferentes tiempos de nucleación.

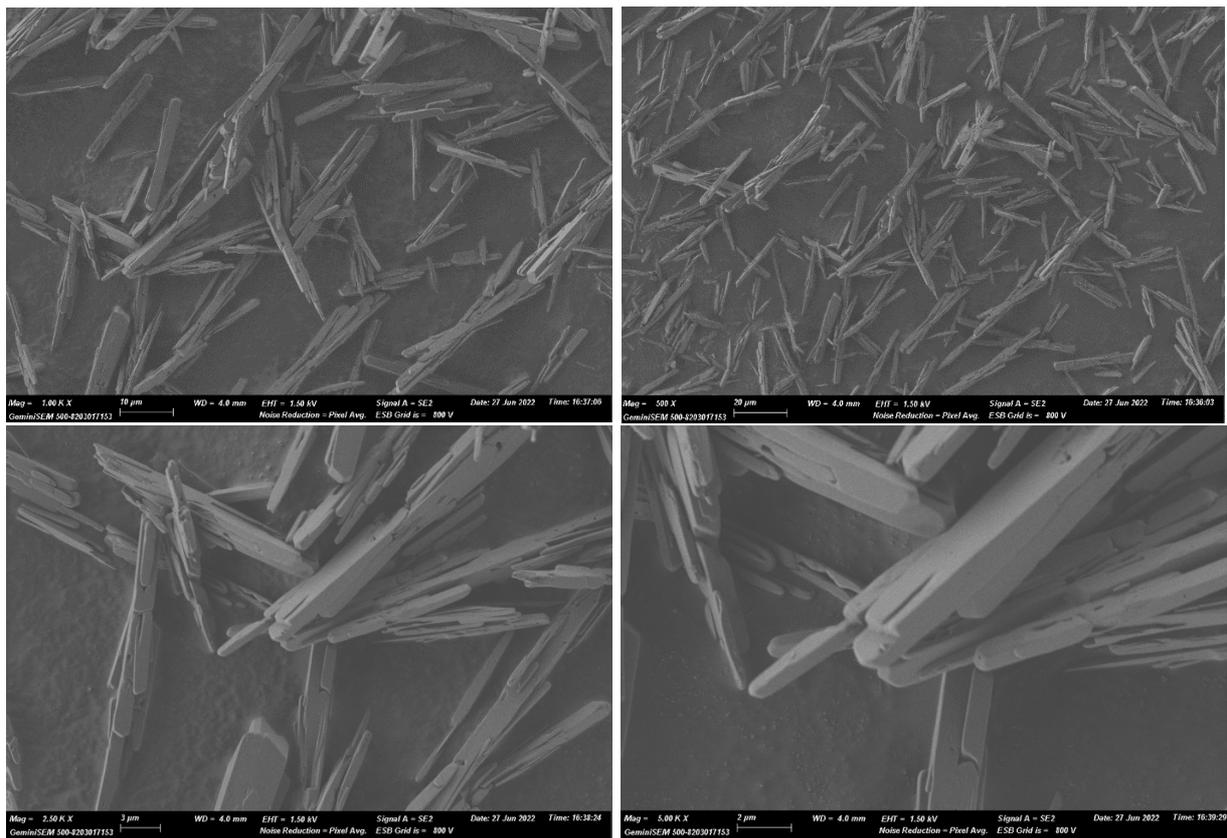


Figura 25. FESEM a 0.5, 1, 2.5 y 5 K de la zeolita SAS sintetizada a partir de ADE con catión fosfonio

Una vez realizados todos los análisis, se le aplica un tratamiento de calcinación, explicado en el apartado de procedimiento experimental. Se somete el material a una calcinación en atmósfera de H_2 para poder eliminar de manera correcta el ADE del material. La calcinación en H_2 se ha descrito en zeolitas sintetizadas empleando cationes fosfonio para eliminar el ADE de forma más eficiente. Así, si la calcinación se realiza en atmósfera oxidante se eliminan las especies carbonosas pero no las de P que se quedan ocluidas en el material en forma de fosfatos u óxidos. Sin embargo en atmósfera de H_2 se consigue reducir el ADE fosforado a la correspondiente fosfina que se elimina, quedando así menor cantidad de especies fosforadas en el material.

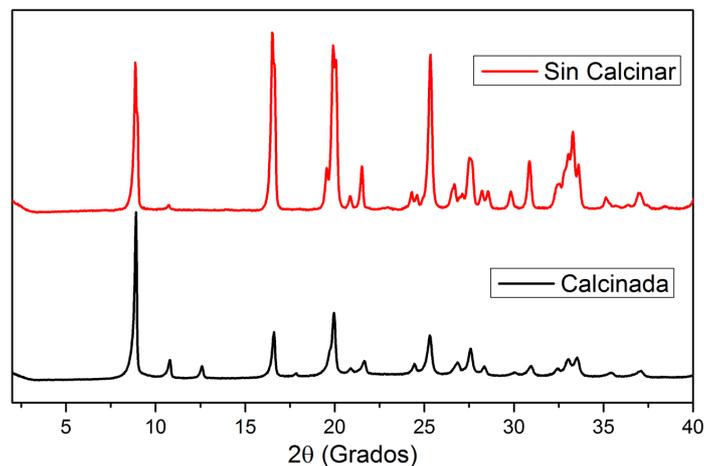


Figura 26. Comparativa de zeolita SAS calcinada y sin calcinar

En los difractograma de rayos X de la zeolita SAS: antes y después del tratamiento de calcinación y otro después de calcinar, en la figura 29, se puede observar que ambos presentan el mismo número de señales, con la diferencia de que algunos picos una vez calcinado el producto, son menos intensos, aunque se puede afirmar que la zeolita es estable tras la calcinación y conserva su elevada cristalinidad.

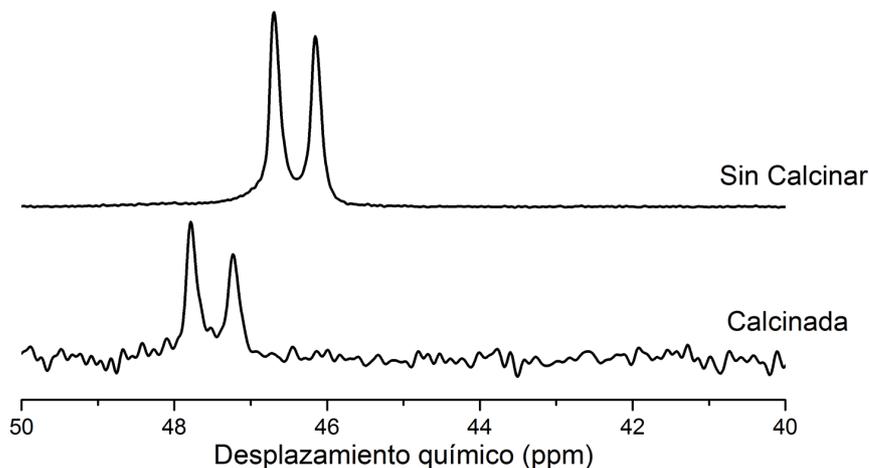


Figura 27. Comparativa de RMN de ^{31}P de la zeolita SAS calcinada y sin calcinar

En la figura 29 se muestra el RMN de ^{31}P , diferenciándose la muestra calcinada de la muestra sin calcinar. Como se observa, encontramos dos picos de fósforo, indicándonos que todavía quedaría rastro de especies de P dentro de los canales de la zeolita. La intensidad de estos es mucho menor al de antes del tratamiento de calcinación. En futuros trabajos relacionados con esta zeolita, se podría intentar elevar la temperatura de calcinación para eliminar todo rastro de especies fosforadas o someter la muestra a calcinaciones sucesivas.

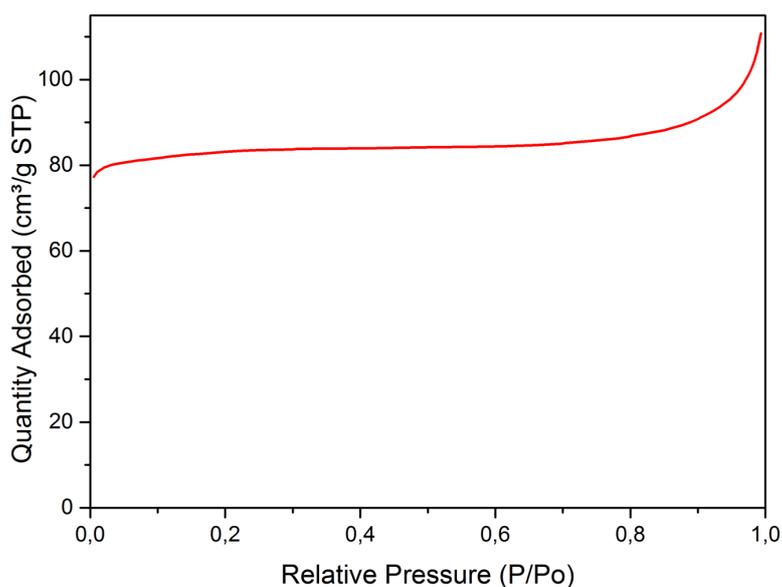


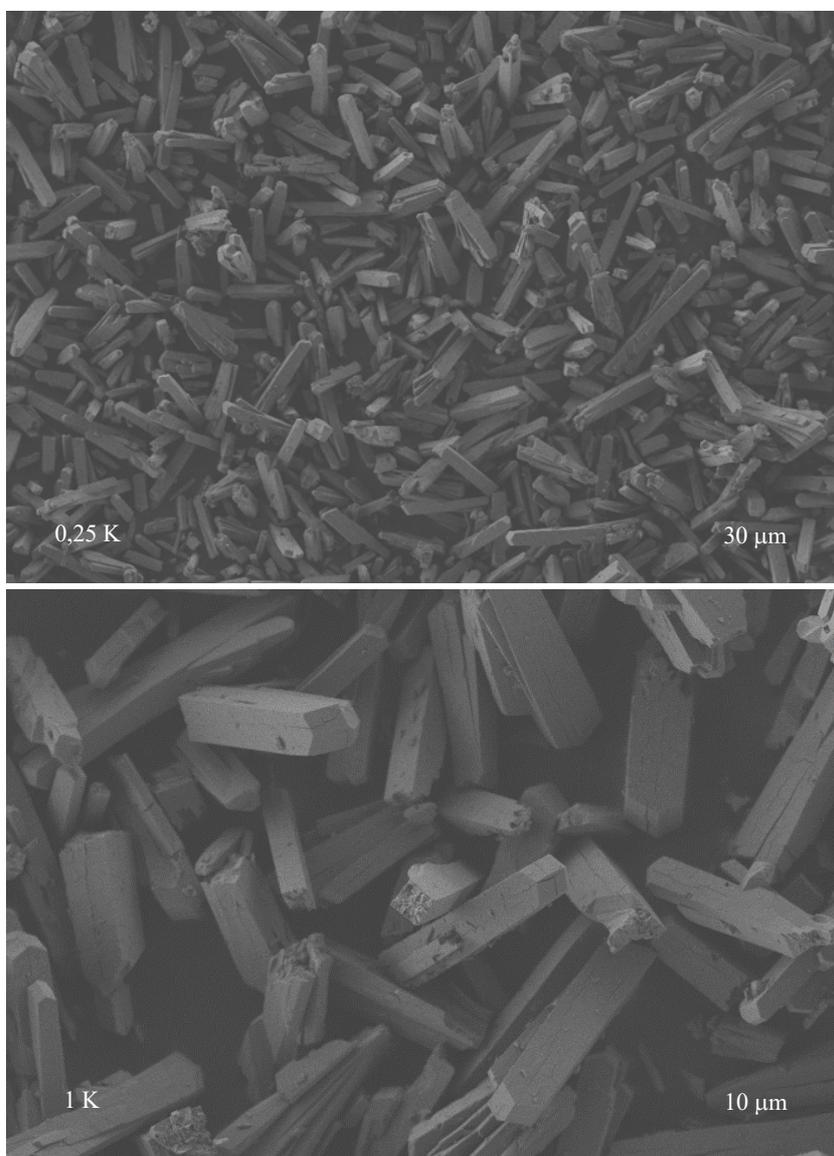
Figura 28. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS después de calcinar

A continuación, se midió la isoterma de adsorción de N₂ de la zeolita SAS calcinada (figura 30) y utilizando un tratamiento matemático según la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la función t-plot, se obtienen los siguientes resultados:

- Área BET: 340 m²/g
- Área de microporo: 335 m²/g
- Volumen de microporo: 0,13 cm³/g

Con estos resultados se confirma que la zeolita presenta buena capacidad de adsorción, similar a la presentada en la literatura. Además, estos valores nos indican que el agente director de estructura (catión fosfonio), ha sido mayoritariamente eliminado de la red, desbloqueando los canales de la zeolita.

Por último, se obtuvieron imágenes de la zeolita calcinada mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Estas imágenes no muestran diferencia alguna con sus análogas sin someter a tratamiento de calcinación.



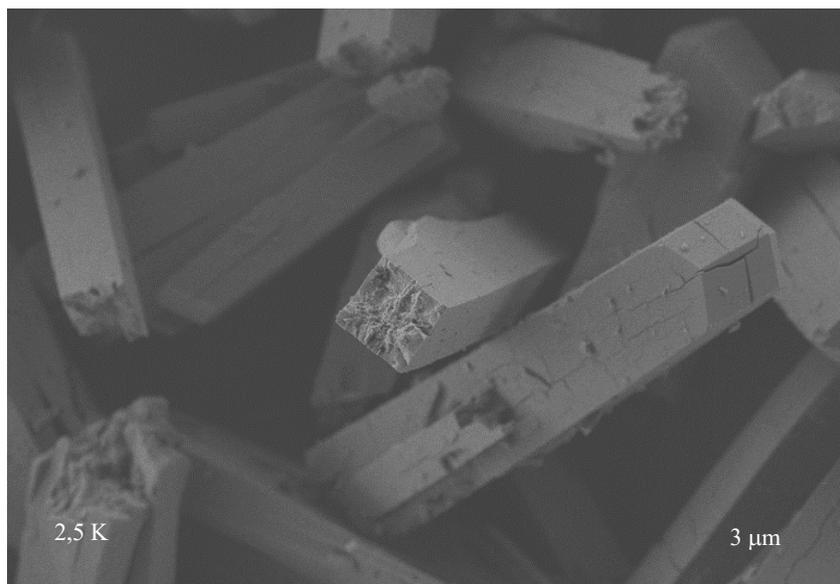


Figura 29. FESEM a 0.25, 1 y 2.5 K de la zeolita SAS tras calcinar

4.2. Síntesis de zeolita SAS empleando catión amonio

De forma similar a la síntesis utilizando el catión fosfonio, se repite el proceso con el catión amonio. En primer lugar, se realiza la caracterización del amonio sintetizado para configurar que corresponde al ADE que se está buscando obtener. Para ello se realizan los espectros de RMN de líquidos de ^{13}C y ^1H .

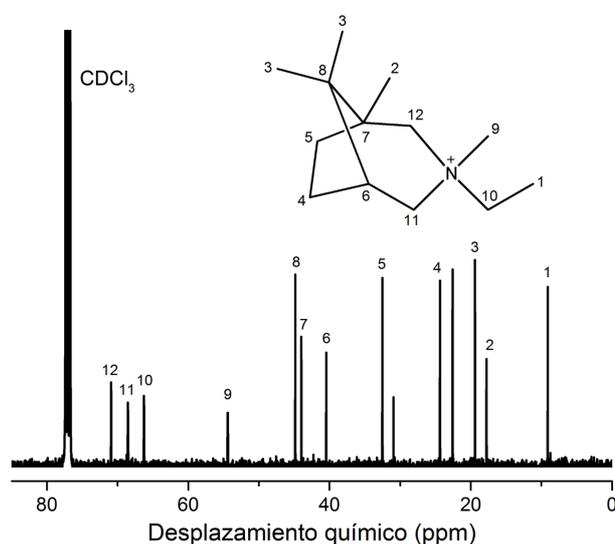


Figura 30. Espectros RMN de ^{13}C del ADE empleando catión amonio

En la figura 32, se muestra el espectro de RMN de carbono diferenciándose 12 señales diferentes correspondientes a las posiciones del C en el ADE. Con este resultado, confirmamos que el ADE está correctamente sintetizado. A su vez, se distingue una señal de fuerte intensidad de CDCl_3 correspondiente al disolvente utilizado en la preparación de la muestra.

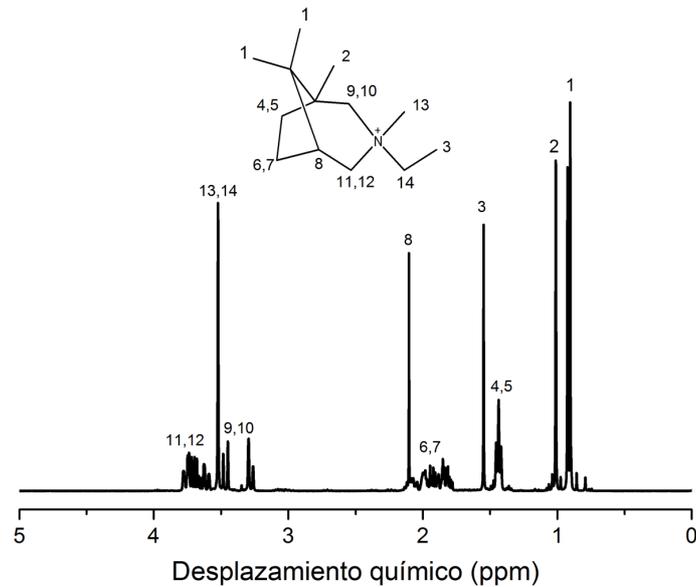


Figura 31. Espectros RMN de ^1H del ADE empleando catión amonio

Por otro lado, la figura 33 muestra el espectro de RMN de hidrogeno del ADE sintetizado. Se diferencian señales distintas que se corresponden con las esperadas para el ADE. Las posiciones de hidrógenos terminales presentan una mayor intensidad que los hidrógenos secundarios de la estructura. Por todos estos motivos se concluye que el ADE está correctamente sintetizado y, por tanto, es adecuado para proceder con la síntesis de la zeolita SAS.

A continuación, se lleva a cabo la síntesis según el método descrito en el apartado 3.1. y el difractograma de rayos X del material obtenido se muestra en la siguiente figura.

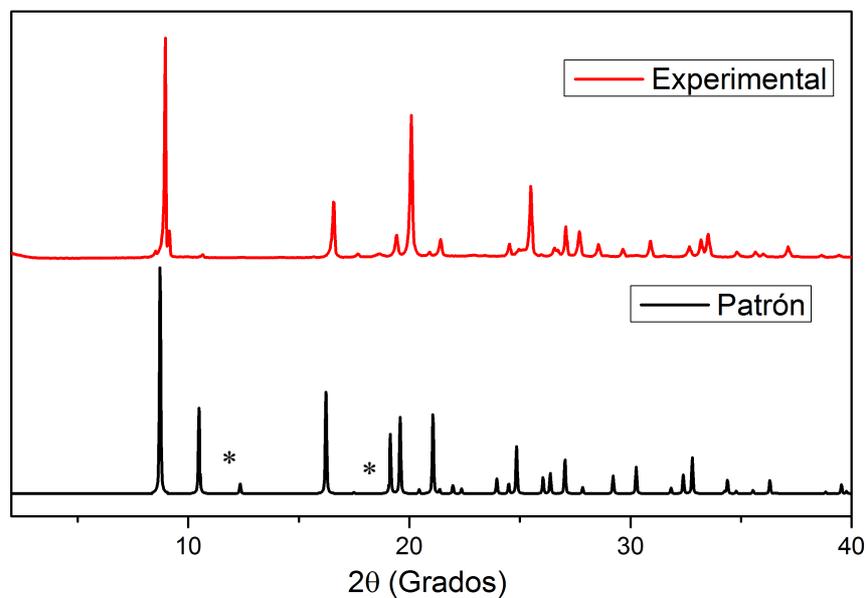


Figura 32. Comparación entre zeolita SAS patrón y experimental empleando catión amonio

Como se puede observar en el difractograma de rayos X de la zeolita SAS patrón y la obtenida experimentalmente, hay señales que no se corresponden del todo. Esto ocurre porque esta zeolita se encuentra en competición con otras fases como son las zeolitas RTH e ITE, en estas condiciones de síntesis, tal como se describe en la bibliografía. Por tanto, en este caso no se ha obtenido la zeolita SAS de forma pura empleando el catión amonio, a pesar de haber realizado diversos experimentos de síntesis y en algunos casos modificando las condiciones de síntesis.

En cualquier caso se ha procedido, a llevar a cabo la caracterización del material obtenido puesto que se compone mayoritariamente de zeolita SAS. Al no haber obtenido una composición pura, se realizó el análisis termogravimétrico del material obtenido

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico muestra la pérdida de peso al aplicar temperatura a la muestra. Como se puede observar en la figura 35, se obtiene una pérdida de masa del 18%, cuando se superan los 650 °C. Por lo tanto, a la hora de someter la muestra a tratamiento de calcinación, se fijó la temperatura en 750 °C siguiendo la rampa descrita en el apartado 3.

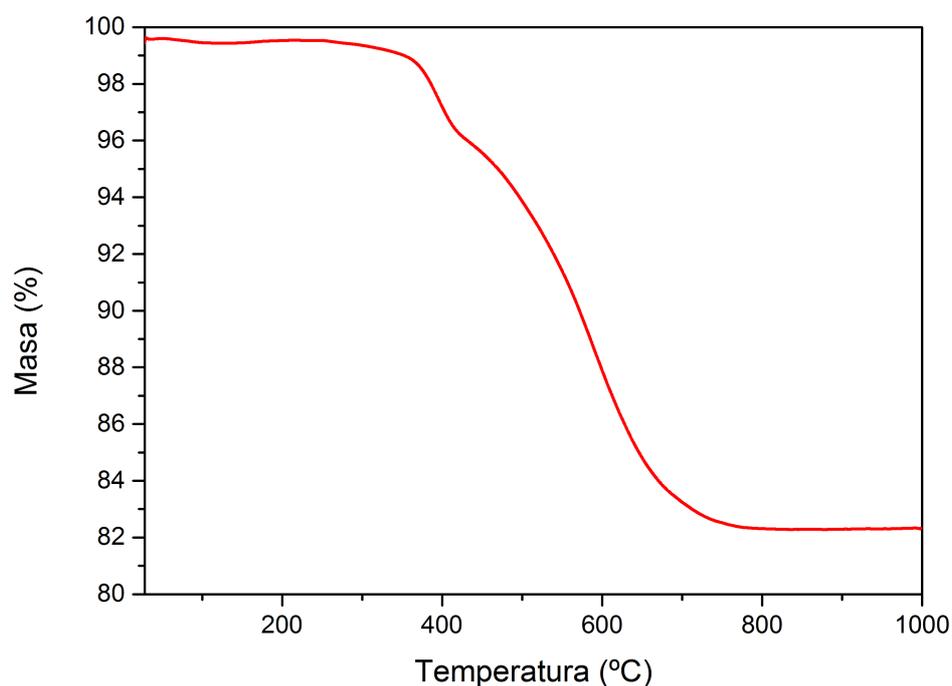


Figura 33. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS empleando catión amonio

Para comprobar que la zeolita no tiene defectos de conectividad y el ADE se ha incorporado correctamente, se realizan los espectros de RMN de ^{13}C , ^{29}Si y ^{19}F , respectivamente.

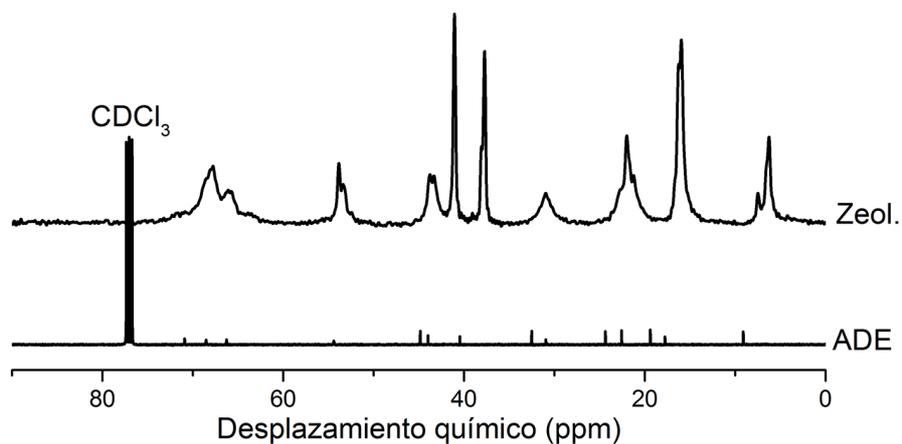


Figura 34. RMN de ^{13}C de la zeolita SAS con catión amonio

Como se puede observar en la figura anterior, el espectro de RMN de ^{13}C de la zeolita y del ADE coinciden en varias señales, pero difieren en otras, con lo cual no se puede afirmar que el ADE se incorpore intacto, aunque tampoco se puede descartar que sea así, y las diferencias observadas sean debidas a la mezcla de fases zeolíticas obtenida.

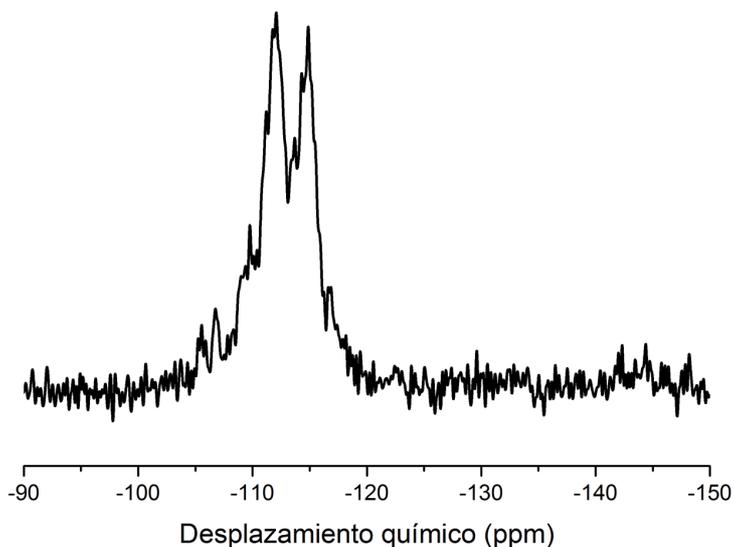


Figura 35. Espectro RMN de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión amonio

En cuanto al espectro de RMN de ^{29}Si , se observa un grupo de señales en el rango desde -100 hasta -120, en la misma zona que aparecían en el espectro de la zeolita SAS sintetizada con el fosfonio, aunque con mucha peor resolución. De todas formas, dada la poca definición del espectro es probable que haya señales pertenecientes a la otra zeolita, como así sugiere el análisis realizado por DRX.

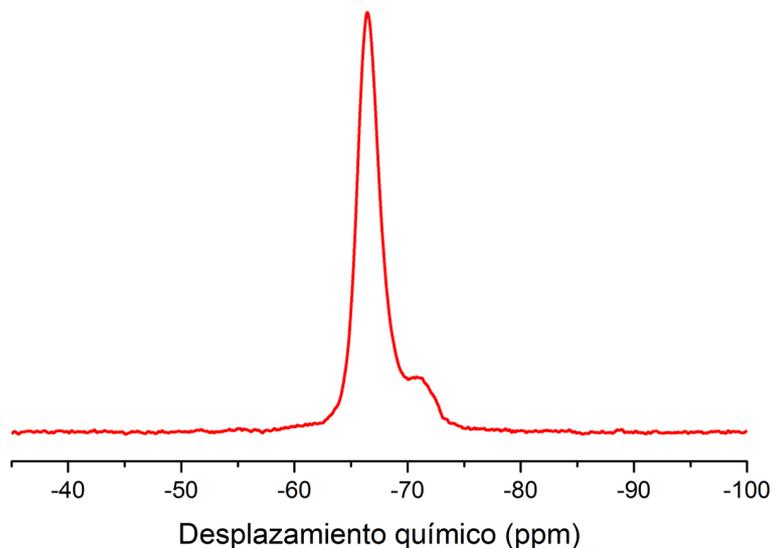
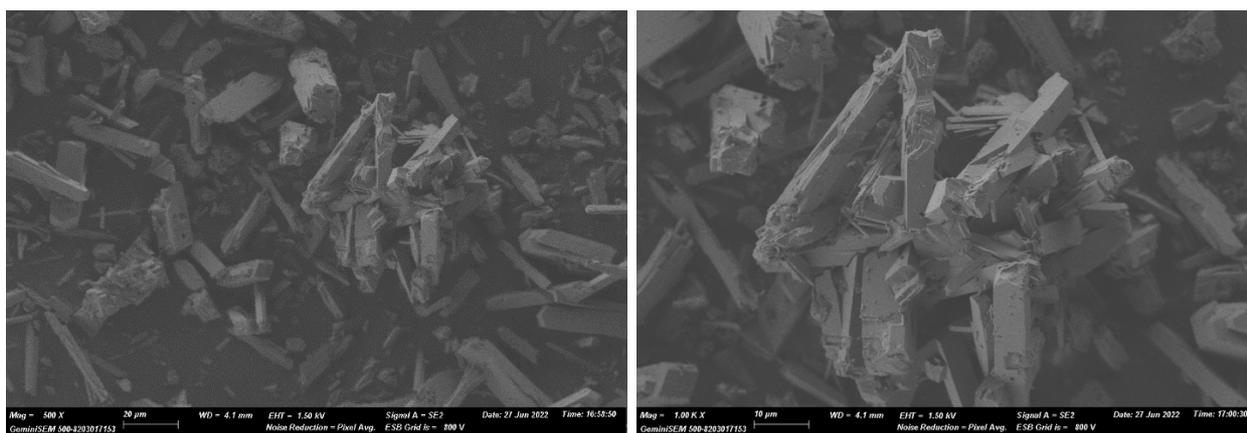


Figura 36. Espectro RMN de ^{19}F de la zeolita SAS con catión amonio

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal de mayor intensidad a -65, parecida a la obtenida en el material sintetizado con el catión fosfonio. Por otro lado, se encuentra otra señal en torno a -70, lo que podría atribuirse a la otra fase competitiva dentro de la muestra o a otra posición del anión fluoruro dentro de la estructura.

A continuación, se obtuvieron imágenes de las zeolitas sintetizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En dichas imágenes, al contrario que en las predecesoras, encontramos una composición heterogénea, compuesta por bastones cilíndricos de diámetro 1-3 μm (supuesta estructura SAS) y pequeños aglomerados redondos amorfos (otro tipo de estructura zeolítica).



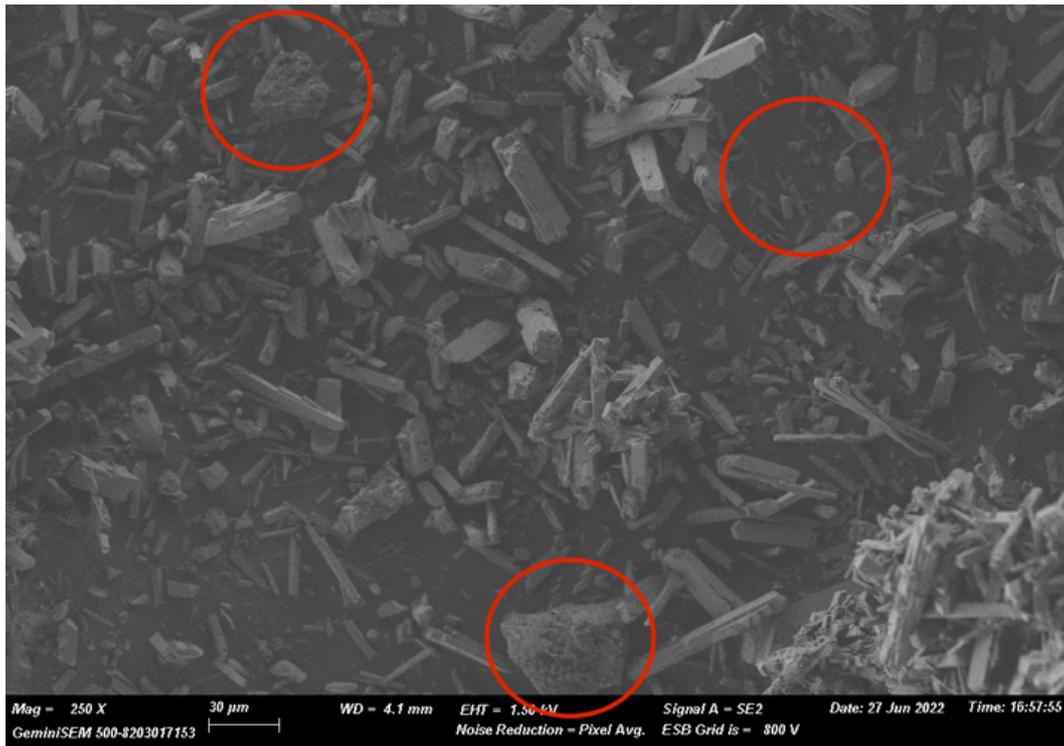


Figura 37. FESEM a 0.25, 0.5, 1 K de la zeolita SAS sintetizada a partir de ADE con catión amonio

Una vez realizados todos los análisis, aunque la muestra no sea pura zeolita SAS, se le aplicó un tratamiento de calcinación, explicado en el apartado de procedimiento experimental. Basado en los resultados del análisis termogravimétrico realizado, se decidió someter el producto a una calcinación en aire, para la eliminación del ADE de la estructura zeolítica, puesto que en este caso los cationes amonio se eliminan completamente en atmósfera oxidante.

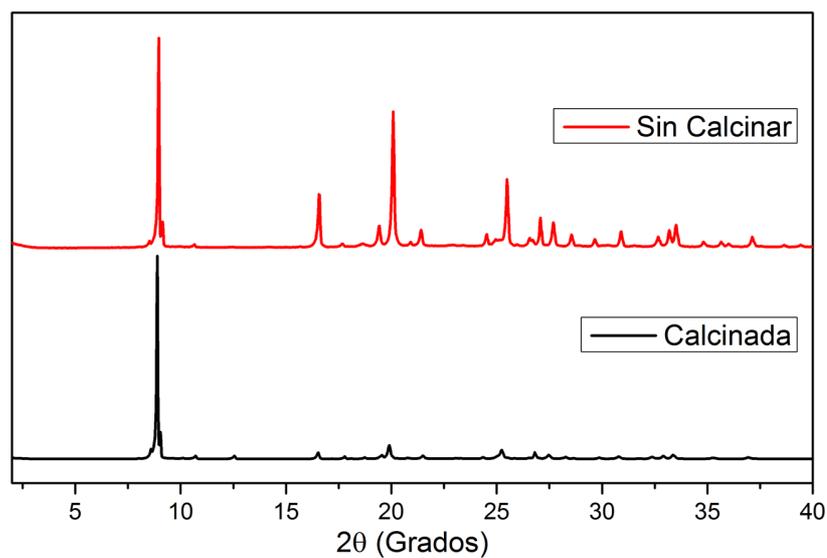


Figura 38. Comparativa de zeolita SAS calcinada y sin calcinar

En la figura 40, se muestran dos difractogramas de la zeolita antes y después del tratamiento de calcinación. Como era de esperar, aunque no se aprecia bien del todo debido a la intensidad del primer pico, encontramos señales que no se corresponden con los típicos de la estructura SAS; de todas formas, encontramos similitudes que nos hacen pensar que mayoritariamente tenemos la estructura esperada.

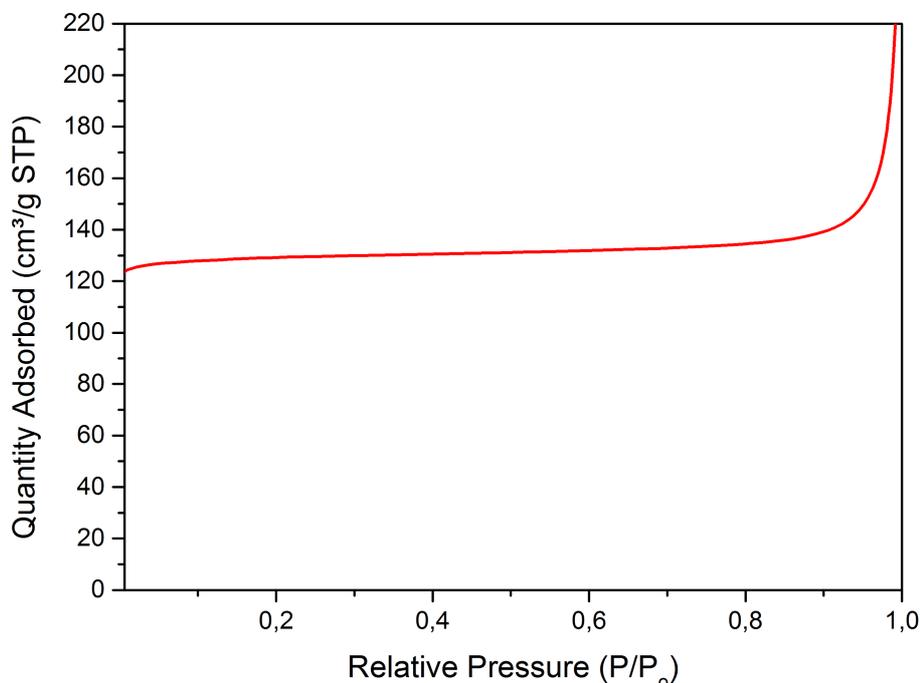


Figura 39. Análisis termogravimétrico de la zeolita SAS después de calcinar

A continuación, se midió la isoterma de adsorción de N₂ de la zeolita calcinada (figura 41) y utilizando un tratamiento matemático según la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la función t-plot, se obtienen los siguientes resultados:

- Área BET: 538 m²/g
- Área de microporo: 526 m²/g
- Volumen de microporo: 0,19 cm³/g

Con estos resultados se confirma que la zeolita presenta mayor área y volumen del microporo que la obtenida con el catión fosfonio. Sin embargo, estos resultados tendrían que confirmarse con análisis complementarios verificando la mezcla de zeolitas obtenidas. Por otro lado, el elevado área BET nos indica que el agente director de estructura (catión amonio), ha sido eliminado de la red, desbloqueando los canales de la zeolita.

Por último, mencionar que se han variado las condiciones de operación esperando obtener la zeolita SAS pura sin éxito. Primeramente, se realizó la síntesis descrita en el apartado 3 sin obtener una estructura pura. Es por eso que seguidamente se optó por llevar a cabo un control cinético observando qué fases competían a lo largo de dos semanas, sin resultados claros. Para continuar, se probó cambiando la composición de agua y la temperatura de proceso. Todo esto dio lugar a resultados poco esclarecedores.

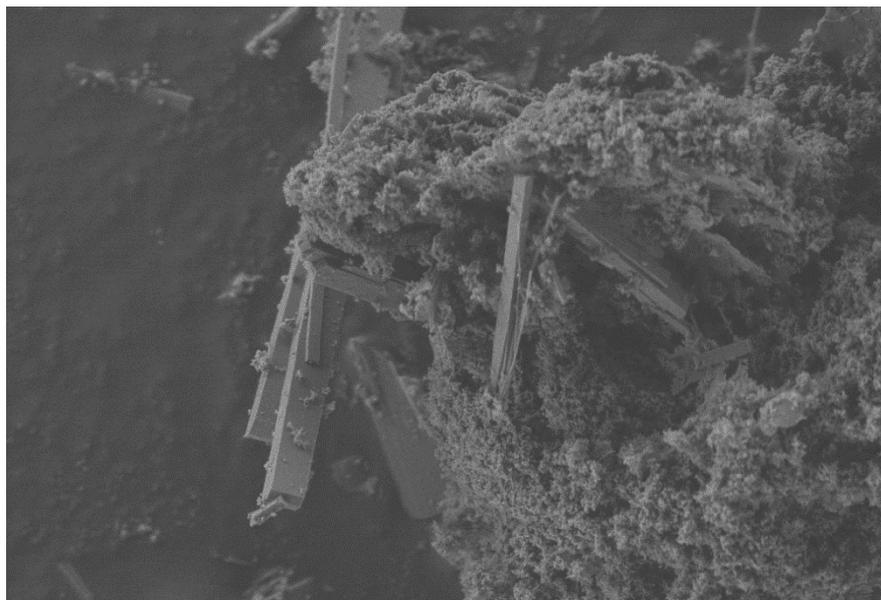


Figura 40. FESEM A 5 K de estructura amorfa intercrecida con zeolita SAS

4.3. Comparativa entre métodos

Para finalizar, se hace una comparativa entre los aspectos más importantes de la síntesis de zeolita SAS empleando ambos métodos.

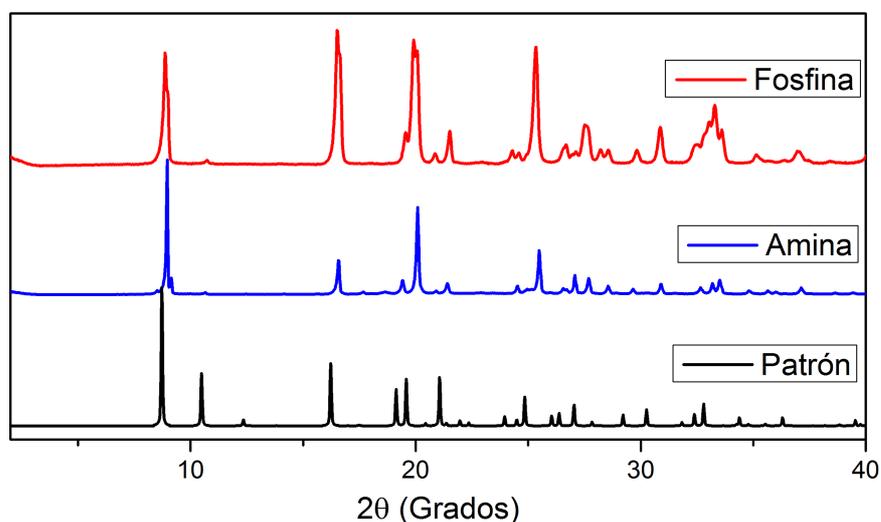


Figura 41. Espectro RMN comparativo de la zeolita SAS sintetizada a partir de fosfonio y amonio

Como se puede observar en la figura 43, se presenta el difractograma de las muestras obtenidas utilizando la amina y la fosfina. En el caso de la fosfina, queda claro que la estructura es pura SAS ya que todas las señales se corresponden con las esperadas. Por otro lado, en el caso de la amina, no queda del todo claro que la estructura sea pura SAS, aunque si contiene esta zeolita como fase mayoritaria.

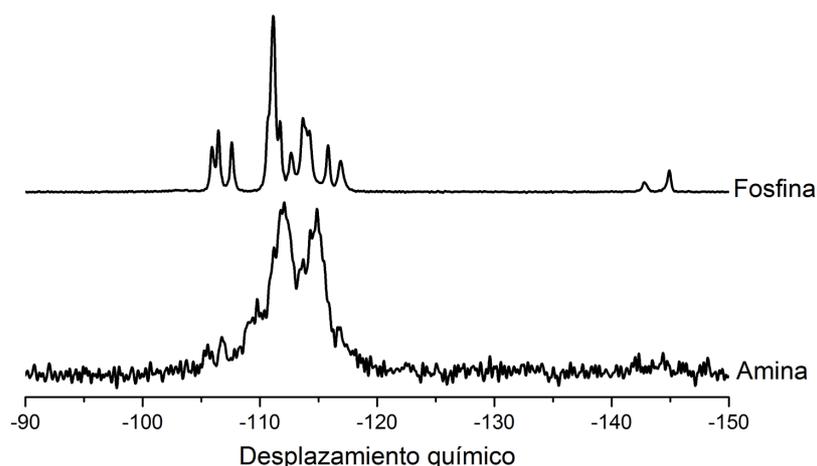


Figura 42. Espectro RMN comparativo de ^{29}Si de la zeolita SAS con catión amonio y fosfonio

De otra manera, el espectro de RMN de ^{29}Si no se puede analizar con detalle dado que el espectro de la amina no presenta buena definición. Sin embargo, las señales se presentan en un rango similar, lo que se asocia a tener una estructura similar para ambas preparaciones.

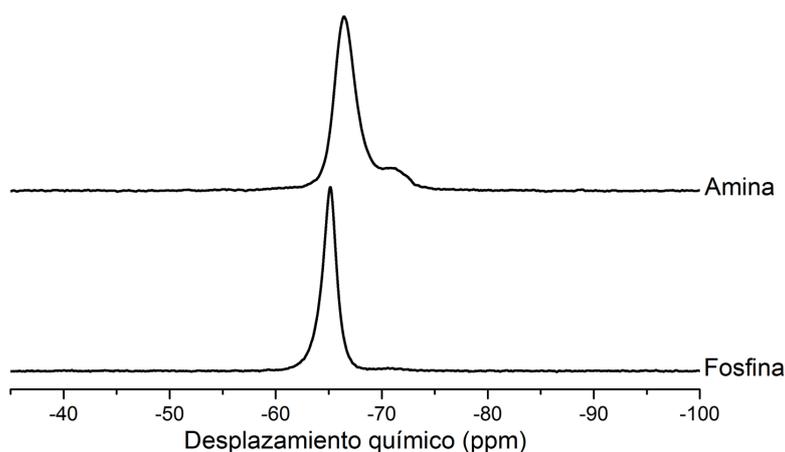


Figura 43. Espectro RMN comparativo de ^{19}F de la zeolita SAS con catión amonio y fosfonio

Como se ha mencionado anteriormente, las señales observadas en el RMN de ^{19}F se corresponden a nivel de señal y de desplazamiento químico. El único factor a analizar sería la señal adicional en el espectro de la zeolita sintetizada con la amina, esta señal se puede deber o bien a una estructura competitiva en el producto obtenido o bien a otra disposición del anión fluoruro dentro de la estructura SAS. Este último aspecto nos sería de utilidad para futuros trabajos y aplicaciones para esta zeolita.

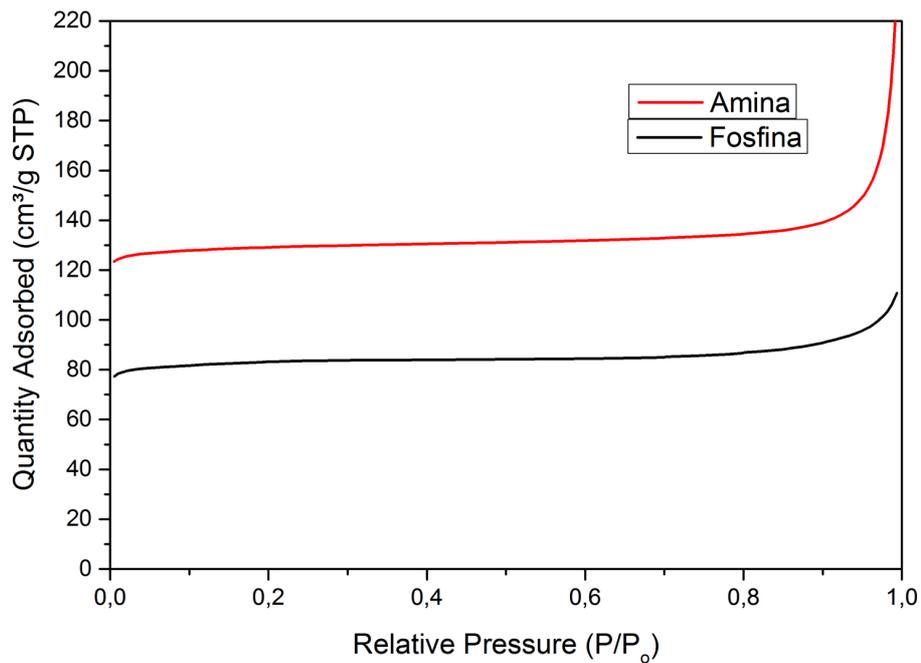


Figura 44. Análisis termogravimétrico comparativo de la zeolita SAS con amina y fosfina

Para terminar, podemos comparar la cantidad de N₂ adsorbido en ambas síntesis. Se observa que la cantidad adsorbida por la zeolita preparada con la amina es mucho mayor que la obtenida con el anión fosfonio. Esta menor adsorción implica una menor área superficial y menor volumen de poro, como se observa en los resultados mostrados. Esto puede ser debido a que la otra fase zeolítica existente en el material sintetizado con amonio tenga mayor volumen de poro que la zeolita SAS.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha sintetizado con éxito la zeolita SAS de composición puramente silíceica como fase pura y de alta cristalinidad empleando un catión orgánico director de estructura en forma de fosfonio.

La zeolita SAS preparada con fosfonio ha resultado ser estable tras la calcinación en atmósfera reductora y, durante el tratamiento, se elimina la mayor parte del ADE y de las especies fosforadas, aunque no totalmente. La caracterización del material calcinado mediante el uso de distintas técnicas confirma su elevada cristalinidad y pureza, así como una capacidad de adsorción aceptable que, probablemente no es la máxima, debido a la presencia de especies sin eliminar.

La síntesis de zeolita SAS empleando un ADE en forma de amonio ha dado lugar a un material formado por zeolita SAS mayoritariamente, aunque con la presencia de otra fase zeolítica.

La calcinación en atmósfera oxidante del material obtenido empleando amonio confirma su estabilidad y la caracterización del mismo indica que su volumen de microporo es superior al de la zeolita SAS pura preparada con fosfonio, probablemente debido a la presencia de especies sin eliminar en la zeolita anterior.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que el método más adecuado y reproducible para preparar la zeolita SAS pura sílice es el que emplea el catión fosfonio como ADE y calcinar el material en atmósfera reductora para eliminar tanto el ADE ocluido como las especies fosforadas y liberar así la porosidad de la zeolita para poder emplearla en aplicaciones de interés. De todos modos, el procedimiento de calcinación debería optimizarse para eliminar todas las especies ocluidas y maximizar el volumen de poro accesible.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Abdussalam-Mohammeda, A. Q. Alia y A. O. Errayes, «Green Chemistry: Principles, Applications and Disadvantages,» *Chemical Methodologies*, pp. 408-423, 2020.
- [2] J. Wisniak, «The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes,» *Educación Química*, pp. 60-69, 2018.
- [3] J. V. Smith, «Definition of a zeolite,» n° 4, pp. 309-310, 1984.
- [4] C. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson, «Atlas of Zeolite Framework Types,» *Elsevier*, vol. 5th revised edition, n° 1, 2001.
- [5] «International Zeolite Association (IZA),» 2022. [En línea]. Available: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php. [Último acceso: Septiembre 2022].
- [6] W. Loewenstein, «The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates,» *American Mineralogist*, vol. 39, pp. 92-96, 1954.
- [7] K. R. Franklin y R. P. Townsend, «Multicomponent ion exchange in zeolites. Equilibrium properties of the sodium/potassium/cadmium-zeolite X system,» *Journal of the Chemical Society*, vol. 3, pp. 687-702, 1988.
- [8] E. Czárán, «Introduction to zeolite science and practice,» vol. 45, pp. 161-163, 1991.
- [9] J. Weitkamp, «Zeolites and catalysis,» pp. 175-188, 2000.
- [10] A. Corma, «From microporous to mesoporous sieve materials and their use in catalysis,» *Chemical Reviews*, vol. 6, pp. 2373-2420, 1997.
- [11] J.L.Guth, H.Kessler y R.Wey, «Studies in surface science and catalysis,» vol. 28, pp. 121-128, 1986.
- [12] Lenntech, «Aplicaciones de las zeolitas,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>. [Último acceso: Septiembre 2022].
- [13] R. M. Milton, «Molecular Sieve Science and Technology,» *ACS Publications*, pp. 1-10, 1989.
- [14] H. Kacirek y H. Lechert, «Growth of the zeolite type NaY,» *ACS Publications*, p. 1589, 1975.
- [15] F.R.S.Richard y M.Barrer, «Zeolites and their synthesis,» *Elsevier*, pp. 130-140, 1981.
- [16] E. J. P. Feijen, J. A. Martens y P. A. Jacobs, «Zeolites and their Mechanism of Synthesis,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 84, pp. 3-21, 1994.
- [17] K. D. Schmitt y G. J. Kennedy, «Zeolites,» *Elsevier*, vol. 14, pp. 635-642, 1994.
- [18] «International Zeolite Association,» 2022. [En línea]. Available: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=SAS>. [Último acceso: Septiembre 2022].
- [19] B. Louis y L. Kiwi-Minsker, «Microporous and Mesoporous Materials,» vol. 74, pp. 171-178, 2004.
- [20] D. S. Wragg, R. Morris, A. W. Burton, S. I. Zones, K. Ong y G. Lee, «The Synthesis and Structure of SSZ-73: an All-Silica Zeolite with an Unusual Framework Topology,» pp. 3924-3932, 2007.

- [21] C. Kim, S.-J. Hwang, A. W. Burton y S. I. Zones, «A case study of divergent structure directing effects of geometric isomers: The discovery of a new structure directing agent for an all-silica RTH zeolite prepared in fluoride media,» vol. 116, pp. 227-232, 2008.
- [22] W. H. Bragg y W. L. Bragg, «The reflection of X-rays by crystals,» vol. 88, 1913.
- [23] M. Farnaldos, «Técnicas de análisis y caracterización de materiales,» 2021.
- [24] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» *ACS Publications*, pp. 309-319, 1938.
- [25] W. D. Harkins y G. Jura, «Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid,» pp. 1366-1373, 1944.