



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de
adsorción de materiales zeolíticos con estructura RHO
preparados con distintas composiciones

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Alonso Martínez, Sergio David

Tutor/a: Climent Olmedo, María José

Cotutor/a externo: VALENCIA VALENCIA, SUSANA

Director/a Experimental: VALERO JIMENEZ, JOSE

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

Agradecimientos:

Se agradece al Aula empresa CIMSA sostenibilidad la ayuda concedida para realizar el presente Trabajo Fin de Máster.

Índice

1	Abstract	1
2	Introducción	2
2.1	Química Sostenible	2
2.2	Zeolitas.....	3
2.2.1	Clasificación.....	4
2.2.2	Propiedades	6
2.2.3	Aplicaciones	7
2.2.4	Síntesis	8
2.3	Zeolitas de estructura tipo RHO	11
3	Objetivos	14
4	Procedimiento experimental.....	15
4.1	Síntesis de los materiales zeolíticos.....	15
4.1.1	Síntesis del Silicoaluminofosfato	15
4.1.2	Síntesis del Aluminogermanato.....	16
4.1.3	Síntesis del Aluminosilicato	18
4.1.4	Síntesis del Galosilicato	19
4.2	Tratamiento de calcinación	20
4.3	Técnicas de caracterización	20
4.3.1	Difracción de Rayos X	20
4.3.2	Resonancia Magnética Nuclear	21
4.3.3	Análisis Químico (ICP).....	22
4.3.4	Análisis Térmico	23
4.3.5	Adsorción de N ₂	24
4.3.6	Adsorción de CO ₂	25
4.3.7	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	27
5	Discusión de resultados	29
5.1	Silicoaluminofosfato	29
5.2	Aluminogermanato	36
5.3	Aluminosilicato.....	41
5.4	Zeolita Galosilicato	50
5.5	Comparativa entre los materiales zeolíticos de estructura RHO con distintas composiciones	51
6	Conclusiones	54
7	Bibliografía.....	55

1 Abstract

Esta tesis se centra en la síntesis y caracterización de zeolitas con estructura RHO de distintas composiciones químicas. Además, se han estudiado sus propiedades de adsorción de CO₂ y se han realizado observaciones de su estructura y composición que ayudan a comprender las posibilidades de estos materiales en procesos de separación de que involucran CO₂.

En el primer lugar, se aborda la síntesis de las zeolitas: Silicoaluminofosfato, Aluminogermanato, Aluminosilicato y Galosilicato siguiendo los métodos reportados en la bibliografía o modificaciones de ellos.

A continuación, se discute la caracterización de los materiales empleando técnicas como resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, microscopía electrónica, análisis químico y adsorción, entre otros.

Por último, se comparan las propiedades de los distintos materiales obtenidos y se discuten sus posibles aplicaciones en separación de gases.

2 Introducción

2.1 Química Sostenible

La Química Sostenible o química verde trata del desarrollo de nuevos procesos químicos que sean eficientes, económicamente viables y que se lleven a cabo de un modo respetuoso con el medio ambiente previniendo la contaminación originada por la industria química. De esta manera se busca minimizar el consumo de energía, materias primas y riesgos asociados a la producción, la manipulación y el uso de productos químicos utilizados en la industria que puedan perjudicar tanto al medio ambiente como a los seres humanos.

El concepto nace a principios de la década de los 90¹, cuando Paul Anastas, define la Química Sostenible como el “diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas”. Estos principios son los siguientes:

1. Prevención: Es mejor prevenir la generación de residuos, que tratarlos o limpiarlos una vez que se han generado.
2. Economía atómica: Se debe maximizar la eficiencia en la utilización de los recursos. Las reacciones químicas deben diseñarse de manera que se generen la mínima cantidad de residuos posible, y se utilicen los recursos de manera eficiente.
3. Síntesis más eficientes: Los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales utilizados en el proceso en el producto final, evitando la generación de subproductos y reduciendo los residuos.
4. Diseño de productos más seguros: Se deben diseñar productos químicos que sean menos tóxicos, menos peligrosos y más duraderos, y que sean compatibles con el medio ambiente.
5. Disolventes y reactivos más seguros: Se deben utilizar solventes y reactivos que sean menos tóxicos y peligrosos para el medio ambiente y la salud humana.
6. Diseño para la energía: Los procesos químicos deben diseñarse de manera que se utilice la cantidad mínima de energía necesaria, y que esta energía se genere a partir de fuentes renovables siempre que sea posible.
7. Uso de materias primas renovables: Se deben utilizar materias primas renovables siempre que sea posible, en lugar de las materias primas de origen fósil.
8. Reducción de residuos: Se deben diseñar los procesos químicos de manera que se genere la mínima cantidad posible de residuos, y estos deben ser tratados de manera segura y efectiva.

9. Catálisis: Los catalizadores deben utilizarse en lugar de reactivos estequiométricos siempre que sea posible, para reducir la cantidad de residuos generados.
10. Diseño de productos degradables: Se deben diseñar productos químicos que sean degradables en el medio ambiente, reduciendo su impacto en los ecosistemas.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación: Se deben desarrollar métodos analíticos en tiempo real para detectar y prevenir la contaminación, evitando la liberación de contaminantes al medio ambiente.
12. Química preventiva: Se deben implementar medidas de seguridad y prevención para minimizar los riesgos asociados con la fabricación, transporte, uso y eliminación de productos químicos.

En este contexto, junto a la catálisis, aparecen las zeolitas, principal tema de este trabajo. Estas mejoran las reacciones químicas gracias a su uso como catalizadores y su concepto será desarrollado a continuación.

2.2 Zeolitas

El término zeolita se remonta a 1756, cuando el químico y mineralogo Axel Fredrick Cronstedt publica un breve artículo acerca de un material procedente de una mina de cobre que desprendía agua violentamente cuando se calentaba a la llama, sin que el mineral se alterara visiblemente. Cuando este material se enfriaba volvía a hidratarse, por lo que podría someterse a ciclos sucesivos de hidratación/deshidratación. Este mineral fue denominado “zeolita”.

No fue hasta la década de los 30, cuando se descubrió que estos materiales podrían comportarse como tamices moleculares, lo que multiplicó su estudio con vistas a su aplicación industrial.²

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que presentan una distribución regular de poros y/o cavidades de dimensiones moleculares que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros TO₄ de Si y Al (u otros) que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno. De esta forma se generan redes ordenadas de porosidad uniforme que contienen canales y cavidades de dimensiones moleculares. La sustitución isomórfica de Si por Al (u otro átomo trivalente) genera defectos de carga en la estructura de la zeolita, que son compensados por la presencia de especies catiónicas fuera de la red y ocupan espacios en los poros del material. Las moléculas de agua coordinadas a estos cationes se pueden adsorber y desorber reversiblemente, lo que explica el fenómeno observado por Cronstedt.

Su composición puede describirse con la siguiente fórmula:



Donde:

- M es un catión orgánico o inorgánico de compensación de carga de valencia “n”.
- x es la fracción de Al que contiene la zeolita y se corresponde con la relación Si/Al, la cual debe ser mayor o igual a 1, según la regla de Löwenstein³ (Los puentes Al-O-Al están prohibidos en la estructura por repulsión de cargas).
- m es el número de moléculas de H₂O.

2.2.1 Clasificación

Hasta la fecha, se conocen aproximadamente 250 estructuras zeolíticas tanto de origen natural como sintético⁴ y estas vienen clasificadas por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), la cual se encarga de identificarlas con un código de 3 letras cuando se lleva a cabo la resolución de la estructura⁵.

La unidad básica para construir la estructura es el tetraedro, y la unión de un pequeño número de tetraedros genera unidades de construcción secundaria, como por ejemplo anillos formados por 4 o 6 tetraedros, dobles anillos o estructuras poliédricas. A continuación, se pueden apreciar las diferentes unidades de construcción secundaria que se conocen:

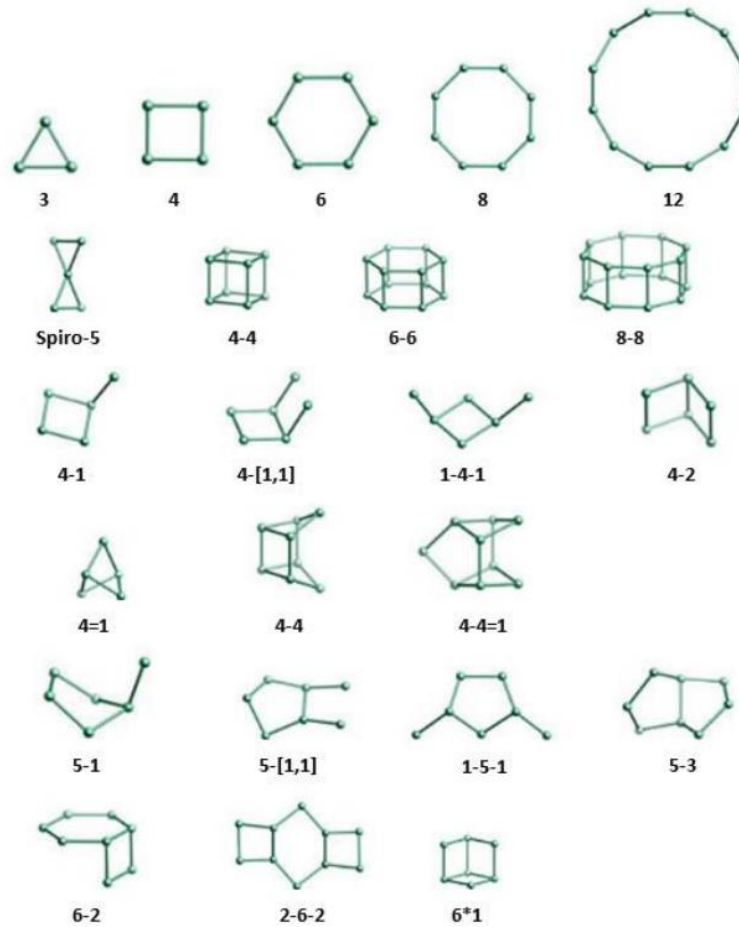


Figura 1 Unidades de construcción secundaria

Estas unidades forman cavidades y poros los cuales le dan a las zeolitas su propiedad como tamiz molecular y, según el tamaño de apertura de los poros pueden clasificarse en:

- Zeolitas de poro pequeño: diámetro formado por anillos de 8 tetraedros con tamaños de poro de alrededor de 4Å.
- Zeolitas de poro medio: diámetro formado por anillos de 10 tetraedros, de tamaño en torno a 5 Å.
- Zeolitas de poro grande: diámetro formado por anillos de 12 tetraedros y apertura cercana a 7 Å.
- Zeolitas de poro ultragrande: diámetro formado por anillos de más de 12 tetraedros, con tamaños de poro mayores de 7Å.

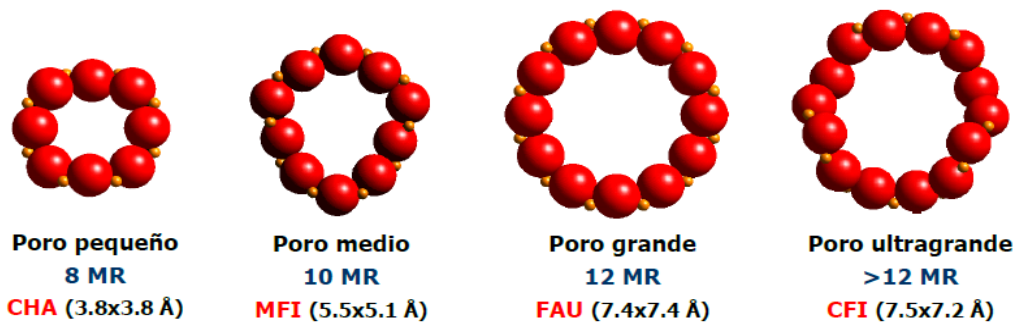


Figura 2 Clasificación según el tamaño de poro

Estos poros y cavidades pueden discurrir en distintas direcciones y estar o no interconectados, de manera que se conforma el espacio continuo que permite la difusión de moléculas por su interior. Así, las zeolitas pueden ser clasificadas en mono, bi o tridireccionales en función de que estos túneles o canales se extiendan en una, dos o tres direcciones del espacio.

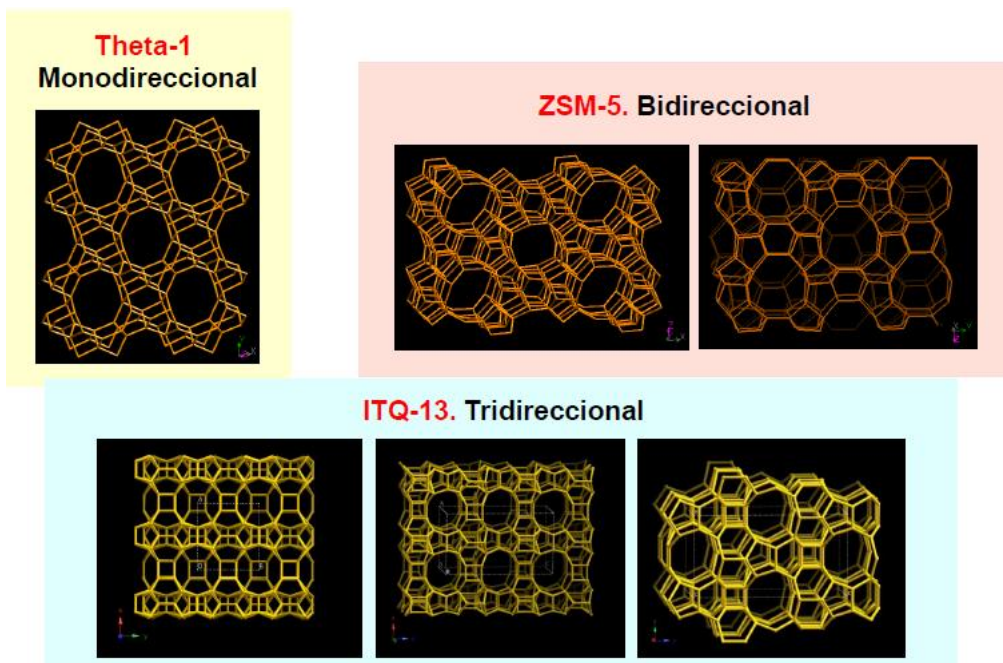


Figura 3 Clasificación según la dimensionalidad

Según la disposición de los canales, las zeolitas están constituidas por canales independientes, canales conectados o con cajas.

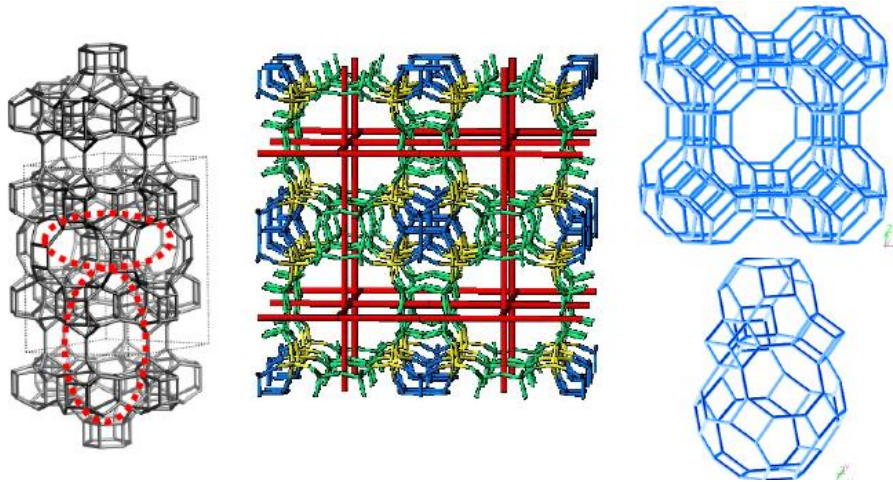


Figura 4 Clasificación según la disposición de los canales. De izquierda a derecha: Canales independientes (MWW), canales conectados (BEC) o con cajas (LTA)

2.2.2 Propiedades

Las zeolitas tienen una serie de propiedades debido a su estructura y composición:

- Propiedades ácidas o redox: Al sustituir átomos de Si por átomos trivalentes como el Al, se genera una carga negativa en la red que ha de ser compensada por cationes de origen orgánico, inorgánico o protones. Si estos cationes son metales alcalinos o alcalinotérreos se generan centros básicos en cambio, si son protones se generan centros ácidos de tipo Brönsted. Si la relación Si/Al es baja, generalmente los cationes inorgánicos compensarán la carga del Al y habrá un número alto de centros ácidos o básicos, ya que la densidad de carga en la red será mayor, además, tendrán una baja estabilidad térmica e hidrotérmica. En cambio, si la relación Si/Al es elevada se emplean cationes orgánicos amonio cuaternarios (NH_4^+), se obtendrá un menor número de centros, pero estos tendrán una fortaleza ácida mayor y una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.
- Propiedades como tamiz molecular: Estos materiales poseen una elevada área superficial debido a la presencia de poros en su estructura por lo que pueden utilizarse como adsorbentes selectivos. Según el tamaño de poro pueden discriminar entre moléculas de distintos tamaños y ser útiles en procesos de separación o procesos de adsorción y purificación de gases.
- Propiedades de intercambio iónico: Los cationes que compensan la carga negativa introducida por el Al tienen cierta labilidad y pueden intercambiarse por otros cationes. Este intercambio depende de factores como la fuerza de los centros o la relación carga/radio. Por ello, son ampliamente utilizadas como componentes de detergentes.⁶

2.2.3 Aplicaciones

Las zeolitas tienen un gran abanico de aplicaciones debido a sus peculiares propiedades y a su estabilidad térmica, siendo sin duda su mayor uso como catalizadores.

La presencia tanto de centros ácidos como básicos de distinta fuerza permite a las zeolitas utilizarse como catalizadores heterogéneos en muchos procesos. Además, al ser sustancias sólidas pueden separarse del medio de reacción y regenerarse, por lo que pueden emplearse en varios ciclos de reacción.

Una de sus características más relevantes es la selectividad de forma, pudiendo ser selectivas tanto a reactivos, como a productos o a los estados de transición.

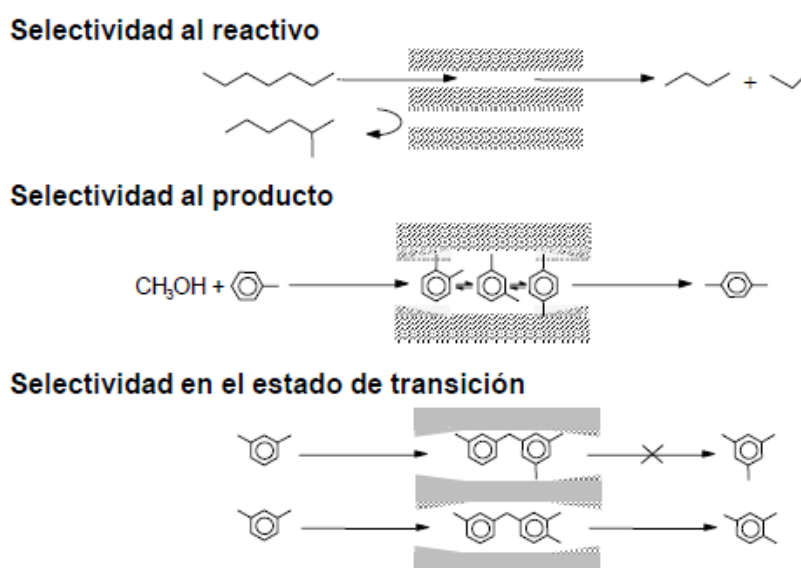


Figura 5 Esquema de la selectividad de forma de las zeolitas

Esta propiedad hace que tengan infinidad de aplicaciones en diversos campos. En el campo de refino pueden utilizarse para isomerizar parafinas ligeras. Por ejemplo, la mordenita impregnada con un metal noble como el Pt isomeriza una corriente de parafinas lineales y ramificadas C5-C6 maximizando los productos ramificados de la reacción y aumentando el número de octano de la corriente.⁷ Dentro del campo de refino pueden utilizarse también para desparafinar e isodesparafinar destilados medios y lubricantes, en reacciones de craqueo catalítico e hidrocrqueo⁸, entre otras.

En el campo de la petroquímica también son ampliamente utilizadas en procesos de isomerización de aromáticos, desproporciónación de tolueno o para sintetizar etilbenceno y cumeno. En este proceso la selectividad de forma de la zeolita permite reducir la formación de coque por reacciones de condensación y transferencia de hidrógeno (selectividad al estado de transición). La zeolita más utilizada es del tipo MCM-22 con un rendimiento global del 99% produciendo pocos polialquilatos y oligómeros.²

Las zeolitas también tienen aplicaciones medioambientales como la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), eliminación de contaminantes del agua o la

reducción de óxidos de Nitrógeno. En esta última se utiliza la zeolita chabacita intercambiada con Cu como catalizador de reducción catalítica selectiva de especies NO_x empleando NH_3 como reductor.⁹

2.2.4 Síntesis

Las primeras síntesis de zeolitas en laboratorio se llevaron a cabo a finales de los años 40, cuando Barrer y Milton sintetizaron las primeras zeolitas usando el método hidrotermal.^{10,11}

Este tipo de síntesis es el más utilizado en la actualidad y tiene las siguientes características:

- Uso de agua como disolvente. Facilita el transporte de las especies en la fase líquida, estabiliza la zeolita por llenado de poros y participa en la hidrólisis y formación de enlaces.
- Temperatura superior a 60°C , siendo los rangos habituales de temperatura entre 100 y 200°C . Para ello, se suelen emplear autoclaves cerrados (**Figura 6**).
- Uso de un agente movilizante que pueda labilizar tanto los enlaces Si-O como los enlaces Al-O. Generalmente son OH^- , por lo que el pH de la síntesis suele ser básico. También puede hacerse la síntesis en medio fluoruro utilizando F^- en lugar de hidroxilos como agente movilizante, permitiendo sintetizar zeolitas con pH cercano a neutro.
- Cationes compensadores de carga que pueden ser de carácter orgánico (amonios cuaternarios) o de carácter inorgánico (alcalinos, alcalinotérreos).

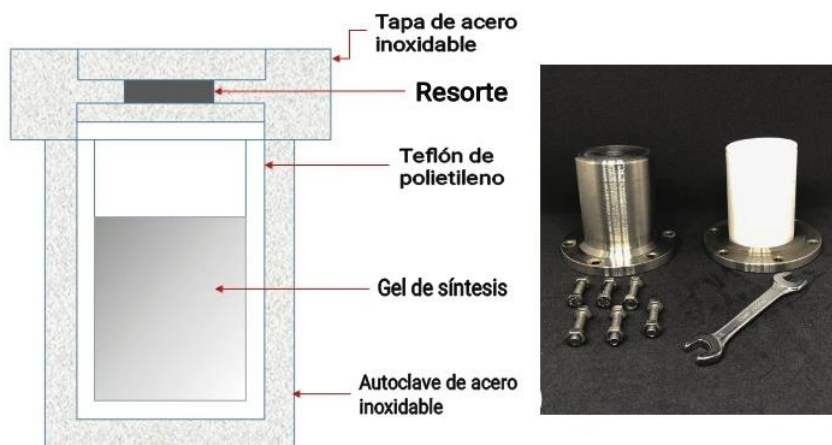


Figura 6 Esquema de un autoclave

En la siguiente figura, se esquematiza el procedimiento general de síntesis de zeolitas en medio básico:

La síntesis de las zeolitas está influenciada por numerosas variables:

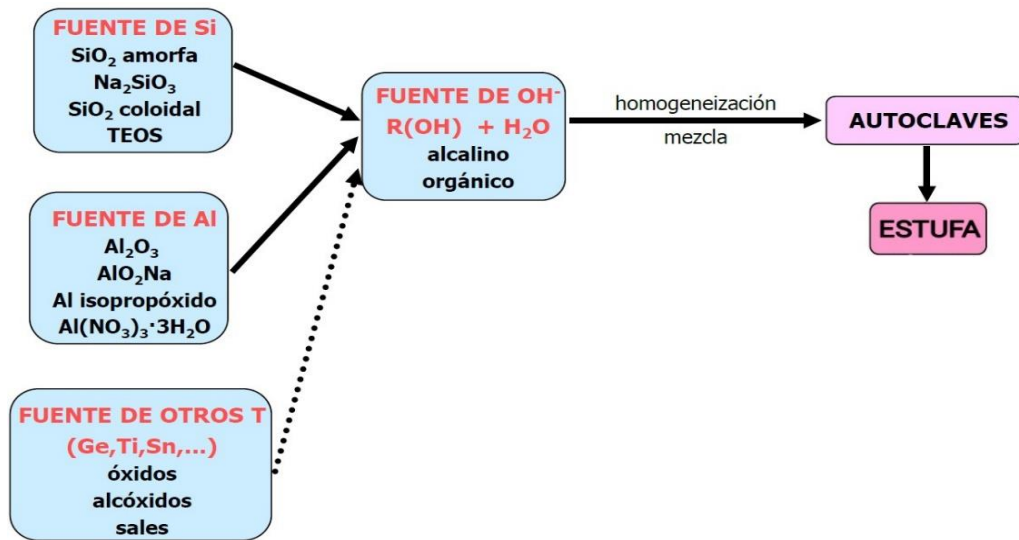


Figura 7 Procedimiento general de preparación de zeolitas

- Las más importantes son la composición química del gel, el pH, la temperatura y el tiempo
- Envejecimiento del gel: Etapa previa a la nucleación para favorecer la cristalización de la zeolita
- Cationes compensadores de carga
- Sembrado: Uso de una pequeña cantidad de zeolita para ayudar a conseguir la estructura deseada
- Otras variables que hacen que la reproducibilidad sea limitada como la naturaleza del reactor, agitación, presencia de impurezas en los reactivos, método de preparación (orden de adición) o síntesis en estático/dinámico.

2.2.4.1 Etapas de cristalización

El proceso de cristalización de las zeolitas puede dividirse en 4 etapas:

1. Etapa de inducción: Etapa de reordenación del gel. Los precursores de Al y Si se reordenan formando oligómeros aluminosilicato.
2. Etapa de nucleación: Etapa de formación de los núcleos que posteriormente aumentarán su tamaño hasta alcanzar un punto crítico (máximo) y ser estables.
3. Etapa de crecimiento cristalino: Los núcleos crecen incorporando especies de la disolución. En este punto, la velocidad del proceso de crecimiento es mayor que la de nucleación ya que los cristales crecen a partir de los núcleos formados, entonces la solución tenderá a estar menos sobresaturada y la nucleación se hará menos probable.
4. Etapa de agotamiento: Momento en el cual se agotan los precursores y la velocidad de crecimiento de los cristales disminuye. Si la zeolita no se separa del medio de reacción, ésta puede seguir hacia la formación de especies más estables como dicta el principio de Ostwald¹², por el cual

primero se forma la zeolita menos estable termodinámicamente y con el tiempo se transforma en una fase más estable, normalmente de mayor

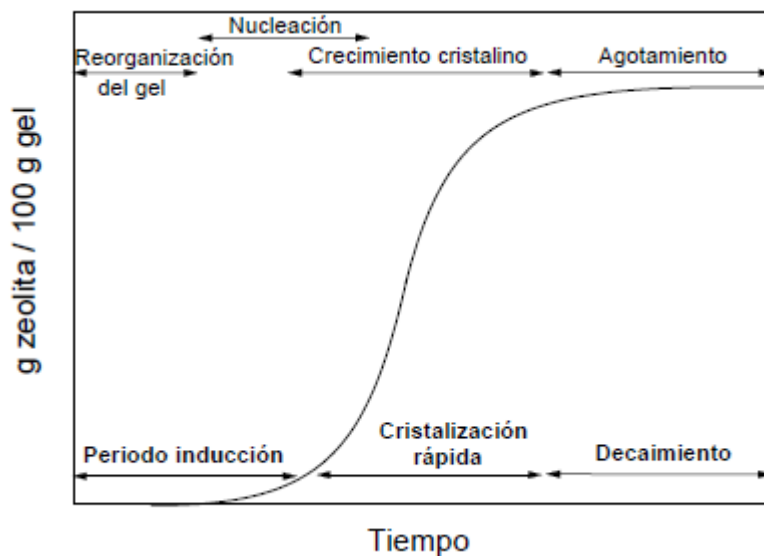


Figura 8 Cinética de cristalización de una zeolita

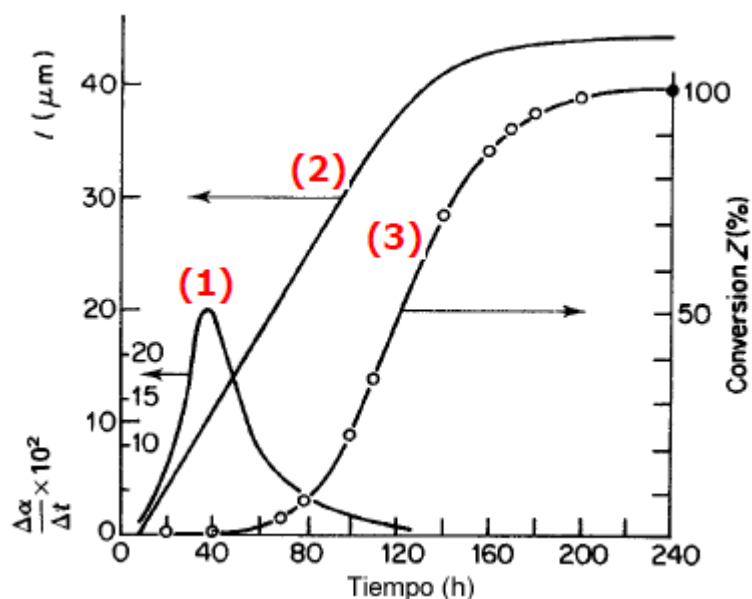


Figura 9 Curvas de cristalización. Dónde (1) es la curva de nucleación, (2) la curva de crecimiento cristalino y (3) la curva de cristalización del proceso global

2.2.4.2 Agentes directores de estructura

Los agentes directores de estructura (ADE) son moléculas orgánicas o inorgánicas que reorganizan los precursores haciendo que crezcan los silicatos o aluminosilicatos alrededor del catión orgánico/inorgánico. En el caso de ADE inorgánicos suelen utilizarse para obtener zeolitas con baja relación Si/Al. Los ADE orgánicos también son conocidos como *templates* o plantillas, ya que pueden conducir a la formación de una estructura

específica. Los ADE orgánicos pueden encontrarse disponibles comercialmente o requerir de una o varias etapas de síntesis orgánica para su obtención.

Los ADE orgánicos quedan ocluidos en los poros de la zeolita y son eliminados mediante procesos de calcinación, en los cuales se libera el espacio microporoso sin dañar la estructura.

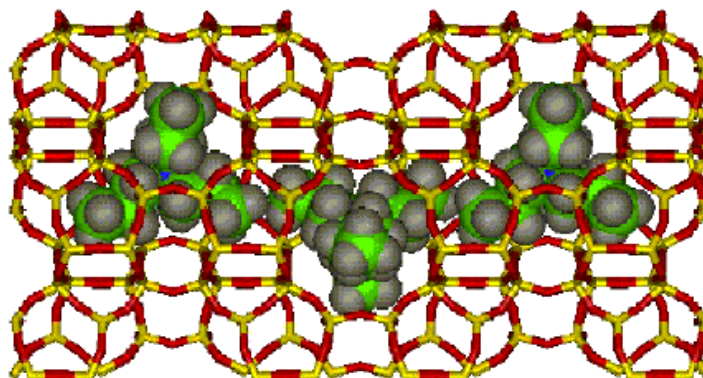


Figura 10 Ejemplo de estructura con ADE

2.2.4.3 Siembra

La adición de cristales de la zeolita que se quiere sintetizar a modo de siembra es una alternativa para conseguir la zeolita deseada promoviendo la cristalización de la estructura deseada. El tamaño y la forma de los cristales obtenidos a partir de un método de siembra suelen variar según la cantidad (%) de siembra en la mezcla.¹³

En este trabajo, se optó por probar este método para la síntesis de la zeolita galosilicato utilizando un procedimiento publicado.¹⁴

2.3 Zeolitas de estructura tipo RHO

Las zeolitas tipo RHO son zeolitas de poro pequeño que cristalizan con una simetría cúbica y tienen la siguiente composición general:

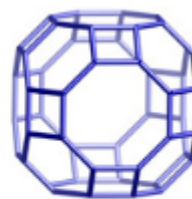


Sus parámetros de celda son $a=b=c = 14,92 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$. La densidad de red de esta zeolita es de $14,5 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$ y el código que la IZA les asigna es RHO.¹⁵

Este tipo de zeolitas están formadas por las siguientes unidades de construcción:



d8r (t-opr)



lta (t-grc)

Figura 11 Unidades de construcción presentes en las zeolitas con estructura RHO

Y la celda unidad completa de las zeolitas con estructura RHO se visualiza en la siguiente figura:

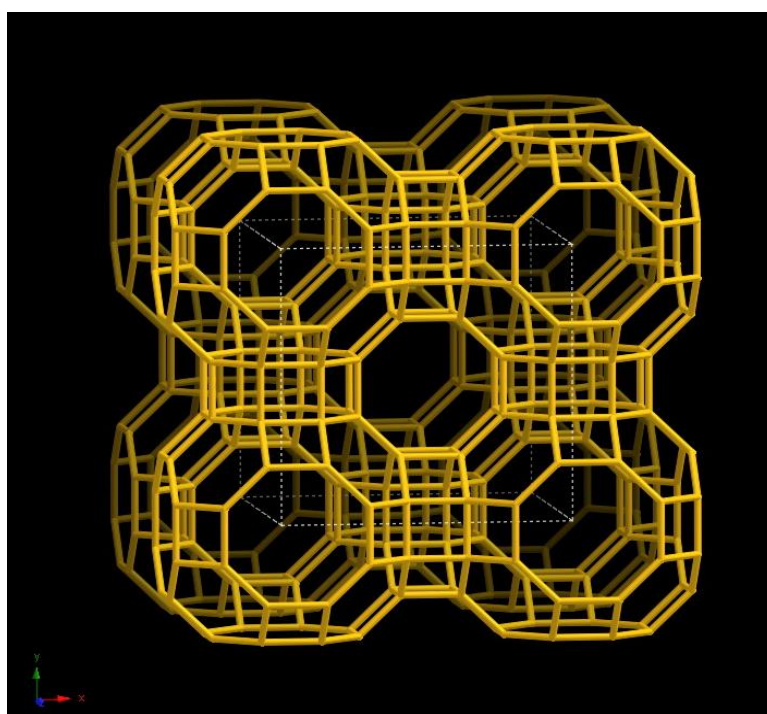


Figura 12 RHO vista a través de la dirección [100]

Su estructura está constituida por un sistema de cavidades prácticamente esféricas, interconectadas por seis ventanas pequeñas limitadas por poros de anillos de 8 miembros. La unidad estructural *lta* está conectada a través de las caras cuadradas, formando dobles anillos de 8 miembros (*d8r*).

El máximo diámetro de la esfera es de 10,43 Å y el diámetro de poro de acceso es de 3,6Å.

La zeolita RHO suele prepararse a partir de un medio libre de reactivos orgánicos y presenta una relación molar Si/Al cercana a 3¹⁶. Esta zeolita, descrita por primera vez por Robson¹⁶, se sintetiza en presencia de cationes de sodio y cesio.

Además, esta zeolita sólo se obtiene libre de impurezas en un rango muy estrecho de condiciones experimentales. La estructura de la zeolita RHO es más cerrada de lo que podría parecer, pero durante el proceso de adsorción-desorción, la estructura muestra una flexibilidad considerable. Este mecanismo fue confirmado en particular por el análisis de Rietveld de difractogramas de rayos X de la zeolita, antes y después de la deshidratación¹⁷. La topología de la estructura, una disposición cúbica centrada en el cuerpo de las cavidades unidas a través de anillos de 8 miembros dobles permanece inalterada durante este proceso de deshidratación, pero se produce una deformación tetraédrica de las cavidades y una contracción de las aberturas de los poros de los anillos de 8¹⁸. Una de las aplicaciones en las que la zeolita RHO posee un excelente rendimiento es la síntesis selectiva de dimetilamina a partir de metanol y amoníaco.¹⁹

El número de cationes de compensación de carga se controla a través de la relación Si/Al, y en algunos casos existe interés en sintetizar materiales con relaciones 1:1 con el fin de maximizar los sitios capaces de interactuar con ciertas especies adsorbidas y poder llevar a cabo separación de mezclas.

La zeolita RHO puede prepararse también con mayor relación Si/Al (superior a 4) y, en este caso, además de Na y Cs, se emplea un éter corona en la síntesis¹⁸. Esta zeolita en forma de aluminosilicato ha mostrado excelentes propiedades como adsorbente selectivo de CO₂ en separaciones de gases CO₂/CH₄^{20,21} y otras mezclas tales como CO₂/N₂ y CO₂/CO^{22,23}.

Además, se ha descrito el material de estructura RHO en forma de silicoaluminofosfato, denominado DNL-6²⁴, así como en composiciones aluminogermanato²⁵ y galosilicato¹⁴.

La modificación de la composición química de la zeolita influye en gran medida en sus propiedades como adsorbente pudiendo cambiar la polaridad y, de este modo, la afinidad por unas moléculas frente a otras.

Este trabajo se centra en la preparación de estos materiales con el fin de estudiar sus propiedades de adsorción para potenciales usos en separación de gases.

3 Objetivos

Este proyecto tiene como objetivo la síntesis y caracterización de la zeolita de tamaño de poro pequeño de estructura RHO obtenida en distintas composiciones químicas. En particular, se pretende llevar a cabo la síntesis en forma de aluminosilicato, de aluminogermanato, de galosilicato y de silicoaluminofosfato para realizar un estudio comparativo de sus propiedades y analizar la influencia de la composición de la red zeolítica en sus propiedades de adsorción.

Para ello, se seguirán los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía y los materiales obtenidos se caracterizarán empleando distintas técnicas, tales como difracción de rayos X en polvo, análisis químico, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica, adsorción de N₂, y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos, entre otras. Por último, se estudiarán las propiedades de adsorción de CO₂, cuya separación de otros componentes resulta de gran interés en la actualidad.

4 Procedimiento experimental

En este apartado se describe el procedimiento de síntesis para todos los materiales preparados, así como los correspondientes métodos de caracterización de cada uno de ellos.

4.1 Síntesis de los materiales zeolíticos

Las zeolitas Silicoaluminofosfato²⁴, Aluminogermanato²⁵, Aluminosilicato¹⁸ y Galosilicato^{14,26} se sintetizaron siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía. Los materiales obtenidos se han denominado por el acrónimo SAM_XX.

4.1.1 Síntesis del Silicoaluminofosfato

4.1.1.1 Síntesis del material SAM04

En un vaso de polipropileno se añaden 4,08g (19,98 mmoles) de Isopropóxido de Aluminio, 0,91g (4,37 mmoles) de Tetraetil Ortosilicato (TEOS), 1,85g (16,05 mmoles) de Ácido fosfórico y 2/3 del H₂O Mili-Q necesaria (11,68 g-648,9 mmoles). Se agita la disolución con un agitador mecánico, hasta que la hidrólisis del TEOS se haya completado (aproximadamente 1h30min). A continuación, se añaden 0,73g (2 mmoles) de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y 1,46g (20 mmoles) de dietilamina (DEA) disueltos en 1/3 del H₂O Mili-Q necesaria (6,15g-341,3 mmoles) los cuales actúan como ADE de la síntesis y se deja agitando durante 30 minutos más.

Transcurrido cierto tiempo, se calcula cuánto debería pesar el gel teniendo en cuenta que en la hidrólisis del TEOS se consume H₂O, de esta forma ajustamos la cantidad de H₂O correspondiente a la composición del gel deseada mediante pesada del gel y adición del agua necesaria

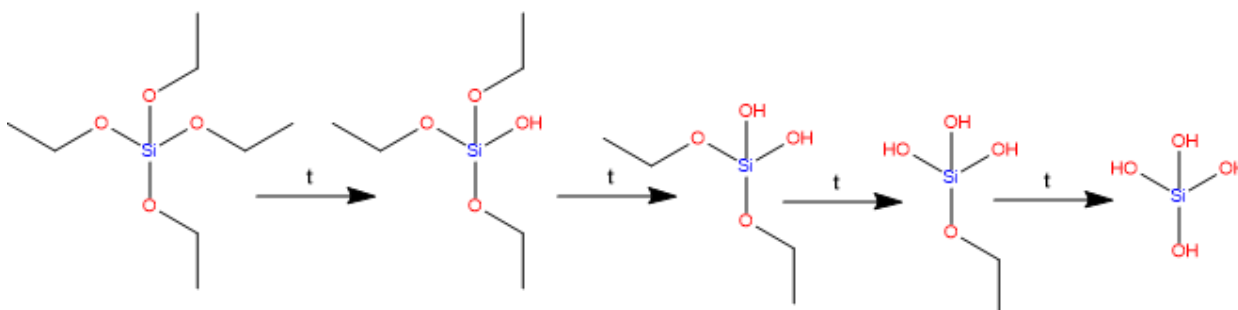


Figura 13 Representación de hidrólisis del TEOS

De esta manera, la composición final del gel de síntesis del silicoaluminofosfato RHO fue:

0,5 Al₂O₃:0,4 P₂O₅: 0,2 SiO₂: 1 DEA: 0,1 CTAB: 50 H₂O

Una vez la mezcla está homogeneizada se transfiere a tres recipientes de teflón de 35 mL y estos se introducen en sendos autoclaves de acero inoxidable.

Estos autoclaves se introducen en una estufa con agitación continua (45 rpm) a 200°C durante 1,2 y 3 días.

Transcurrido el tiempo de cristalización, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar y se mide el pH de la mezcla de síntesis, obteniéndose 9,50, un pH esperado como se ha comentado antes en las síntesis en medio básico. Se recoge un sólido de color marrón que se filtra con embudo Büchner lavando el material con agua destilada para bajar el pH de las aguas de lavado a uno más cercano a neutro y recuperando el sólido en el filtro para su posterior análisis.

Seguidamente, se introduce el sólido en una estufa a 100°C para secarlo totalmente, y posteriormente caracterizarlo mediante los ensayos pertinentes.

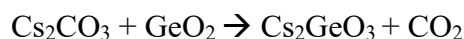
4.1.1.2 Síntesis del material SAM12

Este material se sintetizó bajo la tesitura de obtener mayor cantidad de producto, por lo que utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente se pesaron cantidades similares de reactivos y se dividió el gel en dos recipientes de teflón, se hizo reaccionar y se trató de la misma manera obteniéndose una composición final del gel de síntesis parecida.

4.1.2 Síntesis del Aluminogermanato

Para esta zeolita fue necesario sintetizar dos precursores: Germanato de Cesio y Metagermanato de Sodio.

4.1.2.1 Síntesis del primer precursor



Se parte de la tesitura de sintetizar suficiente precursor por lo que se toman aproximadamente 15 mmoles de cada reactivo. La síntesis se prepara con 4,88 g (14,98 mmoles) de Cs₂CO₃ junto con 1,55 g (14,81 mmoles) de GeO₂. Ambos son mezclados íntimamente en un crisol de porcelana y llevados a una mufla a 600°C durante 16 horas.

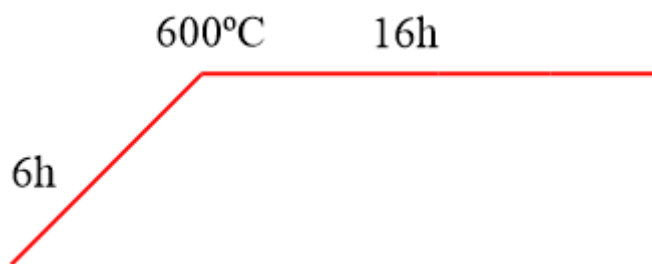
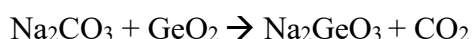


Figura 14 Esquema de calentamiento para la síntesis de Germanato de Cesio

Se obtienen 5,83 g de producto.

4.1.2.2 Síntesis del segundo precursor



De nuevo, se parte de la tesitura de sintetizar suficiente precursor por lo que se toman aproximadamente 15 mmoles de cada reactivo. La síntesis se prepara con 1,59 g (15,02 mmoles) de Na_2CO_3 junto con 1,56 g (14,93 mmoles) de GeO_2 . Ambos son mezclados íntimamente en un crisol de porcelana y llevados a una mufla a 800°C durante 24 horas.

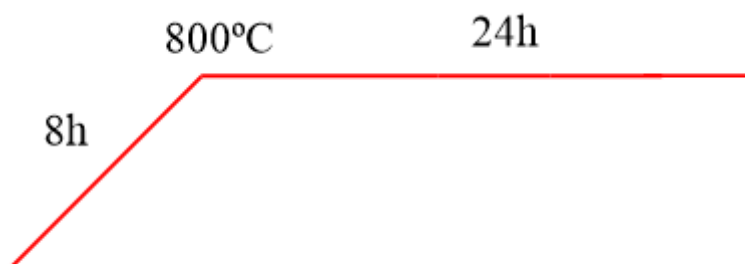


Figura 15 Esquema de calentamiento para la síntesis de Metagermanato de Sodio

Debido a la alta temperatura de la reacción, el producto quedó fundido en el crisol, no pudiéndose obtener tanta cantidad de producto como se hubiera esperado (2,05 en dos síntesis). Por ello, para obtener la zeolita se buscaron otras fuentes de Na y Ge que habitualmente se emplean en síntesis de zeolitas, en concreto, GeO_2 y NaOH .

En cuanto a la síntesis de la zeolita como tal, se calcularon los mmoles necesarios de Na y Ge necesarios para paliar la falta del segundo precursor, y se utilizaron las cantidades correspondientes de GeO_2 y NaOH . En un vaso de polipropileno se añaden 3,65g (9,36 mmoles) de Cs_2GeO_3 , 1,84 g (17,57 mmoles) de GeO_2 , 2,64 g (32,25 mmoles)

de Aluminato sódico (52% Al_2O_3 , 42% Na_2O 6% H_2O), 1,04 g de NaOH (26,11 mmoles) y 17,05 g de H_2O (947,34 mmoles). Este gel se homogeneiza con agitación mecánica a temperatura ambiente durante 6 días.

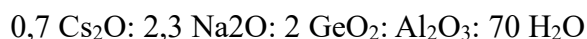
Una vez pasado el tiempo, se añade H_2O hasta el peso inicial para reponer el agua evaporada durante el proceso de agitación del gel. Una vez añadida se transfiere el gel a dos recipientes de teflón de 35 mL y estos se introducen en sendos autoclaves de acero inoxidable.

Estos autoclaves se introducen en una estufa a 60°C durante 6 horas y 2 días.

Transcurrido el tiempo de cristalización, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar y se mide el pH del material, obteniéndose 11,39, un pH esperado como se ha comentado antes en las síntesis en medio básico. Se recoge un sólido de color blanquecino que se filtra con embudo Büchner lavando el material con agua destilada para bajar el pH de las aguas de lavado a uno más cercano a neutro y recuperando el sólido en el filtro para su posterior uso.

Seguidamente, se introduce el sólido en una estufa a 100°C para secarlo totalmente, y posteriormente caracterizarlo mediante los ensayos pertinentes.

De esta manera, la composición final de gel de síntesis del aluminogermanato RHO fue:



4.1.3 Síntesis del Aluminosilicato

En un vaso de polipropileno se añaden 0,67 g (2,55 mmoles) de Éter Corona (18 Crown-6-Ether) (que en esta reacción actuará como agente director de estructura), 0,55 g de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3,65 mmoles), 0,22 g (5,6 mmoles) de NaOH y 4,47 g de H_2O (248 mmoles). Este gel se deja agitando con paleta acoplada a un motor hasta llegar a homogeneidad en la mezcla. Una vez conseguida se añaden 0,95 g (11,6 mmoles) de aluminato sódico (54,3% Al_2O_3 , 40,94% Na_2O y 5,26% H_2O) y se vuelve a dejar homogeneizando el gel. A continuación, se añaden 7,53 g (125,3 mmoles) de sílice coloidal (40%) (LUDOX AS-40) y se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas.

Una vez pasado el tiempo, se añade H_2O hasta el peso inicial debido a que durante el proceso de agitación se evapora H_2O . Una vez añadida, se transfiere el gel a dos recipientes de teflón de 35 mL y estos se introducen en sendos autoclaves de acero inoxidable.

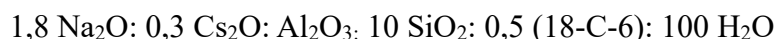
Estos autoclaves se introducen en una estufa con agitación continua (45 rpm) a 125°C durante 3 y 5 días.

Transcurrido el tiempo de cristalización, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar y se mide el pH del material, obteniéndose 11,34, un pH esperado como se ha comentado antes en las síntesis en medio básico. Se recoge un sólido de color blanquecino

que se filtra con embudo Büchner lavando el material con agua destilada para bajar el pH de las aguas de lavado a uno más cercano a neutro y recuperando el sólido en el filtro para su posterior uso.

Seguidamente, se introduce el sólido en una estufa a 100°C para secarlo totalmente, y posteriormente caracterizarlo mediante los ensayos pertinentes.

De esta manera, la composición final del gel de síntesis del aluminosilicato RHO fue:



4.1.4 Síntesis del Galosilicato

En un vaso de polipropileno se añaden 1,87 g (10 mmoles) Ga_2O_3 y se disuelven en la mínima cantidad de agua posible. Paralelamente, se disuelven 2,37 g de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (15,85 mmoles) y 0,56 g (14 mmoles) de NaOH en la parte restante de agua, teniendo que sumar ambas la cantidad de agua requerida, en este caso 9,74 g de H_2O (541,1 mmoles). Se añade la disolución de las bases a la disolución de Galio y se deja agitando la disolución con paleta acoplada a un motor hasta llegar a homogeneidad en la mezcla. Una vez conseguida se añaden 4,66 g de silicato sódico (25,8% SiO_2 , 10,7% Na_2O y 63,5% H_2O) y se deja agitando a temperatura ambiente durante 5 días.

Una vez pasado el tiempo se añade H_2O hasta el peso inicial debido a que durante la agitación evapora H_2O . Una vez añadida, se transfiere el gel a dos recipientes de teflón de 35 mL y estos se introducen en sendos autoclaves de acero inoxidable.

Estos autoclaves se introducen en una estufa en estático a 100°C durante 2 y 4 días.

Transcurrido el tiempo de cristalización, se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar y se mide el pH de la mezcla de síntesis, obteniéndose 13,25, un pH esperado como se ha comentado antes en las síntesis en medio básico, aunque algo superior a lo normal. Se recoge un sólido de color blanquecino que se filtra con embudo Büchner lavando el material con agua destilada para bajar el pH de las aguas de lavado a uno más cercano a neutro y recuperando el sólido en el filtro para su posterior uso.

Seguidamente, se introduce el sólido en una estufa a 100°C para secarlo totalmente, y posteriormente caracterizarlo mediante los ensayos pertinentes.

De esta manera, la composición del gel de síntesis del galosilicato RHO fue:



En este caso, la síntesis no fue exitosa y no se llegó a obtener la estructura RHO deseada incluso empleando dos fuentes diferentes de silicato sódico, como se verá posteriormente en la discusión de resultados, por lo que se intentaron otros métodos de síntesis: Uno de ellos utilizando zeolita RHO como siembra y otra con Ga metal como fuente de Ga.

En el caso de la siembra se toma la cantidad de sílice necesaria y de su totalidad en peso se añade un 2% en peso como siembra de zeolita Aluminosilicato RHO, restando esta cantidad tomada de siembra del total de sílice necesario. Esta síntesis se repitió posteriormente con diferentes temperaturas de cristalización (100°C en estático y 125° en rotación) y con un 5% de siembra resultando igualmente en una estructura no deseada.

Por último, se probó a cambiar la fuente de Ga, tomando la misma cantidad de mmoles que eran necesarios de Ga₂O₃, pero en forma de Ga metal resultando igualmente en un resultado no deseado.

4.2 Tratamiento de calcinación

En el caso de las zeolitas Silicoaluminofosfato y Aluminosilicato fueron sometidas a un tratamiento de calcinación a alta temperatura para eliminar la materia orgánica (el ADE) ocluido en los poros de la zeolita de forma que este se descomponga, liberándose así la porosidad y de esta forma poder conocer parámetros como la superficie específica o el volumen de microporo.

Según el procedimiento, se toma una cantidad significativa de zeolita y se lleva a un crisol de porcelana. Este se introduce en una mufla donde es sometido a una rampa de calentamiento. Esta consta de 3 etapas: En la primera se calienta a una temperatura no muy elevada durante dos horas y se mantiene durante las 2 siguientes. Por último, se eleva la temperatura de nuevo durante las siguientes 2 horas hasta la temperatura final y se mantiene durante 6 horas. Los programas utilizados para las zeolitas con ADE se especificarán en los apartados correspondientes de discusión de resultados.

Cuando la calcinación se completa, se analizan todas las muestras por difracción de rayos X para comprobar si la calcinación produce algún cambio significativo en la estructura de la zeolita.

4.3 Técnicas de caracterización

4.3.1 Difracción de Rayos X

Esta técnica permite conocer la cristalinidad y estructura de un compuesto de carácter sólido, normalmente en polvo. El fundamento 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. Así, se formula la ley de Bragg²⁷:

$$\lambda = 2 \cdot d_{(h \cdot k \cdot l)} \sin \theta$$

Dónde:

- λ es la longitud de onda del haz de rayos incidente
- d es la distancia entre los planos de reflexión con índices de Miller (h·k·l)
- θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos sobre la muestra a analizar.

Para la obtención de los difractogramas se utiliza el difractómetro CUBIX PRO PANalytical, que cuenta con un detector PANalytical X'Celerator usando muestras sólidas en polvo. Se usa radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,5406 \text{ \AA}$, I $_2$ /I $_1=0,5$), con voltaje de 45 kV e intensidad de 40 mA. El rango de medida fue de 2.0° a 40° (2θ), con paso de 0,020° (2θ) y un tiempo de medida de 0,3 segundos por paso. La medida se realiza en condiciones normales a 298K, rotando la muestra durante la misma a 0,5 revoluciones por segundo.

Para analizar los difractogramas se emplea el programa X'Pert HighScore Plus.



Figura 16 Difractómetro CUBIX

4.3.2 Resonancia Magnética Nuclear

Comúnmente denominada RMN, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una técnica utilizada para identificar moléculas o la estructura de un compuesto. Mide tanto muestras sólidas como líquidas. Se fundamenta en la interacción entre los momentos magnéticos de los núcleos con diferente spin y campo magnético externo aplicado de manera intensa y constante. Este campo se aplica a una frecuencia determinada y los núcleos atómicos vibran a una frecuencia determinada al cambiar de nivel energético (su spin nuclear debe ser distinto de cero) produciéndose un desdoblamiento. Normalmente los equipos constan de un imán, un emisor y un detector de radiofrecuencia²⁸.

Para la caracterización de muestras de carácter orgánico como el éter corona se utilizaron los espectros de RMN de líquidos ^1H y ^{13}C de las muestras disueltas en disolventes deuterados empleando el equipo Bruker 300 Ultrashield.

La técnica de RMN de muestras en estado sólido se utiliza para el análisis de zeolitas. En estos ensayos se dispone la muestra con un ángulo determinado respecto al eje vertical, el denominado “ángulo mágico” (MAS-RMN) a 54°44”. Se produce un

ensanchamiento de la señal debido a la interacción dipolar entre núcleos o el desplazamiento químico en sólidos. De modo que reajustando el ángulo se consigue reducir parte del ensanchamiento aumentando la resolución del pico.

Para la caracterización de las zeolitas se han realizado medidas de RMN en estado sólido de los núcleos ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P empleando el equipo Bruker AV-400-WB.



Figura 17 Equipo de RMN de Sólidos

4.3.3 Análisis Químico (ICP)

La espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una técnica utilizada para determinar la composición de los elementos de un determinado compuesto.

Se fundamenta en la absorción o generación de radiación por parte del elemento al relajarse de un estado excitado a un estado fundamental o viceversa. Esta energía que desprende o absorbe es característica de cada elemento y su intensidad es proporcional a la concentración del mismo en el compuesto.

En los análisis la muestra es disgregada en una mezcla de ácidos HF/HNO₃/HCl en proporciones de volumen 1/1/3 a 40°C. Estas disoluciones son enrasadas hasta 60 mL de agua mili-Q una vez la muestra ha sido disuelta y se obtiene la recta de calibrado adecuándola a la concentración de analito. Las muestras fueron analizadas en el equipo Varían 715-ES



Figura 18 Equipo de ICP

4.3.4 Análisis Térmico

Determina la pérdida de peso que un material sufre al ser tratado a distintas temperaturas. Se le conoce como análisis termogravimétrico (TGA).

Las medidas se efectúan hasta 1000°C en un equipo Mettler Toledo TGS/SDT851e a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ y con una corriente de aire cuyo flujo es de 20 mL min⁻¹.



Figura 19 Analizador Termogravimétrico

4.3.5 Adsorción de N₂

Para determinar el área superficial y el volumen de microporo de las muestras calcinadas se utiliza la técnica de adsorción y desorción de N₂ a 77K, temperatura a la cual el N₂ condensa.

Para la determinación de la superficie específica de la zeolita se utiliza la ecuación BET (Brunauer, Emmet y Teller)²⁹ que se basa en una adsorción física en multicapa del adsorbato (N₂ en este caso) sobre el adsorbente sólido (nuestra zeolita), asumiendo que no se produce ningún tipo de reacción entre ambos. Este modelo responde a 3 hipótesis: que todos los centros de adsorción son equivalentes; que la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos y que sobre cada centro pueden adsorberse varias capas moleculares. Este modelo puede aplicarse a cada una de las monocapas por separado y su ecuación linealizada es:

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

Donde:

- P es la presión parcial de vapor del adsorbato gas en equilibrio con la superficie a 77K
- P_o es la presión de saturación del adsorbato gas
- V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a presión P
- V_m 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 $P/V \cdot (P_o - P)$ frente a P/P_o podemos obtener el volumen de gas necesario para rellenar la monocapa (V_m) a partir de la ecuación linealizada y obtener la superficie BET en m²/g, ya que el valor del área ocupada por cada molécula de N₂ es conocido (16,4Å).

Para determinar el volumen de microporo se utiliza el método “t-plot” desarrollado por Boer y col. en 1966. Se basa en la comparación de la cantidad adsorbida a diferentes presiones con un estándar no poroso. Las muestras son desgasificadas a 400°C durante un periodo mínimo de 8 horas lo que permite eliminar todas las sustancias que puedan quedar adsorbidas en los poros (agua y orgánicos) y así realizar medidas de las isotermas de adsorción de N₂ a 77K sobre el material activado.

El equipo utilizado para las medidas es un analizador volumétrico Micromeritics ASAP 2420.



Figura 20 Equipo de adsorción de N₂

4.3.6 Adsorción de CO₂

Para determinar el área superficial y el volumen de microporo de las muestras calcinadas se utilizó también la técnica de adsorción de CO₂ a 25°C, temperatura a la cual el CO₂ puede existir en forma líquida.

Para la determinación de la superficie específica de la zeolita se utiliza la ecuación Dubinin-Astakhov³⁰ que se basa en una adsorción física en multicapa del adsorbato (CO₂ en este caso) sobre el adsorbente sólido (nuestra zeolita), asumiendo que no se produce ningún tipo de reacción entre ambos. Se determina el área superficial a través de la cantidad de CO₂ que es necesaria para rellenar una monocapa. Este modelo proviene de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, pero más tarde Dubinin desarrolló la teoría de llenado volumétrico de microporos que contribuyó a la clasificación de los adsorbentes microporosos y a la comprensión de las adsorciones físicas en superficies porosas³¹ dándose la siguiente ecuación³² que puede aplicarse a cada una de las monocapas por separado:

$$\log Q = \log Q_o - \left(\frac{RT}{\beta E_o}\right)^n \times \left(\log \frac{P_o}{P}\right)^n$$

Donde:

- β es el coeficiente de afinidad del gas de análisis con respecto al gas P₀
- E₀ es la energía de adsorción característica (kJ/mol)
- n es el exponente de Astakhov.
- P es la presión de equilibrio
- P₀ es la presión de vapor a la que se satura el gas a una temperatura T

- Q es la cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio (cm^3/g STP)
- Q_0 es la capacidad del microporo (cm^3/g STP)
- R es la constante de los gases ($0,0083144$ kJ/mol)
- T es la temperatura de análisis

El equipo utilizado para las medidas es el Micromeritics ASAP 2010 modificado con un baño termostático con recirculación líquida lo que permite un control preciso de la temperatura y obtener isotermas de alta resolución hasta 1 bar de presión. Antes de cada medición se desgasifican las muestras a 400°C y condiciones de vacío durante toda la noche. En el caso de la zeolita aluminogermanato se realizó además una medida en la que la temperatura de desgasificado fue de 200°C .



Figura 21 Equipo de adsorción de CO_2

4.3.7 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Mediante esta técnica se obtienen imágenes a gran resolución de los compuestos sintetizados, de esta manera podemos ver el tamaño y morfología de los cristales al igual que la distribución y forma de estos.

Esta técnica se basa en un haz de electrones que se focaliza a través de un sistema de lentes magnéticas que interactúan con la muestra y emiten electrones como se aprecia en la siguiente figura:

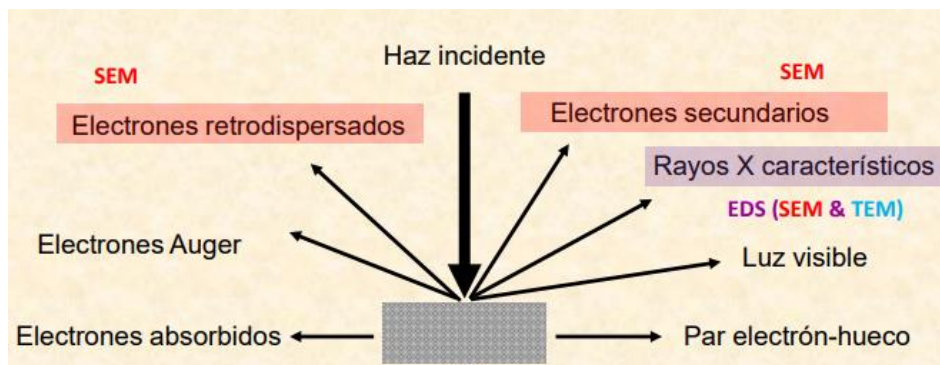


Figura 22 Mecanismo de emisión de electrones SEM

Aunque se emitan todas las señales solo conformarán la imagen que obtenemos los electrones retrodispersados y los electrones secundarios; esta tiene una mayor resolución que los rayos X usando un detector de centelleo. Esta técnica trabaja en condiciones de alto vacío ($P=10^{-10}$ Pa) debido a que el aire no es transparente a los electrones por lo que podría interferir en la medida. Además, esta técnica permite trabajar a resoluciones muy elevadas con potenciales que varían entre los 0,2 y 5kV.

Para su utilización, la muestra se prepara esparciendo el compuesto en polvo sobre un film de doble cara pegado a un portamuestras.

Este equipo a su vez puede llevar acoplado un detector de rayos X (SEM-EDX) de modo que permitiría la caracterización química de materiales y podríamos llevar a cabo microanálisis puntuales en zonas de la superficie de un compuesto, incluso mapeados de elementos mayoritarios en las muestras analizadas. La técnica consiste en excitar la muestra con una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) de modo que se disipa parte de la energía absorbida, expulsando un electrón del núcleo. Teniendo un hueco, un electrón de una capa superior con mayor energía exterior ocupa su lugar, liberando la diferencia de energía en forma de rayos X generando un espectro característico del átomo que la origina. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

El equipo utilizado pertenece al Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València y el modelo es un ULTRA 55 de la compañía ZEISS con 3

detectores acoplados: Un detector de electrones secundarios SE2 e in lens, un detector de electrones retrodispersados *AsB* e *in lens EsB* y un detector de energía dispersiva de rayos X EDS.



Figura 23 Equipo de Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

5 Discusión de resultados

Los materiales zeolíticos se sintetizan siguiendo los procedimientos descritos en el procedimiento experimental. Los sólidos obtenidos tras la cristalización corresponden con las muestras denominadas SAM_XX.

Estos materiales han sido caracterizados mediante diversas técnicas también descritas en el procedimiento experimental.

5.1 Silicoaluminofosfato

En primer lugar, se presentan los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos en los experimentos de síntesis del silicoaluminofosfato (SAPO) de estructura RHO (DNL-6). Si se comparan los difractogramas de las muestras con el de una muestra tomada como referencia, se observa que los picos de difracción de las muestras coinciden, en mayor medida, con los de la muestra patrón, lo que nos indica que la zeolita se ha obtenido de forma pura y sin contener material amorfo.

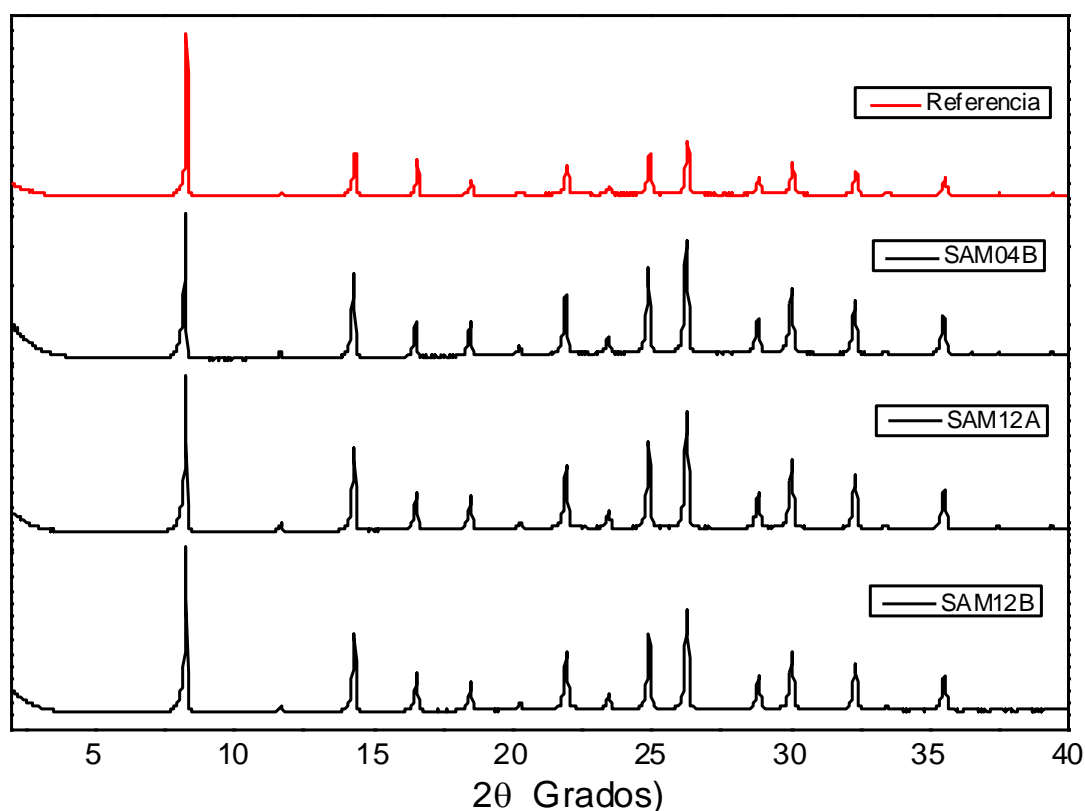


Figura 24 Comparación entre zeolita RHO tomada como referencia y muestras de SAPO-RHO sintetizadas

Siguiendo con la caracterización de las muestras de silicoaluminofosfato, se emplearon distintas técnicas con la finalidad de conocer con exactitud la composición de

los materiales. En primer lugar, se realizaron medidas de análisis químico (ICP) y análisis termogravimétrico.

Análisis químico (ICP)

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

Tabla 1. Análisis químico de las muestras de SAPO-RHO

	% P	% Si	% Al	Relación Si/Al	Relación Al/P	Relación Si/(Al+P)
SAM04B	9,41	2,81	22,85	0,12	2,78	0,089
SAM12A	8,98	3,39	20,13	0,16	2,57	0,116
SAM12B	9,25	3,50	20,49	0,17	2,54	0,117

La relación estequiométrica utilizada en el gel de síntesis es Si/Al=0,2, Al/P=1,25 y Si/(Al+P) =0,111. Experimentalmente se ha obtenido una relación inferior en el mejor caso 0,17 y la más alejada 0,12, para la relación Si/Al, aproximadamente 2,5 en la relación Al/P y 0,117 en la mayor de Si/(Al+P). Esto sugiere que se ha incorporado preferencialmente mayor cantidad de Al de lo esperado o menos cantidad de P o Si.

Análisis termogravimétrico

En este tipo de análisis se mide la pérdida de peso al aumentar la temperatura. Como se puede observar en la **figura 25**, existe una pérdida de masa del 28,31% hasta 1000°C, teniendo lugar en varias etapas correspondientes a la pérdida de agua y material orgánico ocluido en el interior de los poros. Prácticamente toda la materia orgánica se pierde por debajo de los 600°C, por lo que esta fue la temperatura seleccionada para la calcinación del material.

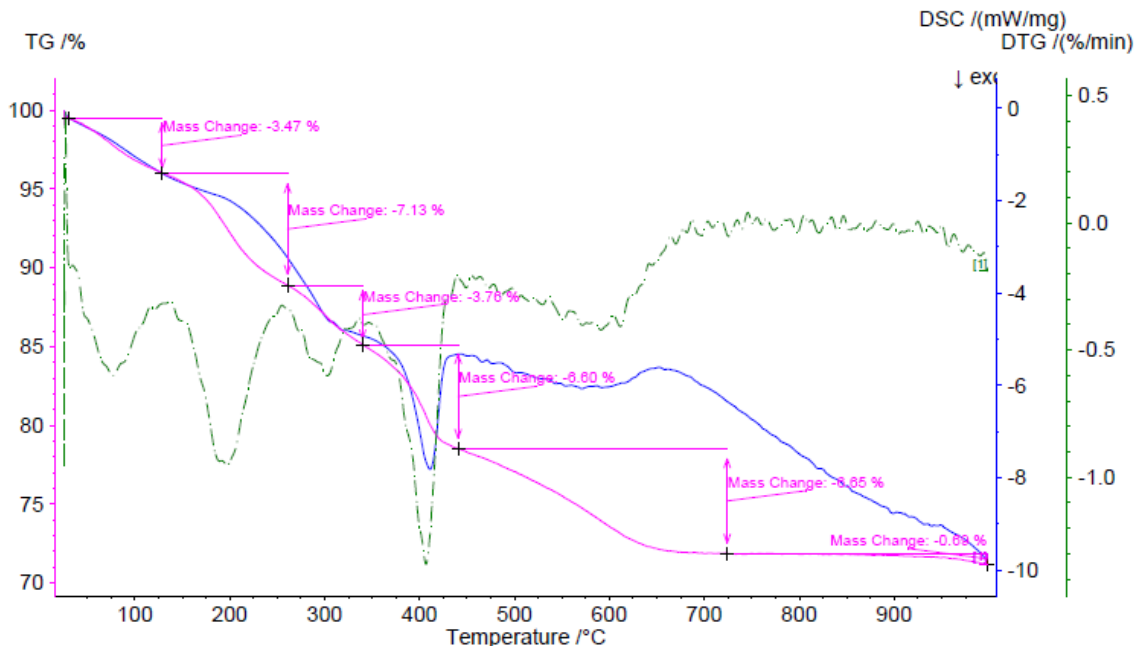


Figura 25 Análisis termogravimétrico del SAPO con estructura RHO (muestra SAM12A)

Teniendo en cuenta el análisis termogravimétrico, la rampa de calcinación utilizada fue:

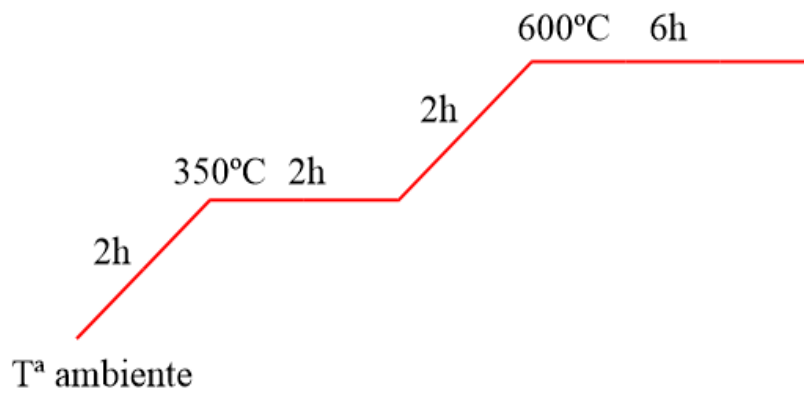


Figura 26 Rampa de calcinación del SAPO-RHO

Para analizar el estado de los distintos elementos que forman parte de la red del material zeolítico SAPO-RHO, se realizan medidas de los espectros de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P .

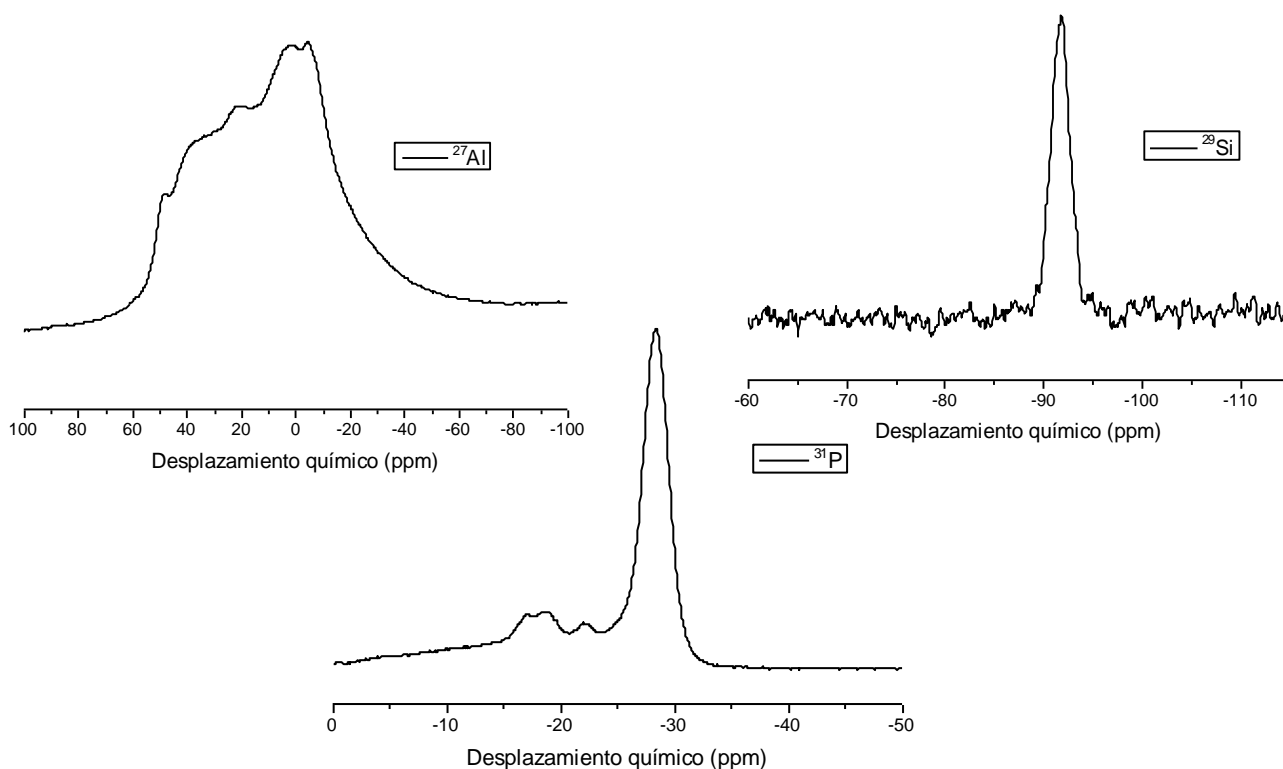


Figura 27 RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P del SAPO-RHO

El espectro de RMN de ^{27}Al muestra una señal ensanchada comprendida entre 60 y -40 ppm, esto puede ser debido a que la constante cuadrupolar es muy grande, característica de las interacciones cuadrupolares de segundo orden las cuales producen ensanchamiento de la señal como es este caso y desplazamientos del centro de gravedad de la señal hacia campos altos. Esta señal también nos da información acerca del entorno tetraédrico del Al en la red de la que podríamos destacar 3 partes. Alrededor de 60 ppm observamos la señal correspondiente al entorno tetraédrico del Al dentro de la red, en torno a 20 ppm podemos observar una señal correspondiente al Al pentacoordinado fuera o dentro de la red o Al distorsionado, y en torno a 0/-10 ppm podemos observar una señal correspondiente al Al en entorno octaédrico fuera de la red de la zeolita.

El espectro de RMN de ^{29}Si muestra una única señal fina a -90 ppm correspondiente a Si en coordinación tetraédrica rodeado de 4 Al (Si(4Al)) o Si en coordinación tetraédrica rodeado de 1 Si y 3 Al (Si(1Si,3Al)) siendo esta la única posición cristalográfica de la estructura RHO, y no observándose otro tipo de señales.

Por último, en el espectro de RMN de ^{31}P aparece una señal fina a -30 ppm y dos pequeñas señales a -20 ppm aproximadamente. La señal en torno a -30 ppm corresponde al P dentro de la red mientras que las otras pueden corresponderse a P fuera de la red.

A continuación, se obtuvieron imágenes de los cristales de los materiales sintetizados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En la **figura 28** se observan cristales con morfología de cuboctaedro de varias micras de

tamaño y la presencia de partículas más pequeñas que no se puede descartar que correspondan a material amorfo.

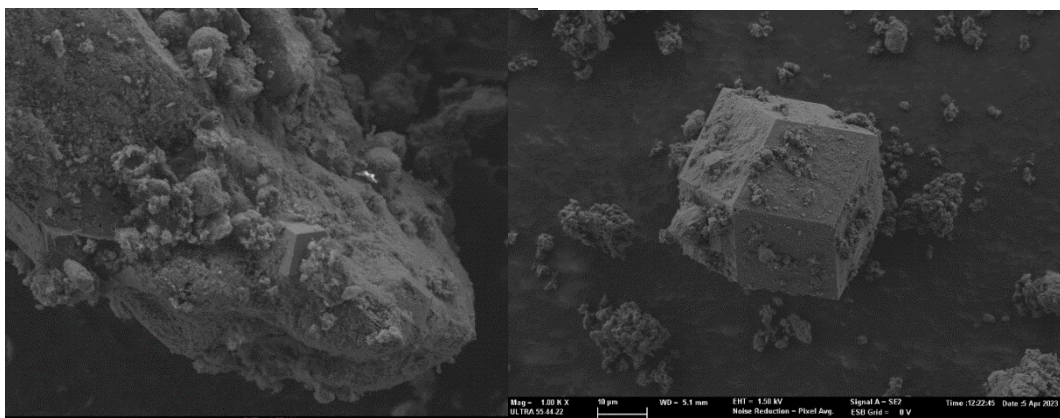


Figura 28 Imágenes de FESEM a 2500 y 5000 aumentos del SAPO-RHO

Una vez realizados todos los análisis en las muestras sintetizadas, se llevó a cabo un tratamiento de calcinación, explicado en el apartado experimental y representada su rampa de calcinación en la **figura 26**. Mediante este proceso de calcinación se elimina la materia orgánica del material y se libera así la porosidad.

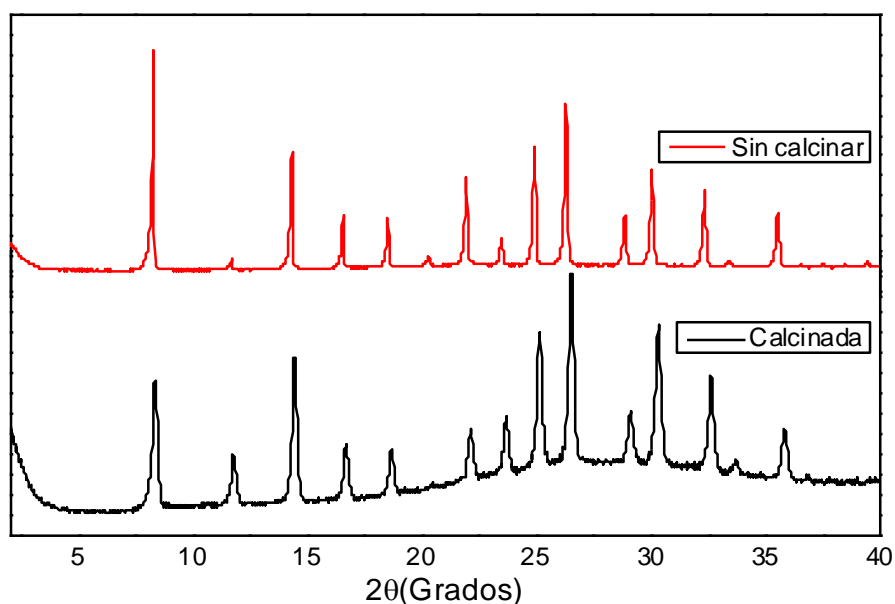


Figura 29 Comparativa del SAPO-RHO sin calcinar y calcinado

En la **figura 29** se pueden apreciar los difractogramas de rayos X del SAPO-RHO antes y después del tratamiento, podemos observar que se mantienen los picos característicos de la estructura RHO con la única diferencia de que las intensidades relativas de algunos picos en la muestra calcinada cambian, pero se podría confirmar que la zeolita es estable tras la calcinación y conserva su estructura. Podemos destacar

también la presencia de material amorfo tras la calcinación lo cual significaría que la estructura ha podido amorfizarse parcialmente durante la calcinación.

También se realizaron las medidas de los espectros de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P de la zeolita calcinada y se compararon con los correspondientes al SAPO-RHO sin calcinar:

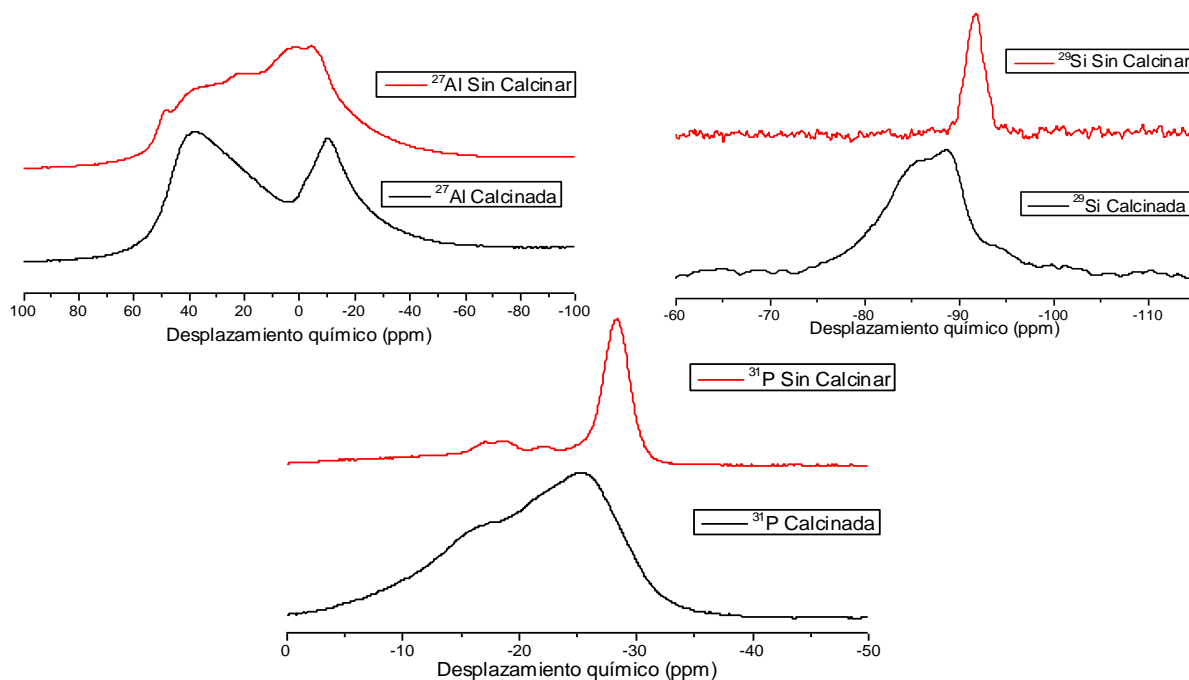


Figura 30 Comparación de espectros de RMN de ^{27}Al , ^{29}Si y ^{31}P del SAPO-RHO calcinado y sin calcinar

En general, se observa un ensanchamiento de las señales de todos los elementos que podría deberse a la generación de defectos en la estructura y la presencia de amorfo.

En cuanto al espectro de RMN de ^{27}Al podemos observar la disminución de la señal correspondiente al entorno de Al pentacoordinado o Al distorsionado y el aumento significativo de la señal de Al hexacoordinado, por lo que podemos decir que el tratamiento térmico disminuye el Al distorsionado y aumenta las especies de Al fuera de la red.

Además, la posición del pico ha variado debido a que los ángulos de enlace Si-O-Si se han modificado ligeramente al producirse la pérdida del ADE.

En cuanto a los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{31}P podemos observar cómo se han visto desplazadas las señales a desplazamientos químicos mayores y su ensanchamiento como se ha comentado anteriormente debido al tratamiento de calcinación el cual ha amorfizando parcialmente la estructura.

Una vez tenemos la zeolita calcinada, se puede medir la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K para conocer el volumen de microporo y área BET y su isoterma de adsorción de CO_2 a 25°C. La curva de adsorción obtenida es la siguiente:

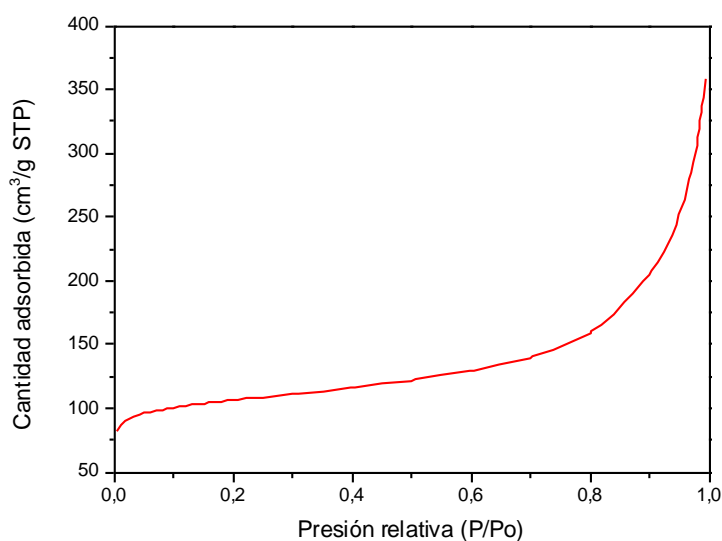


Figura 31 Isoterma de adsorción de N_2 del SAPO-RHO

Utilizando el tratamiento matemático según la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la función t-plot obtenemos los siguientes datos:

- Área BET: 402 m^2/g
- Área de microporo: 229 m^2/g
- Volumen de microporo: 0,11 cm^3/g

Estos valores son inferiores a lo esperado para este material de acuerdo con lo reportado en la bibliografía: Área BET 828 m^2/g y volumen de microporo 0,36 cm^3/g .²⁴

A continuación se midió la isoterma de adsorción de CO_2 y se determinaron los parámetros correspondientes

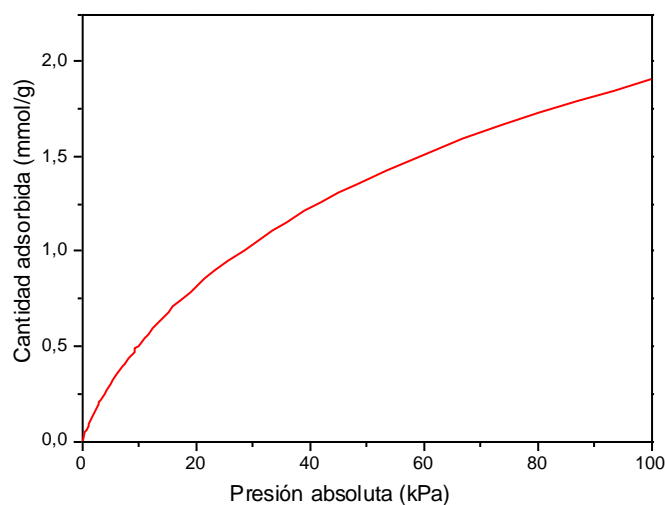


Figura 32 Isoterma de adsorción de CO_2 del SAPO-RHO

El dato del modelo matemático de Dubinin-Astakhov reporta un área superficial de 447 m²/g y un volumen de microporo de 0,190 cm³/g valores más cercanos a lo esperado, pero todavía inferiores.

Con estos datos podemos confirmar que la zeolita tiene capacidad de adsorción, aunque se obtienen valores más bajos que los reportados en literatura²⁴. Estos datos confirman la presencia de material amorfo tras la calcinación, lo que hace que el volumen de microporo sea inferior a lo esperado.

5.2 Aluminogermanato

En primer lugar, se presenta un difractograma de rayos X de los materiales obtenidos.

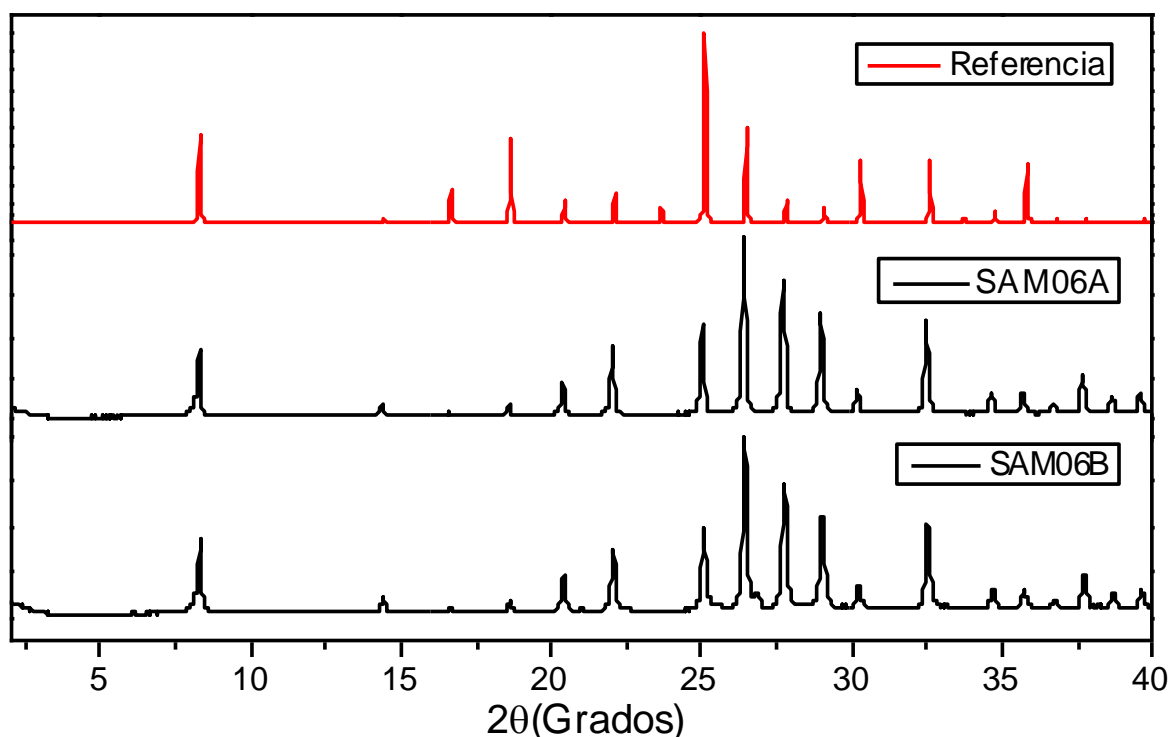


Figura 33 Comparación entre zeolita RHO tomada como referencia y el Aluminogermanato experimental

Comparándolo con una muestra patrón podemos observar, que las muestras sintetizadas presentan los mismos picos de difracción que la muestra patrón, en mayor medida, aunque un poco desplazados. Este desplazamiento se puede relacionar con el distinto tamaño del Ge comparado el Si que forma parte de la composición de la zeolita patrón. Estos resultados indican que la zeolita se ha obtenido de forma pura y sin contener material amorfo.

Al igual que con el material SAPO-RHO se emplearon distintas técnicas de caracterización con la finalidad de conocer con exactitud las propiedades de la zeolita. En primer lugar, se realizaron medidas de análisis químico (ICP) y análisis termogravimétrico.

Análisis químico (ICP)

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

Tabla 2. Análisis químico de la zeolita Aluminogermanato

	% Ge	% Al	% Na	Relación Ge/Al
SAM06A	21,63	11,52	5,71	0,70
SAM06B	21,81	11,78	5,66	0,69

Como podemos observar se obtiene una relación Ge/Al inferior a 1, lo que indicaría que existen enlaces Al-O-Al que están prohibidos por la regla de Lowenstein. Es posible que este resultado sea debido a la gran cantidad de Cs que contiene la zeolita (no se puede analizar en el equipo disponible), lo que hace que el compuesto no se disgregue bien y dé problemas a la hora de obtener resultados en ICP.

Por ello, se analizó la composición de la muestra mediante microanálisis por SEM-EDX que permite determinar la composición en distintas zonas de la muestra.

Tabla 3. Análisis EDX de la zeolita Aluminogermanato

Elemento	Concentración aparente	% en peso	% Atómico
O	2,3	31,1	61,73
Na	0,35	5,14	7,1
Al	0,48	10,96	12,89
Ge	0,83	28,55	12,49
Cs	0,84	24,25	5,79
Total:		100	100

Gracias a este método pudimos comprobar que la relación Ge/Al si era aproximadamente 1 en toda la superficie de la zeolita (Relación Ge/Al=0,97). Además, se obtuvo una relación Na/Al de 0,55 y Cs/Al de 0,45, lo que confirma que la carga del Al está compensada por cationes Na y Cs $[(Na+Cs)/Al=1]$.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la zeolita RHO en forma de aluminogermanato como se puede observar en la **figura 34**, muestra una pérdida de masa del 11,02% hasta los 1000°C. En este caso al no tener la zeolita ningún componente orgánico la pérdida de peso que se aprecia se debe al agua ocluida en los poros y, por tanto, no es necesario calcinar esta muestra para liberar la porosidad, simplemente deshidratarla.

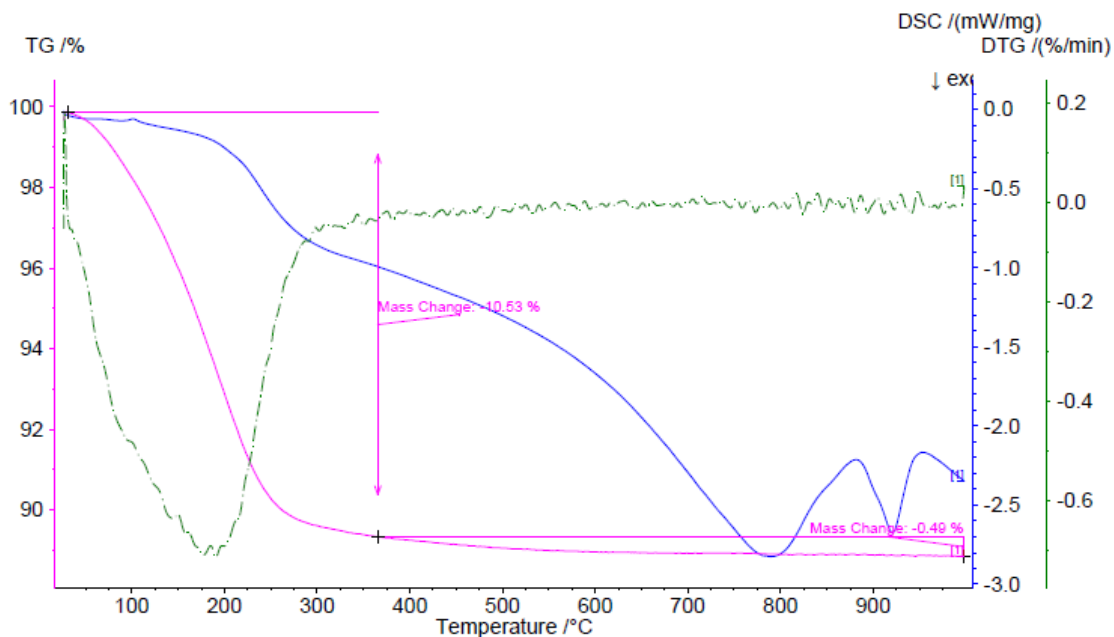


Figura 34 Análisis termogravimétrico de la zeolita Aluminogermanato

Para analizar el estado de los átomos que forman parte de la red zeolítica, se realizaron medidas de espectroscopía de RMN de sólidos. En este caso los elementos a estudiar son Al y Ge, pero en el caso del Ge no es posible hacer medidas en el equipo existente en el laboratorio y, por tanto, sólo se analizó el espectro de RMN de ^{27}Al (Figura 34).

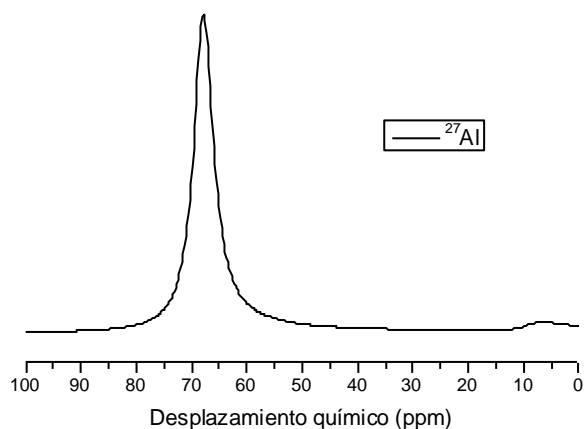


Figura 35 RMN de ^{27}Al de la zeolita Aluminogermanato

El espectro de RMN de ^{27}Al muestra una señal en torno a 65 ppm correspondiente a Al en entorno tetraédrico dentro de la zeolita dándose en este caso interacciones cuadrupolares de primer orden las cuales se anulan para la transición central y dan una señal más fina. Además, vemos una pequeña señal en torno a 7 ppm que podría corresponderse a Al en entorno octaédrico fuera de la zeolita, esta señal suele darse en torno a 0 ppm, pero al estar a un desplazamiento químico algo mayor no puede confirmarse con seguridad que se deba a esto. En cualquier caso, su intensidad es muy baja y correspondería a una cantidad mínima.

A continuación, se obtuvieron imágenes de las zeolitas sintetizadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En la **figura 36** se muestran varias imágenes en las que se observa mayoritariamente una morfología cristalina cubo-octaédrica o similar y teniendo esta una distribución homogénea.

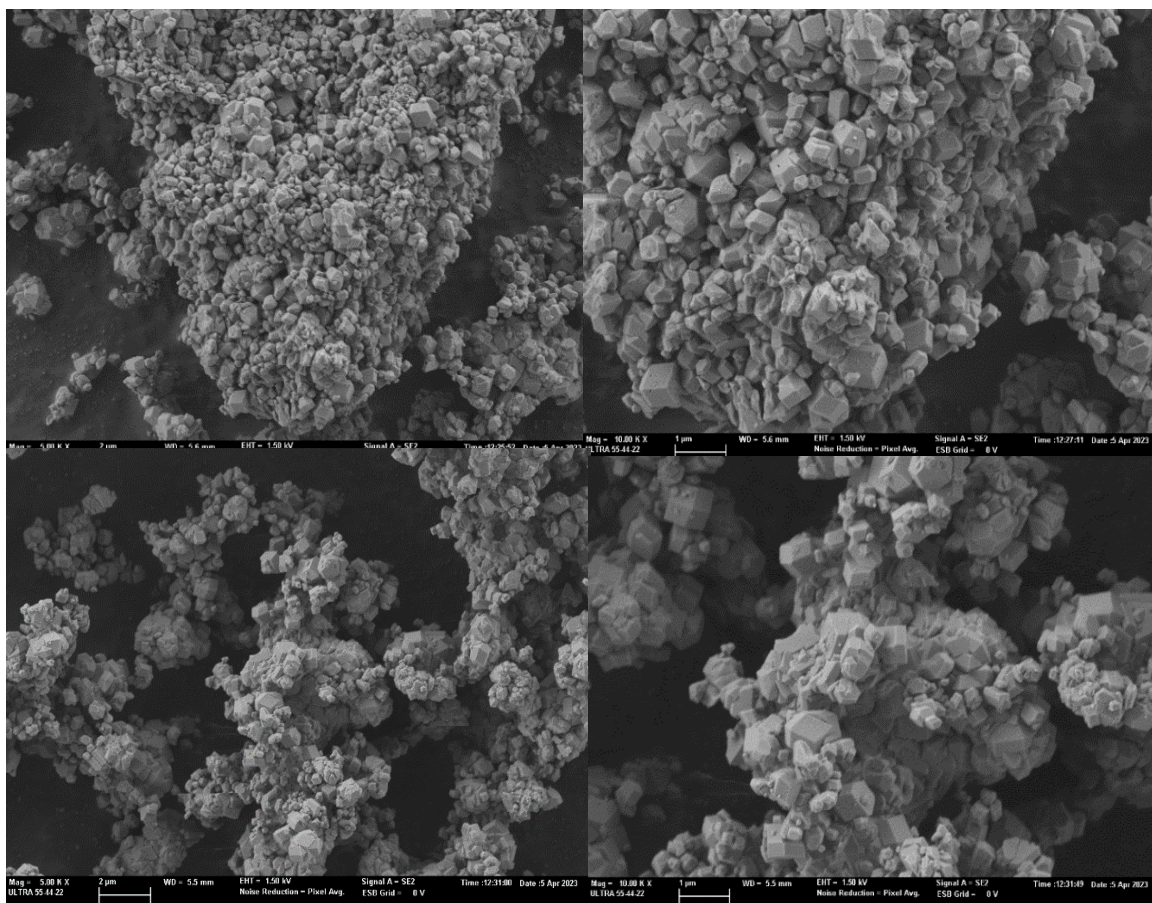


Figura 36 FESEM a 2000 y 5000 aumentos de la zeolita Aluminogermanato

Como se ha mencionado anteriormente, en el caso de la zeolita aluminogermanato no es necesario someterla al tratamiento de calcinación debido a que no contiene materia orgánica y simplemente hay que deshidratarla antes de llevar a cabo las medidas de isotermas de adsorción para determinar las propiedades texturales.

Para estudiar la deshidratación del material y su estabilidad se realizó un experimento de difracción de rayos X in-situ calentando la muestra hasta 500°C en flujo de aire seco y se midieron las difracciones de rayos X en distintas temperaturas. Se observa que, al aumentar la temperatura, se ensanchan los picos de difracción y aparecen algunos nuevos, sugiriendo que se produce distorsión de la estructura, pero esta se mantiene y no se amorfiza, al contrario de lo que suele ocurrir en zeolitas de alto contenido en Ge³³. Cuando al ser calcinadas y posteriormente expuestas a aire colapsan debido a la hidrólisis de los enlaces por la humedad del aire.

Esta distorsión de la estructura puede estar relacionada con la flexibilidad de la estructura RHO.

A continuación, se bajó a temperatura ambiente y se expuso la muestra al aire y se volvió a medir el difractograma de rayos X, observándose que los picos se hacen más finos de nuevo y se confirma que la zeolita es estable tras el tratamiento térmico.

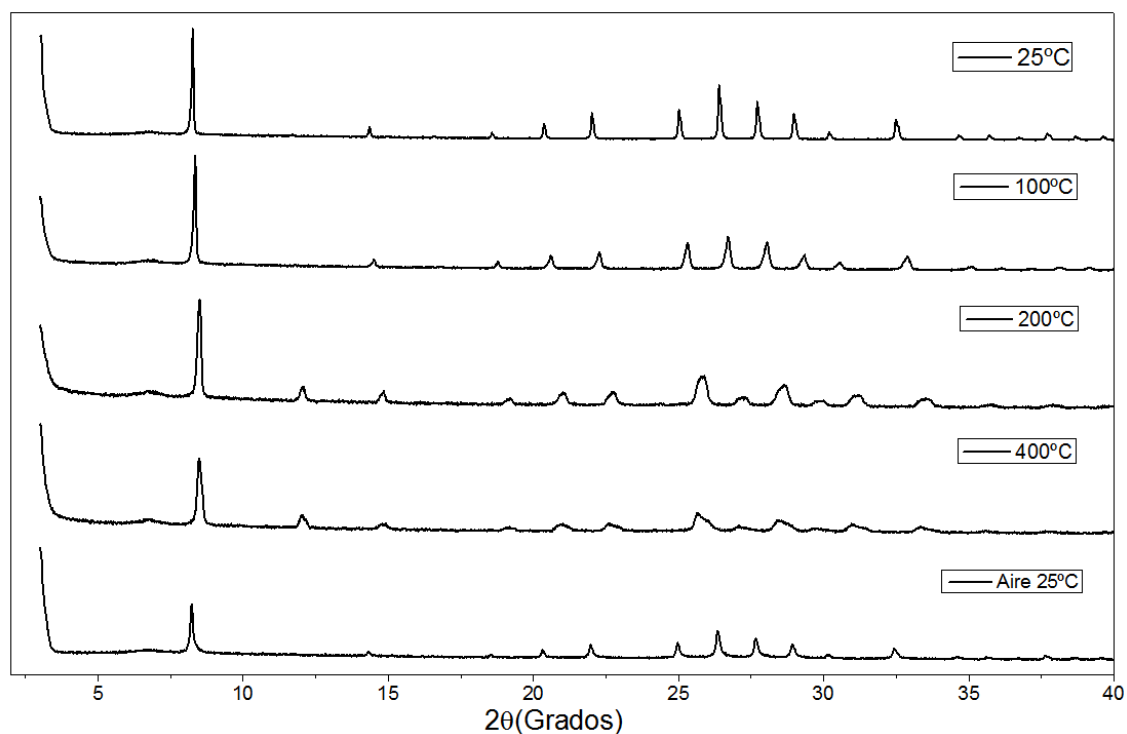


Figura 37 Comparativa a distintas temperaturas del tratamiento XPK-PAS para la zeolita Aluminogermanato

Una vez confirmada la estabilidad térmica de la muestra aluminogermanato RHO, se pueden medir las isotermas de adsorción. La presencia de Na y Cs en cantidad elevada en esta zeolita hace que el N_2 no pueda acceder a la porosidad y, por ello, se midió la adsorción de CO_2 cuyo diámetro cinético es menor. En el caso del aluminogermanato se hicieron adsorciones de CO_2 para la muestra tratada a 200°C y a 400°C.

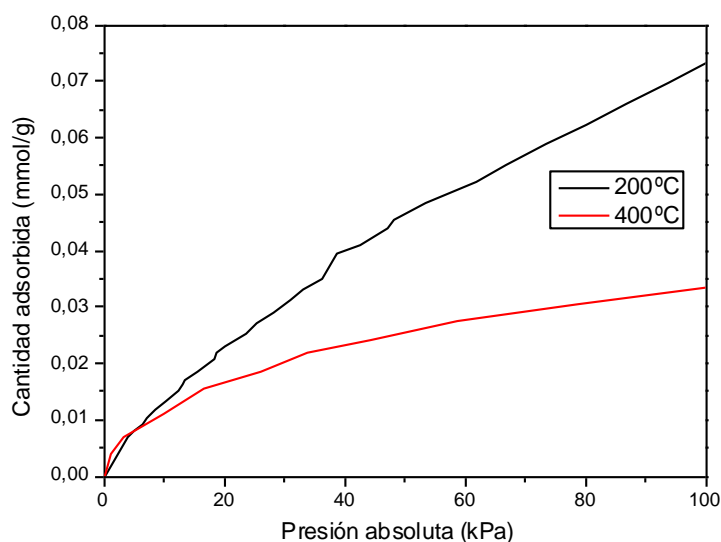


Figura 38 Isotherma de adsorción de CO_2 de la zeolita Aluminogermanato

El dato del modelo matemático de Dubinin-Astakhov a partir de la isoterma de la muestra tratada a 200°C reporta un área superficial de 46 m²/g y un volumen de microporo de 0,025 cm³/g.

Estos datos indican que la capacidad de adsorción es muy baja y que, como se aprecia, incluso el CO₂ tiene problemas para acceder a la microporosidad de la zeolita debido a la presencia de Na y Cs, puesto que se ha confirmado que la zeolita no se amorfiza.

5.3 Aluminosilicato

En primer lugar, se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos. Comparándolo con una muestra patrón podemos observar, que los picos de las muestras sintetizadas se corresponden, en mayor medida, con las muestras las del patrón, lo que nos indica que la zeolita se ha obtenido de forma pura y sin contener material amorfo.

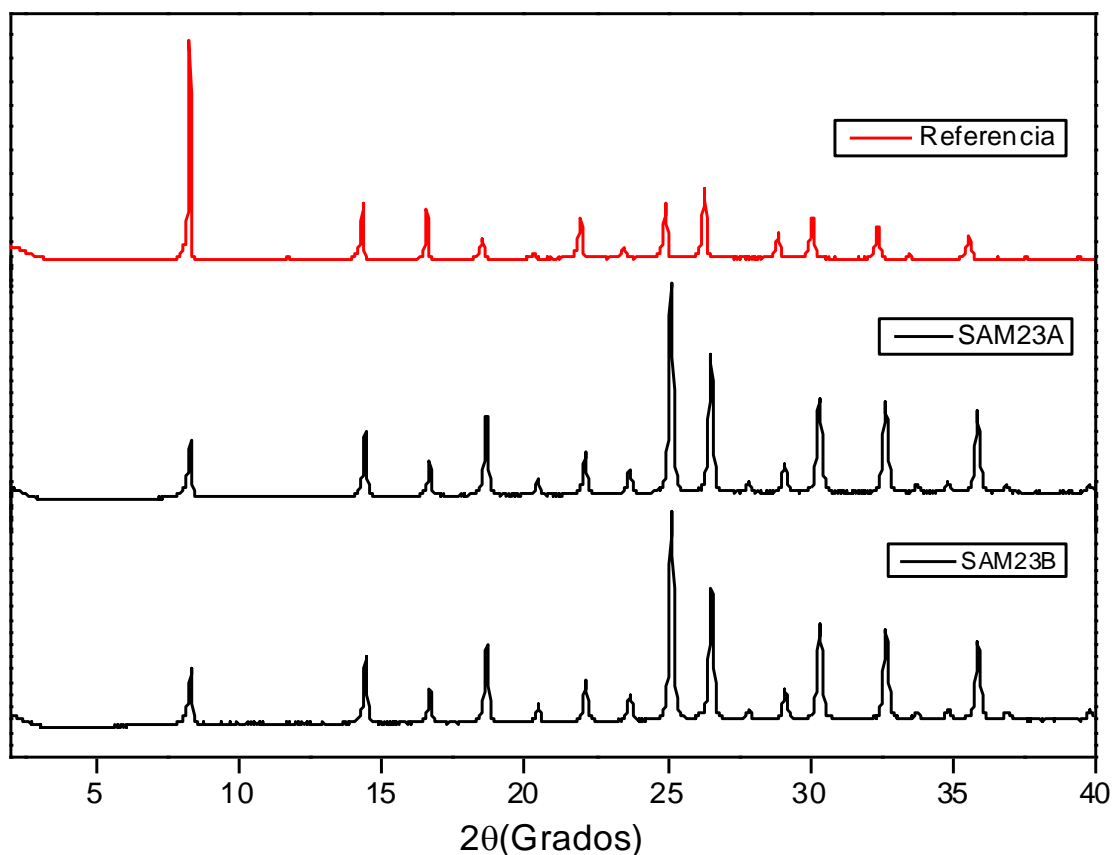


Figura 39 Comparación entre zeolita RHO tomada como referencia y zeolita Aluminosilicato RHO obtenida experimentalmente

Al igual que con las anteriores zeolitas se aplicaron distintas técnicas con la finalidad de conocer las propiedades del material. En primer lugar, se realizaron medidas de análisis químico (ICP) y análisis termogravimétrico.

Análisis químico (ICP)

Los resultados experimentales obtenidos son los que se muestran en la **tabla 4**

Tabla 4. Análisis químico de la zeolita Aluminosilicato RHO

	% Si	% Al	% Na	Relación Si/Al	Relación Na/Al
SAM23A	24,14	6,31	3,46	3,84	0,64
SAM23B	24,79	6,47	3,54	3,81	0,64

La relación estequiométrica utilizada en el gel de síntesis es Si/Al=5. Experimentalmente se ha obtenido una relación algo inferior (3,84), lo que sugiere que parte del Si del gel no se ha incorporado completamente al sólido. Además, se ha obtenido una relación Na/Al de 0,64. De todos modos, al igual que en el caso del aluminogermanato se ha analizado mediante SEM-EDX la superficie de la zeolita, para conocer su composición forma más exacta:

Tabla 5. Análisis EDX de la zeolita Aluminosilicato-RHO

Elemento	Concentración aparente	% en peso	% Atómico
C	0,16	9	15,66
O	4,73	40,95	53,51
Na	0,3	3,06	2,78
Al	0,44	6,23	4,83
Si	1,94	28,62	21,31
Cs	0,5	12,14	1,91
Total:		100	100

Gracias a este método pudimos obtener un mejor resultado y vimos que las relaciones en la superficie de la zeolita eran: Si/Al= 4,4, Na/Al=0,58 y Cs/Al=0,40, lo que nuevamente confirma que la carga introducida por el Al en la red se compensa totalmente con cationes Na y Cs [(Na+Cs) /Al=0,98].

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de la zeolita RHO en forma de aluminosilicato como se observa en la **figura 40**, muestra una pérdida de masa del 14,88% hasta los 350°C y una pérdida del 1.95% hasta los 500°C. Una vez conocida la pérdida de peso con la temperatura sabemos la temperatura a la cual se ha perdido la mayor parte del orgánico por lo que podemos tratar la muestra mediante calcinación. Prácticamente toda la materia orgánica se pierde por debajo de los 500°C, por lo que esta fue la temperatura seleccionada para la calcinación del material.

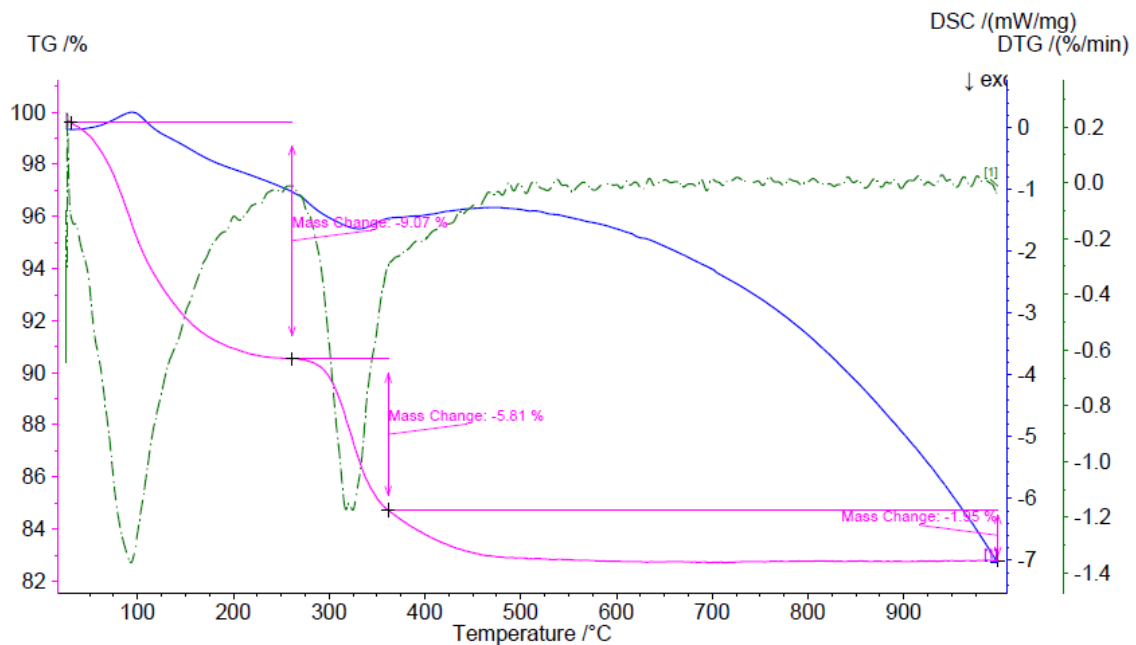


Figura 40 Análisis termogravimétrico de la zeolita Aluminosilicato-RHO

Teniendo en cuenta el análisis termogravimétrico, la rampa de calcinación utilizada es:

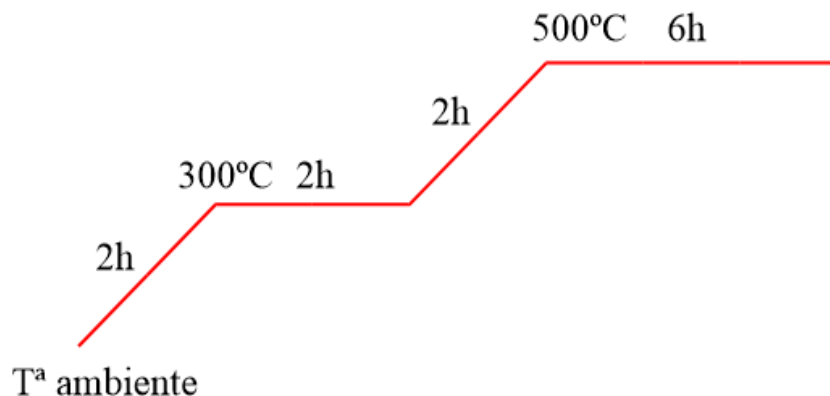


Figura 41 Rampa de calcinación Zeolita Aluminosilicato-RHO

Para analizar el estado de los distintos elementos que forman parte de la red del material zeolítico Aluminosilicato-RHO, se realizan medidas de los espectros de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si .

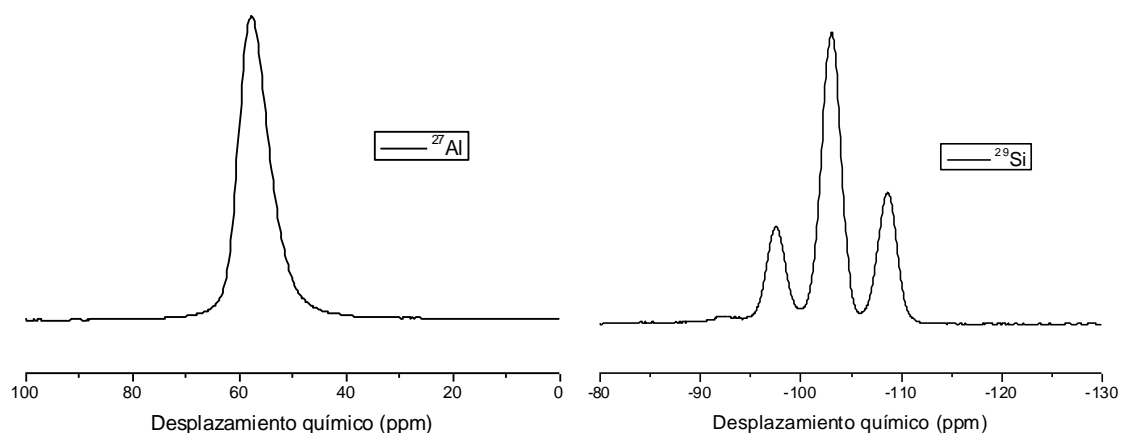


Figura 42 RMN de ^{27}Al y ^{29}Si de la zeolita Aluminosilicato-RHO

El espectro de RMN de ^{27}Al muestra una única señal en torno a 60 ppm, esta es debida al entorno tetraédrico del Al dentro de la red zeolítica, descartándose la presencia de Al octaédrico fuera de la red.

El espectro de RMN de ^{29}Si muestra cuatro señales comprendidas entre -90 y -110 ppm. Estas corresponden a el entorno tetraédrico del Si, de izquierda a derecha Si(3Si,1Al), Si(2Si,2 Al), Si(3Si,1 Al) y Si(4Si) siendo la más intensa la de Si(3Si,1Al), y por tanto la más abundante en el material.

Además, el espectro de RMN de ^{29}Si puede deconvolucionarse y de esta manera obtener el área bajo la curva de los diferentes picos.

Tabla 6. Deconvolución del espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita Aluminosilicato

	Ppm	Área	%
Q1	-92.453	37487009,525	0,02501563
Q2	-97.474	14269641640,776	9,52233881
Q3	-103.019	105497747455,140	70,4001768
Q4	-108.663	30049502392,034	20,0524687

De modo que podemos obtener la relación Si/Al de la red utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{100}{(Q_1 \cdot 0,75) + (Q_2 \cdot 0,5) + (Q_3 \cdot 0,25)} = 4,468$$

De esta manera obtenemos que la relación Si/Al en la red de la zeolita es igual a 4,47, que coincide con la obtenida por EDX.

A continuación, se obtuvieron imágenes de los cristales de las zeolitas sintetizadas con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En las imágenes se observa una morfología esférica granulada siendo esta conformación homogénea en toda la superficie analizada.

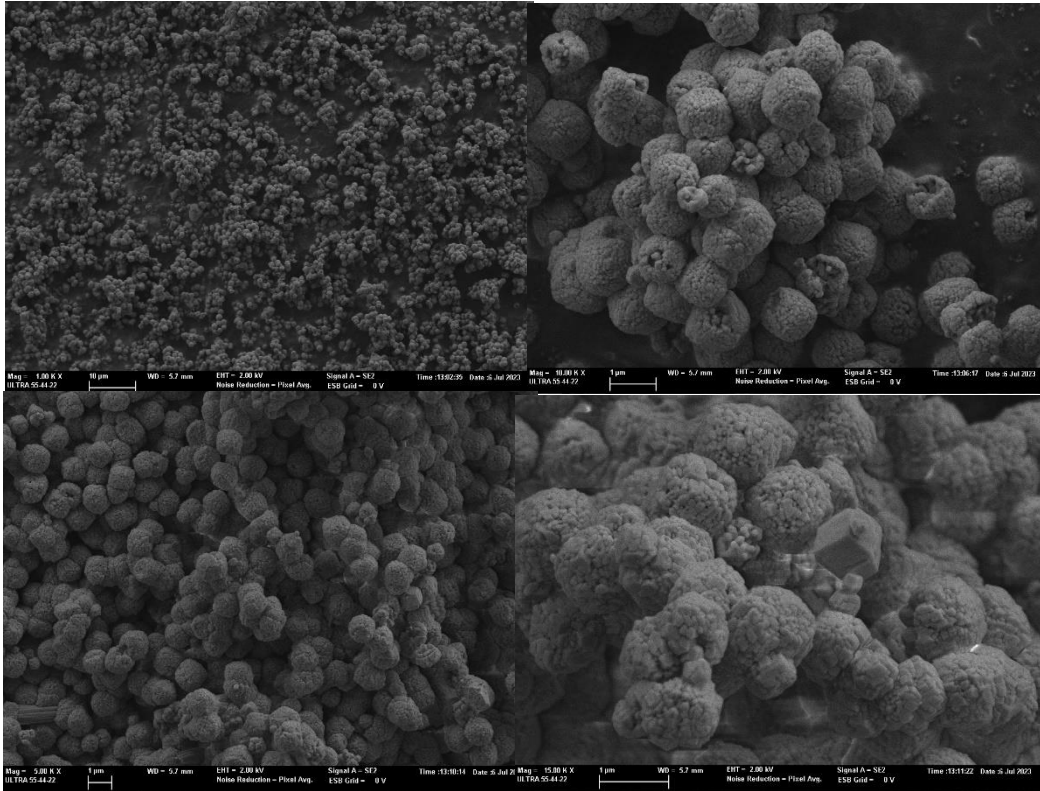


Figura 43 FESEM a 1000, 50000 y 10000 aumentos de la zeolita Aluminosilicato-RHO

Una vez realizados todos los análisis, en las muestras sintetizadas se calcinó la muestra a 500°C siguiendo la su rampa de calcinación de la figura 41 y descrita en el apartado experimental. La zeolita es sometida al tratamiento de calcinación para eliminar la materia orgánica del material ocluida en su interior y liberar así la porosidad.

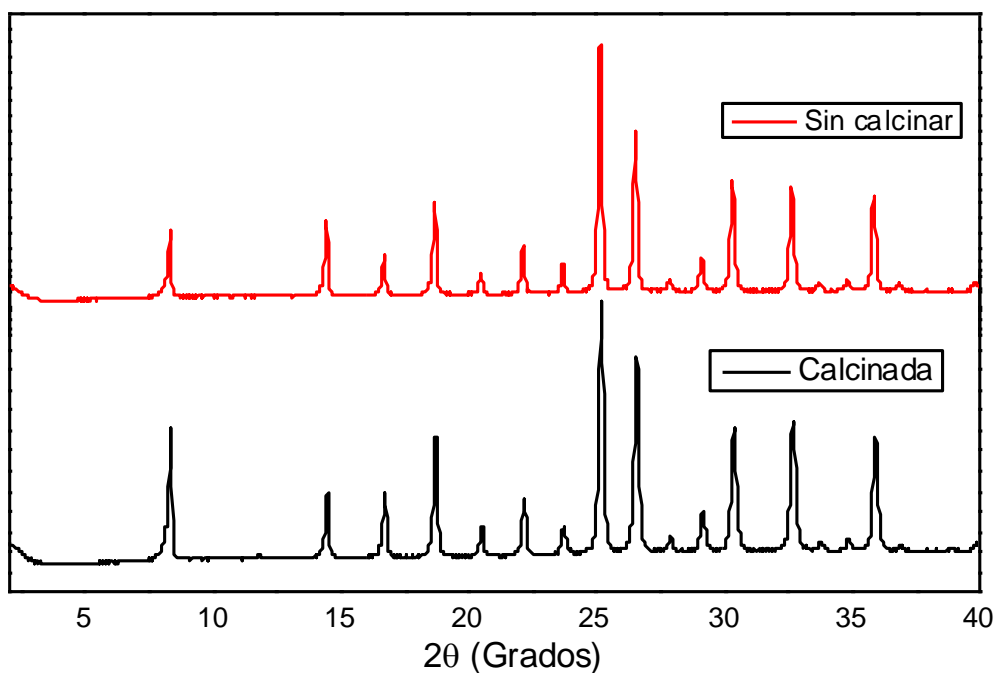


Figura 44 Comparativa de la zeolita Aluminosilicato-RHO sin calcinar y calcinada

En los difractogramas de rayos X de la zeolita Aluminosilicato-RHO antes y después del tratamiento de calcinación podemos observar que ambos presentan la misma cantidad de señales, con la única diferencia de que las intensidades relativas de los picos cambian en algunos casos, pero se podría confirmar que la zeolita es estable tras la calcinación y conserva su cristalinidad. También se comparan los espectros de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si de la zeolita calcinada y sin calcinar.

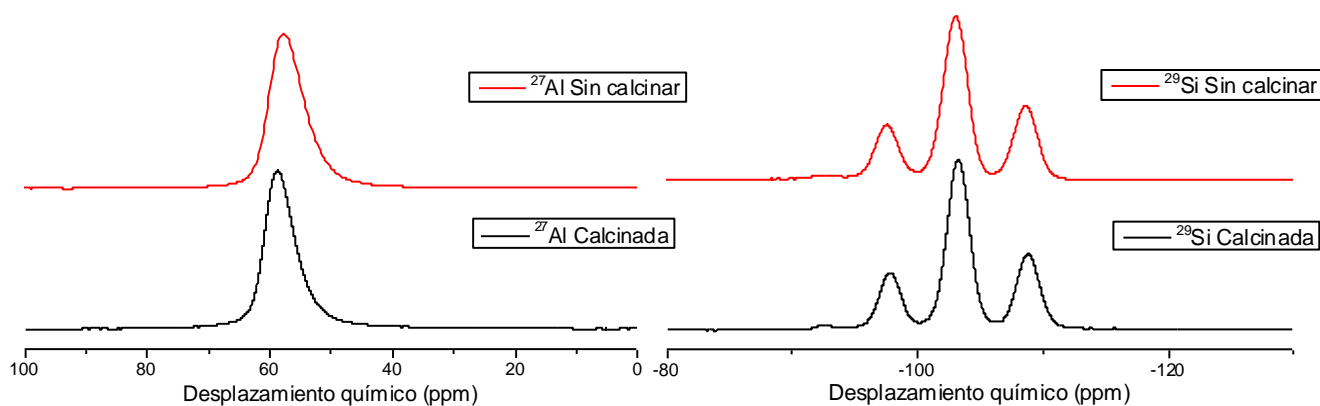


Figura 45 Comparación de espectros de RMN de ^{27}Al y ^{29}Si de la zeolita aluminosilicato calcinada y sin calcinar

En general, no se observan cambios en las señales de todos los elementos y se observan el mismo número de señales por lo que no se han generado defectos durante la calcinación de la zeolita

En cuanto al espectro de RMN de ^{27}Al la señal de nuevo es debida al entorno tetraédrico del Al dentro de la red zeolítica, de nuevo descartándose la presencia de Al octaédrico fuera de la red.

En cuanto al espectro de RMN de ^{29}Si podemos seguir observando las 4 señales del entorno tetraédrico del Si, de izquierda a derecha Si(3Si,1Al), Si(2Si,2 Al), Si(3Si,1 Al) y Si(4Si).

Al igual que antes podemos deconvolucionar el espectro de RMN de ^{29}Si tras la calcinación y de esta manera obtener el área bajo la curva de los diferentes picos y la relación Si/Al haciendo uso de la misma ecuación que anteriormente.

Tabla 7. Deconvolución del espectro de RMN de ^{29}Si de la zeolita Aluminosilicato calcinada

	Ppm	Área	%
Q1	-92.354	1561815519,469	0,98030035
Q2	-97.798	28493264572,993	17,8842871
Q3	-103.249	89027256391,797	55,8794871
Q4	-108.820	40237766451,152	25,2559255

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{100}{(Q_1 \cdot 0,75) + (Q_2 \cdot 0,5) + (Q_3 \cdot 0,25)} = 4,228$$

De esta manera obtenemos que la relación Si/Al en la red de la zeolita calcinada apenas ha sufrido cambio durante la calcinación siendo muy parecida (4,468-4,228).

Una vez tenemos la zeolita calcinada, se puede medir la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K para conocer el volumen de microporo y área BET y su isoterma de adsorción de CO_2 a 25°C. La curva de adsorción de N_2 obtenida es la siguiente:

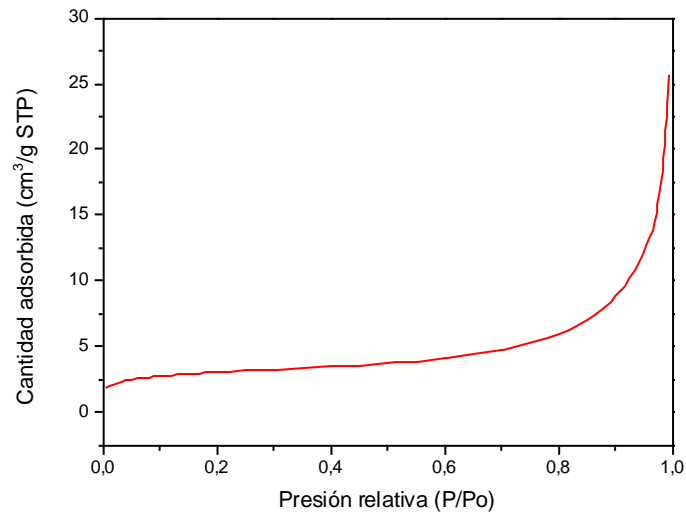


Figura 46 Isoterma de adsorción de N₂ de la zeolita Aluminosilicato

Utilizando el tratamiento matemático según la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la función t-plot obtenemos los siguientes datos:

- Área BET: 11,03 m²/g
- Área de microporo: 4,16 m²/g
- Volumen de microporo: 0,0018 cm³/g

Podemos observar también que esta zeolita adsorbe poco N₂, esto se debe a la cantidad de cationes que tiene la zeolita, por lo que los poros quedan más ocluidos y no permiten el paso de N₂.

A continuación se midió la isoterma de adsorción de CO₂ y se determinaron los parámetros correspondientes

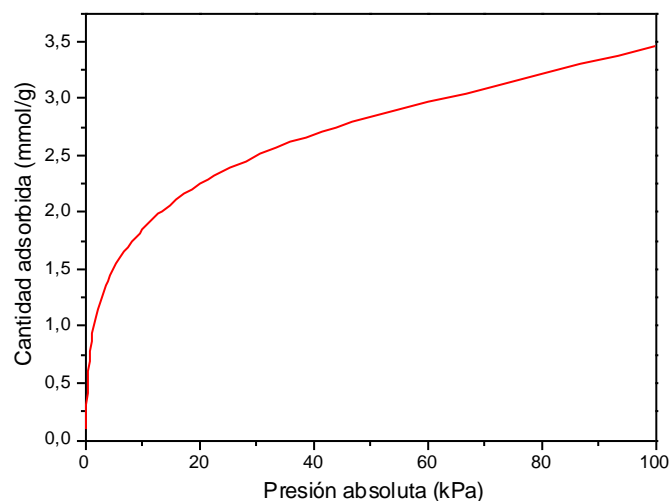


Figura 47 Isoterma de adsorción de CO₂ de la zeolita Aluminosilicato

El dato del modelo matemático de Dubinin-Astakhov reporta un área superficial de 701 m²/g y un volumen de microporo de 0,24 cm³/g.

Con estos datos podemos confirmar que la zeolita tiene gran capacidad de adsorción como se venía suponiendo ya que la calcinación mostraba la misma estructura. Estos datos confirman la cristalinidad tras la calcinación y su alta capacidad de adsorción de CO₂.

5.4 Zeolita Galosilicato

Se presenta el difractograma de rayos X de los materiales obtenidos. Como se puede observar no se obtuvieron diagramas de rayos X similares a la estructura RHO tomada como referencia, si no que se obtuvieron otros difractogramas diferentes lo que indica que no se llegó a formar la estructura deseada como se puede observar por la posición de los picos.

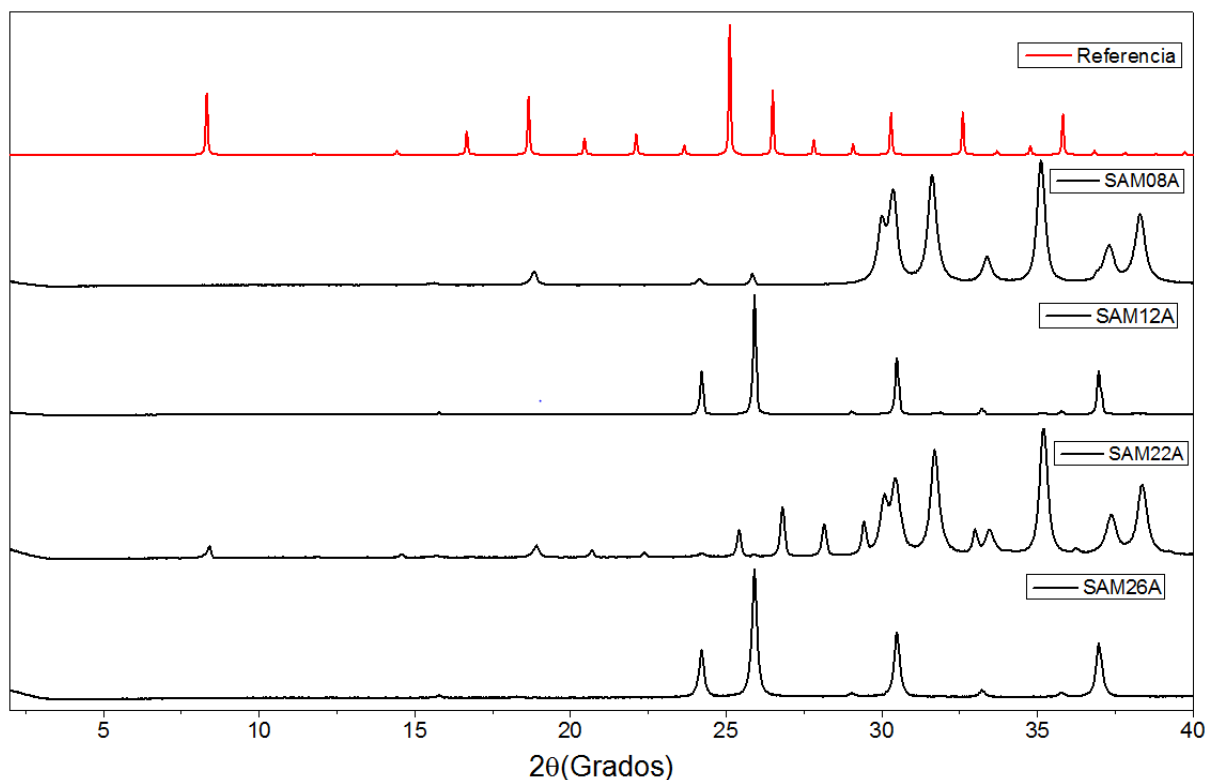


Figura 48 Comparativa de los distintos intentos de síntesis para la zeolita Galosilicato

De arriba abajo tenemos la referencia de la estructura RHO, SAM08A corresponde a la síntesis con el primer silicato sódico (52,2% H₂O, 4,96% Na, 37,9% SiO₂), SAM17A con el segundo silicato sódico (63,5% H₂O, 10,7% Na₂O, 25,8% SiO₂), SAM22A con semillas al 2% (igual resultado con 5%) y SAM26B con Ga metal.

Como se puede observar en la **figura 48** ninguno de los difractogramas se asemejan con el de la estructura deseada dando otras como en el caso SAM26B con estructura de zeolita ANA (analzima).

5.5 Comparativa entre los materiales zeolíticos de estructura RHO con distintas composiciones

Para concluir, se hace una comparativa de las distintas zeolitas RHO preparadas con distintas composiciones y de su capacidad de adsorción.

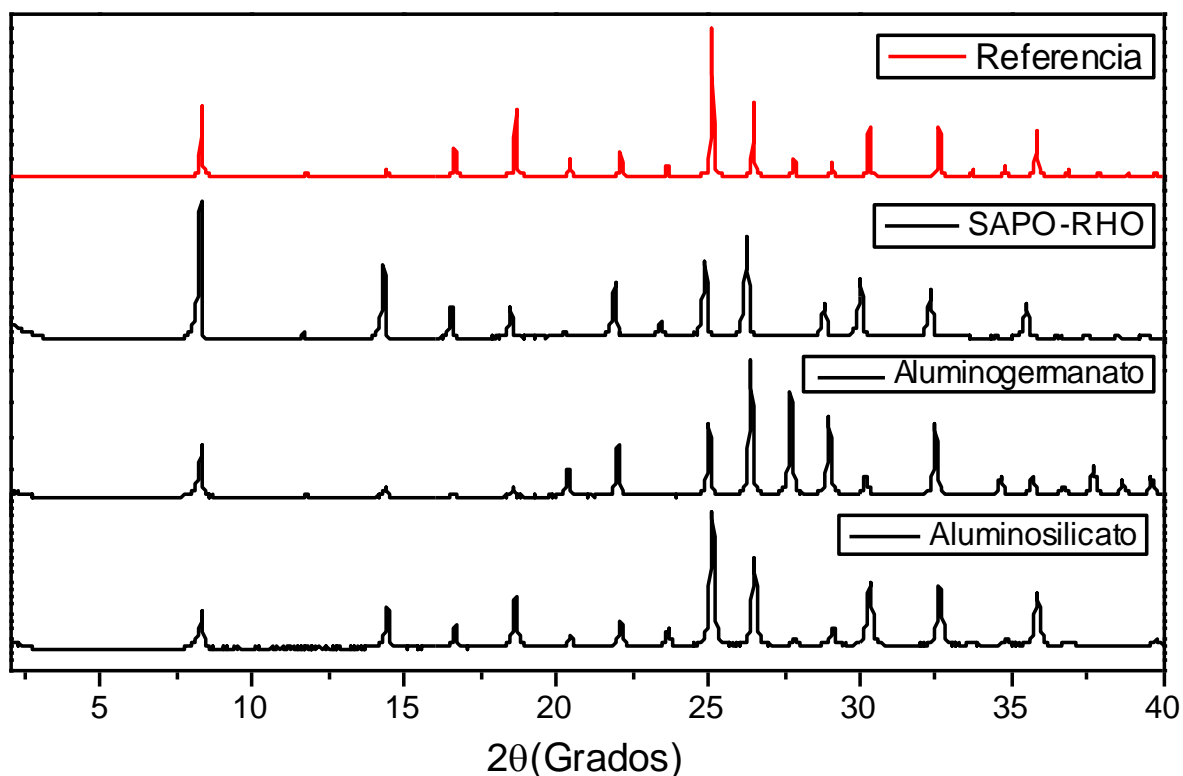


Figura 49 Comparativa de la estructura de las zeolitas sintetizadas

Como se puede observar en la **figura 49**, todas las zeolitas obtenidas a excepción del galosilicato muestran picos de difracción que coinciden con la muestra patrón, lo que nos indica que las zeolitas se han obtenido de forma pura y sin contener material amorfo. En el caso de la zeolita galosilicato no fue posible obtener la estructura RHO deseada, a pesar de los intentos realizados con distintas condiciones de síntesis.

También podemos hacer una comparación de la estructura de las zeolitas después de calcinarlas, en este caso solo para el silicoaluminofosfato y el aluminosilicato que son las únicas que se preparan con orgánico. En la **figura 50** se puede apreciar en comparación con una zeolita RHO patrón como ambas mantienen los picos de difracción de la estructura RHO y en el caso del SAPO-RHO se amorfiza durante el tratamiento de calcinación, por lo que en próximas síntesis se podrían probar otras condiciones de calcinación en las que no se amorfice la estructura. En el caso del aluminosilicato la estructura se mantiene intacta y conserva su cristalinidad.

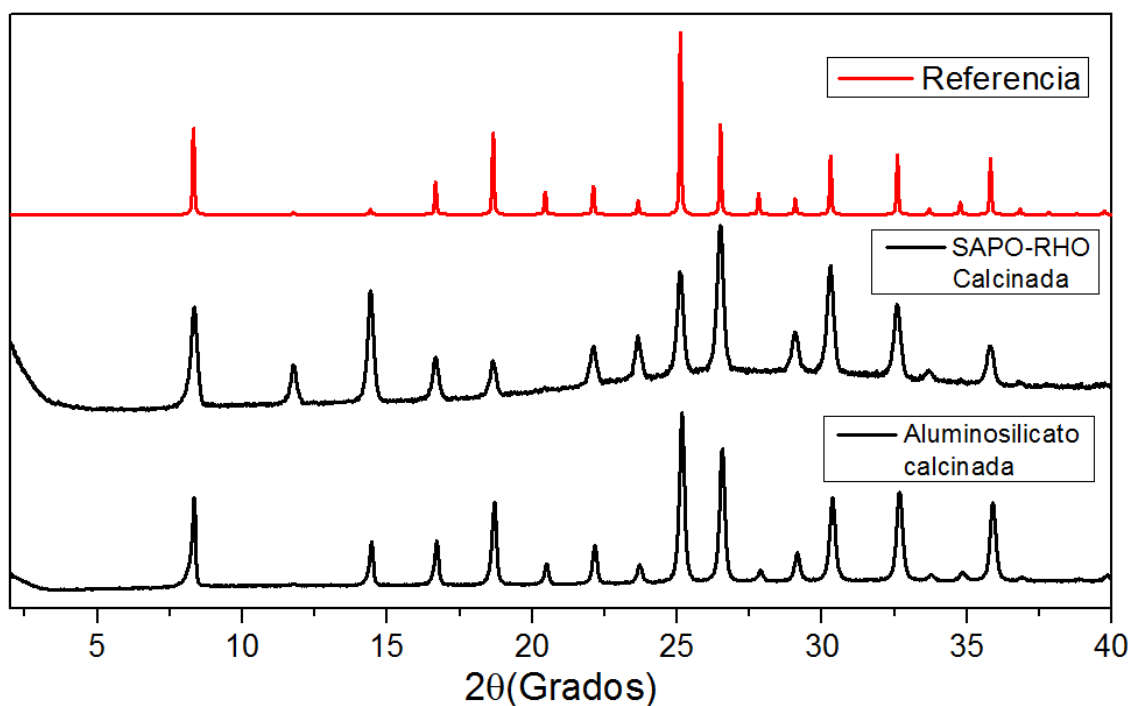


Figura 50 Comparativa de la estructura de las zeolitas calcinadas

Podemos hacer también una comparativa de las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 y sus datos de área superficial y volumen de microporo derivados de ellos:

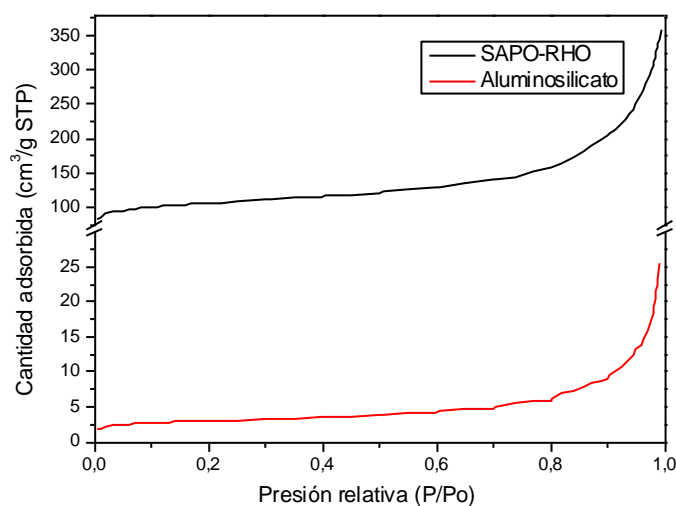


Figura 51 Comparativa de adsorción de N_2

En primer lugar, las isothermas de N_2 se muestran en la **figura 51** y sólo se ha medido para el SAPO y el aluminosilicato, ya que el aluminogermanato contiene gran cantidad de cationes Na y Cs que impiden el acceso del N_2 a la porosidad zeolítica. Comparando la cantidad de N_2 adsorbido de ambas zeolitas podemos observar que la zeolita SAPO-RHO adsorbe una mayor cantidad a pesar de haberse amorfizado parcialmente tras su

calcinación. La zeolita aluminosilicato adsorbe muy poco N₂ debido a la presencia de cationes Na y Cs los cuales tapan parcialmente los poros e impiden la entrada de este gas.

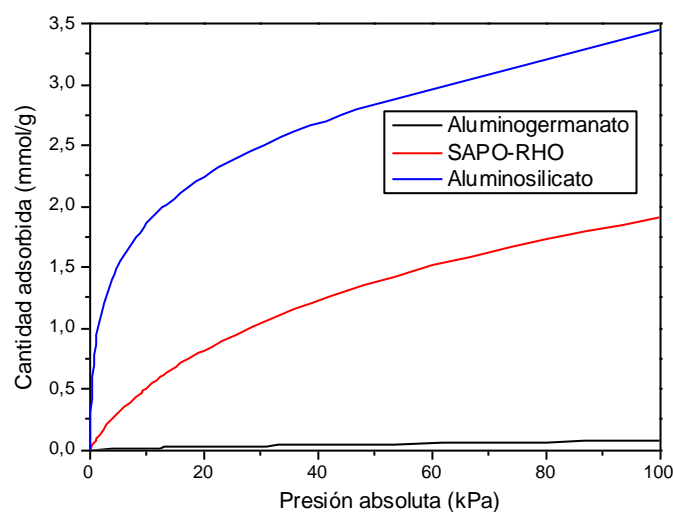


Figura 52 Comparativa de adsorción de CO₂

Las isotermas de CO₂ se muestran en la **figura 52** y se observa en primer lugar que el aluminogermanato prácticamente no adsorbe CO₂, probablemente debido al espacio ocupado por los cationes, mientras que el SAPO adsorbe una cantidad intermedia y el aluminosilicato presenta la mayor capacidad de adsorción.

Las propiedades texturales derivadas de las isotermas de N₂ y CO₂ se resumen en la **tabla 8** donde se observan las tendencias comentadas.

Tabla 8. Comparativa de adsorción de N₂ y CO₂

	N ₂		CO ₂	
	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)	Área (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
SAPO-RHO	402	0,11	447	0,19
Aluminogermanato	-	-	46	0,025
Aluminosilicato	11	0,0018	701	0,24

A la vista de estos resultados, el mejor adsorbente de CO₂ de los estudiados en este trabajo sería el aluminosilicato, como ya se ha reportado anteriormente¹⁸. Sin embargo, el resto de los materiales preparados en este trabajo podrían optimizarse para mejorar sus capacidades de adsorción. Así, en el caso del SAPO-RHO se debería optimizar el método de calcinación para evitar la amorfización parcial observada.

Por otro lado, el aluminogermanato se podría intercambiar con otros cationes que ocuparan menos espacio que Na y Cs, como por ejemplo cationes divalentes, que permitirían sustituir los cationes monovalentes (Na y Cs) por uno divalente (Ca y otros).

6 Conclusiones

- Se ha sintetizado con éxito el silicoaluminofosfato de estructura RHO, tal como se deduce a partir de la caracterización del material. La calcinación del material para eliminar el orgánico ocluido produce la amorfización parcial de la estructura, disminuyendo así su capacidad de adsorción de N_2 y CO_2 .
- Se ha sintetizado con éxito el aluminogermanato de estructura RHO y, en este caso, aunque no se utiliza orgánico en la síntesis, se ha estudiado la estabilidad térmica del material. El material es estable hasta $500^\circ C$ y mantiene la estructura cristalina. Sin embargo, su capacidad de adsorción de CO_2 es muy baja debido, probablemente, al elevado contenido de cationes de compensación de carga (Na y Cs) que impide el acceso de CO_2 a la porosidad.
- También se ha logrado sintetizar con éxito el aluminosilicato de estructura RHO. El material ha resultado ser estable y altamente cristalino con buena capacidad de adsorción de CO_2 .
- Por último, no se ha conseguido sintetizar el galosilicato de estructura RHO, a pesar de haber hecho varias modificaciones en las condiciones de síntesis, empleando siembra de zeolita RHO para favorecer la cristalización o fuentes de Ga de distinta naturaleza.

7 Bibliografía

1. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev* **39**, (2010).
2. Javier García Martínez & Joaquín Pérez Pariente. *Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones*. (2002).
3. Moreira de Oliveira, M. & Eon, J. G. Combinatorial aspects of the Löwenstein avoidance rule. Part I: the independence polynomial. *Acta Crystallogr A Found Adv* **77**, (2021).
4. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker & D.H. Olson. *Atlas of zeolite framework types*. (2007).
5. International Zeolite Association. https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
6. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ion* **131**, 175–188 (2000).
7. Jao, R. M., Lin, T. B. & Chang, J. R. Light naphtha isomerization over mordenite-supported Ni-Pt catalysts: Effects of Ni on the catalytic performance for pure feed and sulfur-containing feed. *J Catal* **161**, (1996).
8. Arata, K. Solid Superacids. *Advances in Catalysis* **37**, (1990).
9. Cant, N. W. & Liu, I. O. Y. Mechanism of the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on zeolite catalysts. *Catal Today* **63**, (2000).
10. Masters, A. F. & Maschmeyer, T. Zeolites - From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 142 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.026> (2011).
11. Milton, R. M. Unites States Patenty Office. Preprint at (1959).
12. Zhang, Z. *et al.* Redox reaction induced Ostwald ripening for size- and shape-focusing of palladium nanocrystals. *Chem Sci* **6**, 5197–5203 (2015).
13. Lechert, H., Staelin, P., Wrobel, M. & Schimmel, U. Nucleation Gels for the Synthesis of Faujasite Type Zeolites. in 147–154 (1994). doi:10.1016/S0167-2991(08)64108-7.
14. Newsam, J. M., Vaughan, D. E. W. & Strohmaier, K. G. Synthesis and structure determination of ECR-10. A gallosilicate zeolite with the RHO-framework. *Journal of Physical Chemistry* **99**, 9924–9932 (1995).
15. <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=RHO>.
16. H.E. Robson, D.P. Shoemaker, R.A. Ogilvie, P.C. Manor, Adv. Chem. Ser. 121 (1973) 106.
17. L.B. McCusker and C. Baerlocher, in D. Olson and A. Bisio (Eds.), Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Butterworths, Guildford, 1984, p. 812.

18. Chatelain, T., Fousson, E., Soulard, M. & Guth SchulZ, J. *Synthesis and characterization of high-silica zeolite RHO prepared in the presence of 18-crown-6 ether as organic template.* (1995).
19. ABRAMS, L. Sorption properties of zeolite rho. *J Catal* **127**, 9–21 (1991).
20. Palomino, M., Corma, A., Jordá, J. L., Rey, F. & Valencia, S. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. *Chem. Commun.* **48**, 215–217 (2012).
21. Lozinska, M. M. *et al.* Cation gating and relocation during the highly selective ‘trapdoor’ adsorption of CO₂ on univalent cation forms of zeolite Rho. *Chemistry of Materials* **26**, 2052–2061 (2014).
22. Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Palomino, M., Valencia, S. & Irabien, A. Permselectivity improvement in membranes for CO₂/N₂ separation. *Sep Purif Technol* **157**, 102–111 (2016).
23. Liang, D. *et al.* Study of RHO zeolite with different cations for CO₂/CO separation in pressure swing adsorption. *Micro Nano Lett* **16**, 319–326 (2021).
24. Su, X. *et al.* Synthesis and characterization of DNL-6, a new silicoaluminophosphate molecular sieve with the RHO framework. *Microporous and Mesoporous Materials* **144**, 113–119 (2011).
25. Johnson, G. M., Tripathi, A. & Parise, J. B. *Synthesis and structure of a microporous aluminogermanate with the zeolite rho topology.* *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 28 (1999).
26. Vaughan et al. Unites States Patent, Patent Number: 4,960,478. (1990).
27. Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction.* (1967).
28. Joseph P. Hornak. *The Basics of NMR.* (Rochester Institute of Technology, 1999).
29. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **60**, 309–319 (1938).
30. D. A. Cadenhead, J. F. Danielli and M. D. Rosenberg, *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 1975, 9, 1–70.
31. Cheng, P. & Hu, Y. H. Dubinin-Astakhov model for acetylene adsorption on metal-organic frameworks. *Appl Surf Sci* **377**, 349–354 (2016).
32. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Calculations-2060-ASAP-v1-x_0.pdf.
33. Cantín, A. *et al.* A new photochemical based route for the preparation of organic structure directing agents useful for zeolite synthesis. in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 170 330–337 (Elsevier Inc., 2007).