



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis directa de zeolitas laminares. Estudio de sus
propiedades y modificaciones estructurales

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: de Armas Viera, Álvaro

Tutor/a: Díaz Morales, Urbano Manuel

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Química verde.....	2
1.1.1 Los 12 principios de la química verde.....	4
1.2 Catalizadores	6
1.2.1 Mecanismo de una reacción catalizada	8
1.2.2 Tipos de catalizadores.....	9
1.3 Zeolitas como catalizadores.....	10
1.4 Importancia de los materiales laminares	14
1.5 Precursores zeolíticos laminares.....	15
1.5.1 Precursor laminar tipo MWW	16
1.5.2 Zeolita MCM-22.....	17
1.5.3 Precursor laminar tipo PREFER.....	17
1.5.4 Zeolita FER	18
1.6 Efecto del template en la formación de estructuras zeolíticas laminares	19
1.6.1 ECNU-28 y ECNU-35P	19
1.7 Zeolitas deslaminadas y pilareadas.....	20
2. OBJETIVOS.....	21
3. METODOLOGÍA.....	22
3.1 Síntesis hidrotermal.....	22
3.2 Difracción de rayos (DRX).....	23
3.3 Análisis Químico	25
3.3.1 ICP.....	25
3.3.2 Análisis elemental.....	27
3.4 Análisis térmico	28
3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	29

3.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	30
3.6 Espectroscopía UV-Visible	32
3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	33
4. EXPERIMENTAL	34
4.1 Reactivos	34
4.2 Material utilizado	34
4.3 Procedimiento experimental para la síntesis de DAV	35
4.3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAV-40	35
4.4 Procedimiento experimental para la síntesis de DAP	35
4.4.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAP-01	35
4.5 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF	36
4.5.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-01	36
4.5.2 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-01C	36
4.5.3 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-12	36
4.5.4 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-50	37
4.5.5 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-PD	37
4.5.6 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Si	38
4.5.7 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-B	38
4.5.8 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Ti	39
4.5.8 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Sn	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1 Resultados de la difracción de rayos X	40
5.2 Resultados del análisis químico (ICP)	48
5.3 Resultados de la síntesis	49
5.4 Resultados del análisis termogravimétrico	50
5.5 Resultados de la espectroscopía UV-Visible	53
5.6 Resultados de la microscopía electrónica de transmisión (TEM)	57

6. CONCLUSIONES.....	61
7. BIBLIOGRAFÍA.....	62
8. AGRADECIMIENTOS.....	67

RESUMEN

El diseño de nuevas estructuras laminares a través de procesos de síntesis optimizados continúa siendo un objetivo primordial en el campo de la ciencia de materiales. La posibilidad de obtener zeolitas laminares susceptibles de ser modificadas por medio de etapas de expansión o exfoliación, directamente en el propio proceso de preparación o por medio de rutas post-síntesis, necesita de un estudio pormenorizado de las condiciones de síntesis, agentes directores de estructura y composición química de las estructuras zeolíticas bidimensionales que se pretenden obtener. El posterior estudio de las propiedades físico-químicas y texturales de los materiales 2D sintetizados proporcionarán información válida que determinarán sus potenciales aplicaciones en ámbitos como catálisis o en procesos de adsorción-separación, así como en la posibilidad de obtener láminas individuales de naturaleza zeolítica como punto de partida de otros materiales multi-componen

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Química verde

La química verde, también conocida como química sostenible, tiene sus orígenes en el momento en el que se empezó a dar mayor importancia a la conservación del medio ambiente. Antes de abordar otros aspectos, es esencial considerar los diversos movimientos económicos y sociales de la década de 1970 que comenzaron a enfocarse en la sostenibilidad. A finales de los años sesenta y principios de los setenta, se empezó a reconocer la importancia del medio ambiente y los impactos negativos de la contaminación a nivel global ^{1,2}. Durante esta época, se celebró por primera vez el Día de la Tierra y se creó la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), que desarrolló una serie de leyes específicas, como la Ley de Aguas Limpias (1972), la Ley de Especies en Peligro de Extinción (1973) y la Ley del Aire Limpio (1990). A su vez, en esos años surgieron discusiones sobre la dirección que debían tomar ciertas políticas y acciones económicas para abordar los problemas ambientales emergentes, problemas en parte causados por el aumento excesivo del consumo y el bienestar en algunos países. Esto generó una fuerte controversia sobre cómo definir conceptos como desarrollo, contaminación y medio ambiente entre los países desarrollados y los países en vías de desarrollo ^{2,3}.

Si bien el origen de la química verde podría relacionarse con la definición de desarrollo sostenible propuesta en el Informe Brundtland⁴, no fue hasta la década de 1990 cuando se presentan los primeros documentos que establecían las directrices para modificar procesos conocidos o desarrollar nuevos procesos químicos. Durante los años noventa, la EPA adoptó una nueva estrategia. En la Ley de Prevención de la Contaminación de 1990 en Estados Unidos, se estableció la disminución de las fuentes contaminantes como una prioridad para resolver los problemas ambientales. La incorporación de esta ley marcó un cambio importante en el enfoque del problema de la contaminación, pasando del control de las emisiones (prioridad de los años setenta) a la prevención de la generación de emisiones, aplicando así el principio de que es mejor prevenir que tener que remediar posteriormente ^{2,3,5}.

Es cierto que priorizar la eliminación de la contaminación en el foco de emisión siempre que fuera posible era fundamental, aunque no se excluían otras medidas. Se comprendía que estos cambios debían implementarse en etapas sucesivas. Por lo tanto, se consideraba la posibilidad de que futuros programas de la EPA diseñaran nuevas tácticas para proteger el medio ambiente y la salud humana. Dicho de otra manera, se buscaba modificar gradualmente todos aquellos procesos o productos incompatibles con el medio ambiente para eliminar la contaminación.^{2,5}

En 1991, la Oficina de Prevención de la Contaminación y Tóxicos de Estados Unidos (OPPT) lanzó un programa de becas para proyectos de investigación llamado “Rutas alternativas sintéticas para la prevención de la contaminación”, que priorizaba la prevención de la contaminación en el diseño y síntesis de productos químicos. En 1993, el programa se amplió para incluir el desarrollo y uso de disolventes benignos y la síntesis de sustancias químicas más seguras, y pasó a llamarse química verde. Desde entonces, comenzaron de manera mayormente voluntaria, diversas colaboraciones entre universidades, centros de investigación, industrias, y agencias gubernamentales y no gubernamentales.^{2,3}

Por tanto, teniendo en cuenta lo ya mencionado, la química verde se puede definir como el diseño, desarrollo e implementación de productos químicos y procesos que buscan reducir o eliminar el uso o la generación de sustancias dañinas para la salud humana y el medio ambiente. Esta idea, también conocida como tecnología limpia, es ya bastante común en aplicaciones industriales, especialmente en países con una industria química avanzada y con un estricto control de emisiones contaminantes. Además, la química verde se ha ido incorporando gradualmente al ámbito académico, tanto en la enseñanza como en la investigación ^{1,2}.

1.1.1 Los 12 principios de la química verde

Esta perspectiva, es tanto ética como políticamente significativa, y propone que los procesos químicos que generan problemas ambientales pueden ser cambiados por opciones menos contaminantes o no contaminantes. Términos como tecnología limpia, prevención primaria, reducción en la fuente, química ambientalmente benigna, o “green chemistry” surgieron para definir este concepto crucial. “Green chemistry”, es el término más utilizado en la actualidad y fue adoptado por la IUPAC, probablemente por ser el más sólido entre los demás, ya que vincula el desarrollo en la química con un objetivo cada vez más buscado por la humanidad moderna: el desarrollo autosostenible. En este trabajo, utilizaremos la traducción literal de “green chemistry” como química verde.^{1,5}

Los elementos o procedimientos de la química verde pueden ser clasificados en tres principales grupos:

- i) utilización de materia prima renovable o reciclada;
- ii) incremento de la eficiencia energética, es decir, emplear menos energía para producir la misma o una mayor cantidad de producto;
- iii) evitar el empleo de sustancias persistentes, bioacumulativas y tóxicas.

Varios autores han intentado establecer los puntos fundamentales o los principios esenciales de la química verde. En esencia, hay doce temas que deben ser seguidos al intentar aplicar la química verde en una industria o institución educativa e investigadora en el campo de la química y estos son los siguientes ^{1,3}:

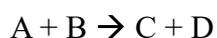
1. **Prevención.** Es mejor evitar la generación de residuos que tratarlos o eliminarlos una vez producidos.
2. **Economía de átomos.** Las metodologías sintéticas deben ser diseñadas para maximizar la incorporación de todos los materiales iniciales en el producto final.
3. **Síntesis de productos menos peligrosos.** La síntesis de productos químicos debe, siempre que sea posible, utilizar y generar sustancias con poca o ninguna toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. **Diseño de productos seguros.** Los productos químicos deben ser diseñados para cumplir su función deseada sin ser tóxicos.

5. **Solventes y auxiliares más seguros.** El uso de sustancias auxiliares (como solventes, agentes de separación y secantes) debe ser minimizado y, cuando se usen, deben ser inocuas.
6. **Búsqueda de la eficiencia energética.** Los procesos químicos deben minimizar el uso de energía debido a sus impactos ambientales y económicos, preferiblemente llevándose a cabo a temperatura y presión ambiente.
7. **Uso de materias primas renovables.** Siempre que sea técnica y económicamente viable, se deben utilizar materias primas renovables en lugar de no renovables.
8. **Evitar la formación de derivados.** La derivatización innecesaria (uso de grupos bloqueadores, protección/desprotección, modificación temporal) debe ser minimizada o evitada para reducir el uso de reactivos adicionales y la generación de residuos.
9. **Catálisis.** Los reactivos catalíticos, preferiblemente lo más selectivos posibles, son mucho mejor que los reactivos estequiométricos.
10. **Diseño para la degradación.** Los productos químicos deben ser diseñados para que, al finalizar su función, se descompongan en productos de degradación inofensivos y no persistan en el medio ambiente.
11. **Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.** Se deben desarrollar metodologías analíticas que permitan el monitoreo y control del proceso en tiempo real antes de la formación de sustancias nocivas.
12. **Química intrínsecamente segura para la prevención de accidentes.** Las sustancias y su uso en procesos químicos deben ser seleccionados para minimizar accidentes potenciales, como fugas, explosiones e incendios.

1.2 Catalizadores

Como se menciona en los 12 principios de la química verde, uno de los pilares fundamentales para el desarrollo de procesos químicos sostenibles es la catálisis. Este término catálisis abarca el conjunto de métodos y conocimientos que permiten aumentar la velocidad de una reacción en el lugar donde ocurre. Por lo tanto, la catálisis es una subdisciplina de la cinética química. La cinética química se dedica al estudio dinámico de las reacciones químicas, considerando el mecanismo de estas transformaciones a nivel molecular. La velocidad de reacción indica la rapidez con la que ocurre una transformación química en un sistema. Una reacción química global ocurre en varias etapas, las cuales en conjunto forman el mecanismo de reacción. La velocidad de reacción se define según parámetros que pueden medirse durante el proceso de transformación, de esta forma podemos definirla como la variación en la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que se forma en el sistema con el paso del tiempo ^{6,7}.

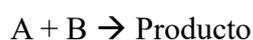
Para una reacción química del tipo:



La velocidad de esta reacción será del tipo

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt},$$

donde $\frac{dA}{dt}$, $\frac{dB}{dt}$, $\frac{dC}{dt}$, $\frac{dD}{dt}$ representa la variación de la concentración de A, B, C o D a lo largo del tiempo, el signo (-) significa que están desapareciendo los reactivos (A o B) y el signo (+) indica la aparición de los productos (C o D). En términos generales, las características de una reacción pueden determinarse conociendo la composición química del sistema en cada momento. En la gran mayoría de reacciones, la velocidad de conversión es proporcional a la concentración de los reactivos elevada a una potencia⁸. Por ejemplo, para la reacción



$$V \propto [A]^a [B]^b, \text{ ó } V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

Donde k es la constante de velocidad, a y b son los órdenes parciales de reacción y a+b=n es el orden global de reacción.

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos o incluso cero. Por lo general, este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino con su mecanismo. La velocidad de reacción con respecto a la energía de activación es inversamente exponencial (*Ecuación 1*), y esta se expresa como una constante de velocidad (k). Esta constante de velocidad también varía con la temperatura y se representa matemáticamente mediante la ley de Arrhenius. Para que una reacción química ocurra, es necesario proporcionar una cantidad específica de energía a las moléculas de los reactivos, denominada energía de activación (E_A)⁸. Esto se muestra en la *Figura 1* para la reacción previamente mencionada:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Ecuación 1. Ecuación de Arrhenius

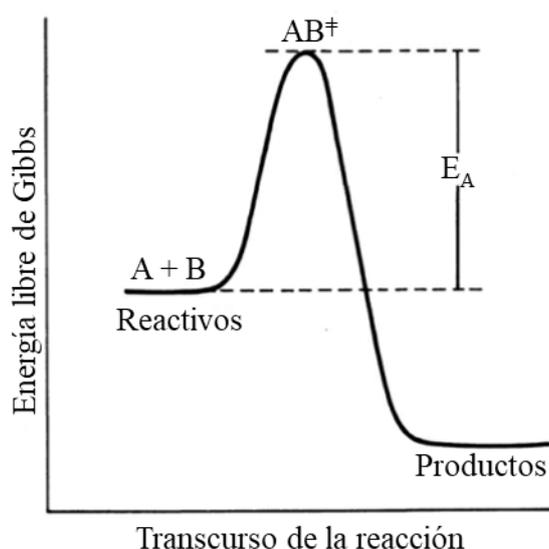


Figura 1.1. Diagrama de la energía de activación para una reacción exotérmica

En la figura anterior, se puede ver que los productos tienen un nivel de energía más bajo que los reactivos, lo que indica que la reacción ha liberado energía (normalmente en forma de calor). Esta reacción se denomina exotérmica. Si hubiera ocurrido el fenómeno contrario, la reacción sería endotérmica^{2,6}.

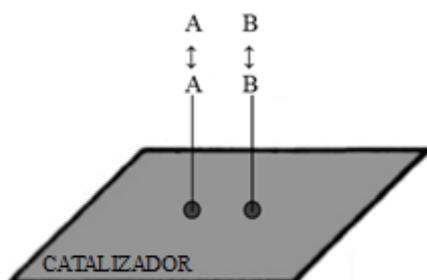
Para que una reacción pueda ser catalizada, se deben tener en cuenta algunas ideas generales. Para empezar, las reacciones en equilibrio (donde la energía de Gibbs es igual a cero) no pueden ser alteradas, pero la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio sí que puede serlo. Una vez alcanzado el equilibrio, las velocidades de las reacciones de

formación y descomposición serán equivalentes. Por otro lado, el catalizador solo puede influir en las reacciones espontáneas (aquellas en las que la energía libre de Gibbs es menor que cero) ^{6,7}.

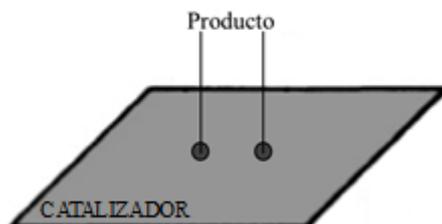
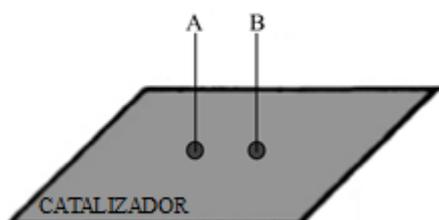
1.2.1 Mecanismo de una reacción catalizada

Al añadir el catalizador, A y B interactúan con él. Si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en su superficie, formando un complejo superficial inestable AB-CATALIZADOR. Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía, produciendo los productos que aún están fijados en la superficie. Para liberar los productos adsorbidos, se necesita una pequeña cantidad adicional de energía que conduce al estado final de los productos liberados más el catalizador ². El proceso de una sola etapa ha sido reemplazado por otro de tres etapas, más detallado:

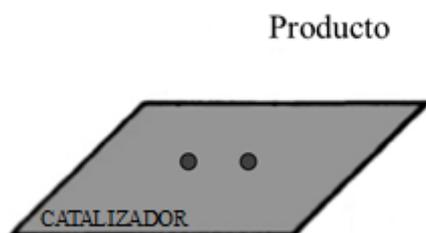
- 1) Adsorción de reactivos en la superficie del catalizador



- 2) Reacción en la superficie



3) Desorción del producto de la superficie



En estas figuras los puntos oscuros representan los “sitios o centros activos” del catalizador.

1.2.2 Tipos de catalizadores

Los procesos catalíticos pueden clasificarse de diversas formas, según las características seleccionadas. Teniendo en cuenta el medio en el que se encuentran los catalizadores, la catálisis puede dividirse en homogénea (ácido/base, de coordinación por complejos de metales de transición), heterogénea (máscica o soportada) y enzimática ².

- a) **Catálisis homogénea.** En este tipo de catálisis, todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, se encuentran en la misma fase, esto significa que la solubilidad del catalizador será un factor crucial en el desarrollo del proceso, siendo la velocidad de reacción similar en todos los puntos. También se incluye en esta categoría el caso en el que uno de los reactivos es un gas, mientras que los otros reactivos y el catalizador están en una fase líquida. La transformación ocurre en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido, debido a la solubilidad del gas. Actualmente, los catalizadores homogéneos se emplean en aproximadamente el 10-15% de los procesos industriales ².
- b) **Catálisis heterogénea.** El catalizador se encuentra en una fase diferente al medio de reacción. En la mayoría de los casos es sólido (generalmente metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales), mientras que el medio de reacción será líquido y/o gaseoso, y la reacción ocurrirá al contactar el sustrato con la superficie del catalizador. El fluido actúa como una reserva de moléculas por transformar o que ya han reaccionado. Como la reacción química ocurre entre dos fases o medios diferentes, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente ^{2,6}.

c) **Catálisis enzimática:** El catalizador es una mezcla o molécula orgánica que normalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico, dándole su nombre a este tipo de catálisis. Esta no pertenece al dominio de la catálisis homogénea debido a la naturaleza particular del catalizador. Además, presenta unas selectividades muy altas y funciona a temperaturas bajas, generalmente a temperatura ambiente para evitar la desactivación de la enzima ⁶.

1.3 Zeolitas como catalizadores

El término "zeolita" se utilizó inicialmente para referirse a una familia de silicoaluminatos naturales con propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico "zeolita", derivado de las palabras griegas "zeo" (hervir) y "lithos" (piedra) ^{2,6}.

Tanto las zeolitas naturales como las sintéticas tienen características comunes, estructuralmente hablando. Consisten en un esqueleto cristalino formado por una combinación tridimensional de tetraedros TO_4 , unidos entre sí a través de átomos de oxígeno compartidos. En las zeolitas más comunes, T corresponde a los elementos silicio y aluminio. Debido a que el aluminio es trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen cargas negativas en la estructura, que son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes, junto con las moléculas de agua, ocupan el espacio intracristalino de estos silicoaluminatos ^{6,9} (Figura 2).

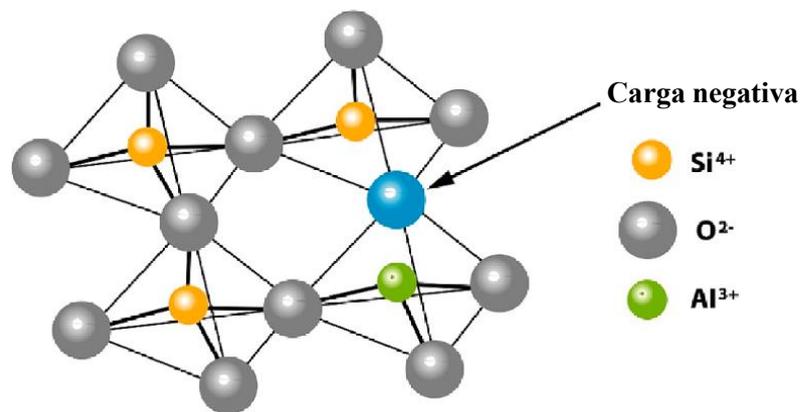


Figura 1.2. Estructura de una zeolita de $[SiO_4]_4$ tetraédrico con una sustitución Si/Al ($[AlO_4]_5$) que produce una carga negativa.

Las zeolitas presentan una fórmula química por celda unidad tal que:



donde M es un catión generalmente alcalino o alcalinoterreo, como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ó Ba^{2+} que compensan la carga negativa generada por el Al cuando entrar en la red, m es el número de moléculas de agua, y la suma de x e y representa el número de tetraedros por celda unidad ⁹.

La estructura de las zeolitas presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares que contienen cationes de compensación y moléculas de agua (Figura 3). Esta estructura microporosa les proporciona una superficie interna bastante grande en comparación con su superficie externa, lo que les confiere una selectividad de forma única, convirtiéndolas en catalizadores excelentes. La capacidad de introducir diferentes compuestos orgánicos en sus cavidades ha permitido el uso de zeolitas en diversos campos tecnológicos, como en electrónica, magnetismo, sensores y membranas ⁹.

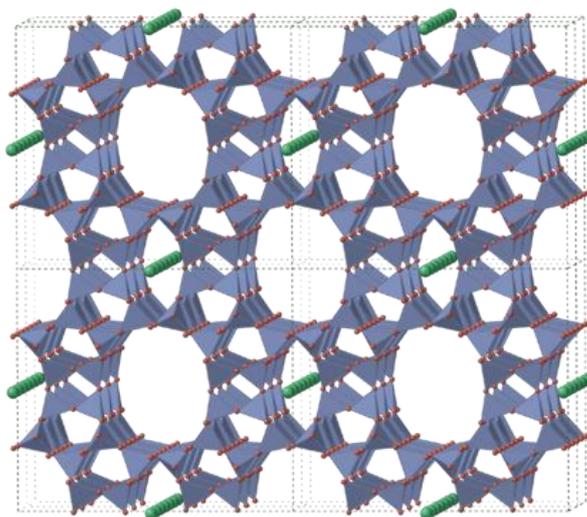


Figura 1.3. Estructura de la zeolita donde se aprecian los canales y las cavidades internos

Hasta el año 2001, se habían identificado 133 estructuras zeolíticas diferentes, siendo estas en su gran mayoría creadas artificialmente. En 1982, se agregaron fosfatos de aluminio microporosos llamados ALPOs a las zeolitas, que son silicatos de aluminio en su forma más básica. La variedad química y estructural de esta familia de materiales sigue aumentando constantemente, con alrededor de 6 o 7 nuevas estructuras cada año ^{9,10}.

La densidad estructural de los materiales zeolíticos, que se refiere a estructuras formadas por redes de átomos tetraédricamente coordinados por átomos de oxígeno con cavidades internas, se mide por el número de tetraedros por cada 1000 \AA^3 . Por lo tanto, solo las estructuras de "tipo zeolítico" tienen una densidad inferior a 21MR (Member ring, es decir, el número del mismo elemento que componen los anillos estructurales). Naturalmente, la red o malla tetraédrica de las zeolitas tiene una configuración concreta específica para cada material. Sin embargo, pueden encontrarse muchos elementos comunes en esas distintas configuraciones, lo que permite agrupar las estructuras en unas pocas familias según la naturaleza del elemento o característica que comparten⁹.

La idea de que el tetraedro TO_4 (T= Si, Al o P) es siempre la unidad básica fundamental necesaria para construir la estructura es la base del proceso que conduce a la estructura final. Unidades secundarias de construcción (SBU: Secondary Building Units), como anillos compuestos por cuatro o seis tetraedros, dobles anillos o incluso estructuras poliédricas, se crean al unir un pequeño número de tetraedros. Las diversas formas en que las unidades secundarias se conectan entre sí para crear las estructuras zeolíticas conducen a la tercera y última ramificación. Como resultado, se puede establecer una relación estructural entre diferentes zeolitas según el número de unidades secundarias de construcción que tienen en común. Por poner un ejemplo, las estructuras que carecen de anillos de cinco tetraedros están bastante distantes de aquellas que contienen dichos anillos, a pesar de que seguramente ambas contengan anillos con cuatro tetraedros⁹.

Además de elementos de estructura, se pueden usar otras características o elementos "funcionales" para agrupar estructuras zeolíticas. De esta manera, se puede observar la cantidad de tetraedros que forman el anillo más grande que permite el acceso a las cavidades internas. Cada anillo posee un diámetro libre específico que define el tamaño de las moléculas que pueden entrar en la estructura. Pudiéndose clasificar en zeolitas de poro pequeño (canales delimitados por 8 tetraedros, llamados 8MR), poro medio (anillos de 10MR) y poro grande (12MR). Actualmente, la comunidad científica prefiere usar este tipo de clasificación. De acuerdo con esta distribución "funcional", las zeolitas que tienen el mismo tamaño de poro tendrían, en un principio, las mismas características de tamiz molecular. En esta situación, es importante considerar que la afinidad de un material por ciertas moléculas depende en gran medida de su composición química⁹.

Esta estructura microporosa que poseen las zeolitas, junto con su composición, le da unas características interesantes:

- Capacidad de adsorción y alta área específica.

Las zeolitas tienen una gran área específica debido a sus canales y cavidades internas. Debido a la naturaleza cristalina del material, el tamaño de poro uniforme y el orden molecular permiten adsorber moléculas de diferentes tamaños según las dimensiones de sus canales. Incluso las moléculas que difieren menos de 1 Å se pueden distinguir entre sí. La capacidad de adsorción del material está influenciada por su composición química. Por lo tanto, podemos alterar el tamaño del poro de las zeolitas mediante la presencia de cationes en su interior. Además, la relación Si/Al altera el grado de hidrofobia/hidrofilia del material, lo que hace que las moléculas se adsorban según su polaridad. La zeolita es más hidrófoba cuando hay menos aluminio, pero si hay muchos defectos tipo Si-OH, este carácter se reduce incluso en materiales puramente silíceos⁹.

- Características ácido-base.

Los cationes orgánicos o inorgánicos compensan las cargas negativas de la red cuando hay aluminio en ella. Se produce un centro ácido de tipo Brønsted cuando se cambia un catión por un protón mediante calcinación o intercambio catiónico. La cantidad de aluminio en la red determina la cantidad y la fuerza de estos centros. Por ende, la cantidad de centros ácidos disminuye con la relación Si/Al, Sin embargo, estos son más fuertes. Esto se debe a que el uso de silicio en lugar de aluminio mejora la electronegatividad de la red. En caso de que el catión de compensación sea inorgánico, puede generar centros básicos. La relación Si/Al también afecta su abundancia y fortaleza. Realmente, la fortaleza de los centros básicos aumenta con la cantidad de cationes y la relación carga/radio presente en la zeolita⁹.

- Capacidad de intercambio catiónico.

Esta capacidad es el resultado de la presencia de cationes en los canales y cavidades de las zeolitas. Estos cationes son intercambiables y se pueden cambiar por otros. Debido a la mayor cantidad de cationes presentes, las zeolitas con una relación Si/Al =1 tienen la mayor capacidad de intercambio. Además, el grado de intercambio depende de la relación carga/radio de los cationes que se pretenden intercambiar y de los cationes en cuestión.

Estos materiales tienen muchas aplicaciones industriales debido a sus propiedades y su estabilidad térmica. Siendo las más significativas las siguientes:

- Catalizadores.

Una de las aplicaciones más significantes de las zeolitas es la catálisis ácida. El craqueo e isomerización de olefinas e hidrocarburos son algunos de los muchos procesos industriales que se derivan del refinado y transformación del petróleo. En la década de 1960, se adoptó la zeolita faujasita como sustituto de las sílice-alúminas amorfas en el proceso de craqueo catalítico del gasoil. Se utilizan también en procesos de química fina como catalizadores ⁹.

- Intercambiadores catiónicos.

La extracción de cationes alcalinotérreos (Ca^{2+} y Mg^{2+}) de aguas domésticas e industriales es la aplicación más importante. De hecho, la zeolita A sódica se usa en la formulación de detergentes en lugar de los polifostatos, que son muy contaminantes. Además, se utilizan para extraer NH_4^+ de las aguas residuales y para recuperar isótopos radiactivos (Cs^+ y Sr^{2+}) de las aguas residuales de plantas nucleares ⁹.

- Adsorbentes.

Debido a su disposición para adsorber moléculas de diferente tamaño o polaridad, las zeolitas se utilizan en procesos de separación y purificación de gases y líquidos. Se emplean en la separación de O_2 del aire para eliminar el agua y el CO_2 de las corrientes gaseosas, como el gas natural, antes de licuarlo para su almacenamiento, en la separación de hidrocarburos lineales de ramificados y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles de las emisiones de gases de automoción e industriales ⁹.

1.4 Importancia de los materiales laminares

La investigación de las arcillas naturales ha mostrado cómo los materiales inorgánicos en forma de capas pueden producir numerosos sólidos derivados al insertar distintos componentes orgánicos o inorgánicos entre las capas. También, técnicas químicas como la solvatación de iones entre capas para separarlas, y métodos físico-mecánicos como ultrasonidos, agitación, liofilización y centrifugación, han posibilitado la obtención de nuevos sólidos estratificados a partir de precursores laminares. Los materiales obtenidos muestran características fisicoquímicas muy interesantes que tienen un potencial uso en varios sectores industriales ^{11,12}.

Generalmente, los materiales inorgánicos laminares tienen una estructura compuesta por láminas individuales repetidas en planos paralelos (*Figura 4*), unidas por interacciones

débiles de Van der Waals o enlaces de hidrógeno a lo largo del plano perpendicular a las capas. Este patrón de organización se encuentra en muchos materiales no orgánicos, desde arcillas o silicatos hasta materiales más complicados estructuralmente como hidróxidos dobles laminares, metales estratificados o materiales carbonosos como grafenos o grafitos. Dentro de este grupo, los materiales zeolíticos laminares y sus derivados sólidos son muy atractivos debido a que combinan alta estabilidad térmica y mecánica con una elevada reactividad y accesibilidad, manteniendo la versatilidad característica de los sólidos formados por láminas¹¹⁻¹³.

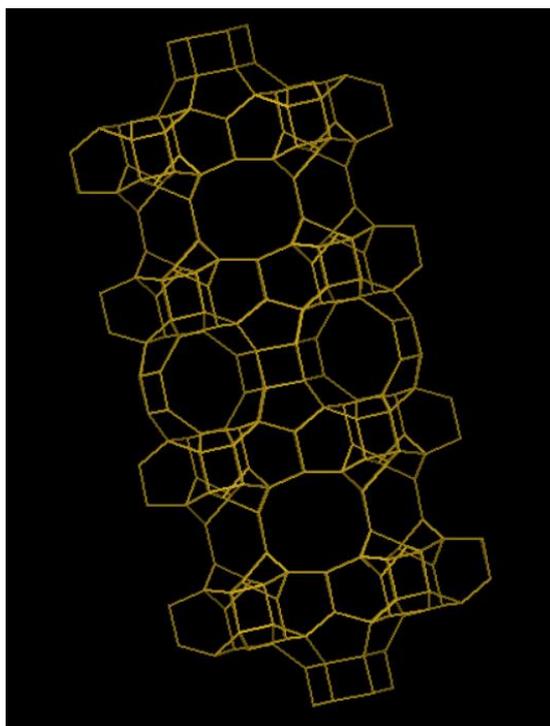


Figura 1.4. Ejemplo de zeolita laminar con estructura tipo MWW

1.5 Precursores zeolíticos laminares

Dentro de la extensa variedad de zeolitas tridimensionales, hay algunas cuya estructura definitiva se logra mediante la calcinación de un precursor zeolítico laminar. Estos compuestos tienen estructuras muy parecidas a los materiales laminares mencionados anteriormente. Están formados por láminas separadas por cationes y moléculas de solvatación que facilitan el hinchamiento, pilarización o exfoliación, pudiendo crear materiales con poros más grandes que ofrecen una alta accesibilidad manteniendo las características propias de las zeolitas. Cuando estos precursores recién creados son expuestos a un procedimiento de calcinación, se origina la unión de las láminas, dando lugar a la estructura tridimensional característica de las zeolitas¹⁰.

Hasta ahora, se han encontrado pocos precursores zeolíticos laminares en la literatura, destacándose los de las zeolitas MCM-22 y Ferrierita como los más investigados ¹⁰.

A continuación, se abordarán más en detalle estas dos familias de zeolitas laminares que exhiben estructuras tipo MWW y FER.

1.5.1 Precursor laminar tipo MWW

El precursor laminar MWW es un compuesto formado por láminas de 2.5 nm de grosor con un único canal sinuoso formado por anillos de 10 miembros que discurre por el interior de cada lámina (10MR). En la superficie de cada lámina hay un gran número de grupos silanoles (Si-OH) que al ser sometidos a altas temperaturas reaccionan con otros grupos silanoles situados en otras láminas adyacentes, creando una estructura tridimensional. Cuando se unan las láminas, se creará otro sistema de poros con supercavidades delimitadas por anillos de 12 miembros, presente en la mitad de las láminas. Se presenta en la Figura 1.5 el diagrama de la composición del precursor laminar de tipo MWW ^{10,11}.

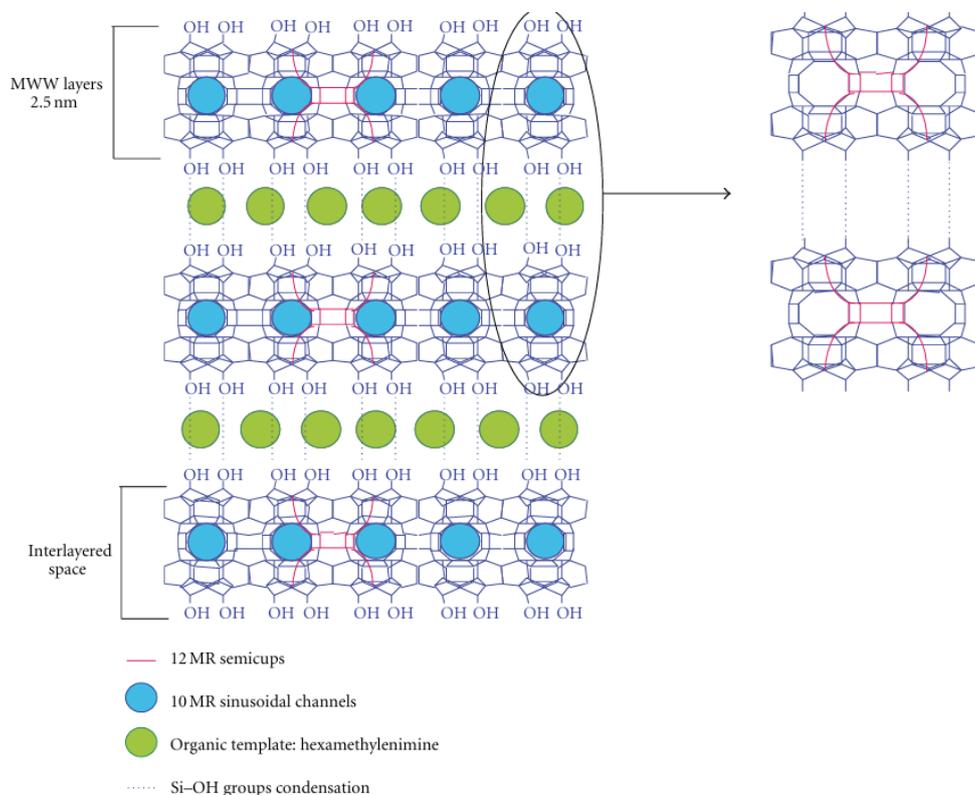


Figura 1.5. Diagrama del precursor laminar tipo MWW para la zeolita MCM-22(P)

1.5.2 Zeolita MCM-22

En 1984, Puppe y sus colaboradores patentaron un aluminosilicato cristalino llamado PSH-385, que tenía diversas oportunidades para ser usado como catalizador a pesar de que su estructura era desconocida. En 1990, Rubin y sus colegas descubrieron la zeolita MCM-22 con la misma estructura que la zeolita anteriormente registrada. Ambas zeolitas emplean hexametilenimina (HMI) como agente director de estructura (ADE) o "template". En investigaciones posteriores, Leonowicz y sus colegas presentaron la configuración de la zeolita MCM-22 que cuenta con dos conjuntos de poros separados, los cuales son accesibles a través de anillos de 10 miembros (10MR). Uno de los sistemas de poros está formado por canales bidireccionales de 0.52 nm, mientras que el otro consiste en supercavidades con un diámetro interno de 0.71 nm, delimitados por un anillo de 12 miembros y con una altura de 1.82 nm. Las supercavidades están conectadas entre sí a través de ventanas de 10MR¹⁰.

El material MCM-22 es una zeolita con alta cristalinidad obtenida con relaciones Si/Al cercanas a 15. A medida que se reduce la cantidad de aluminio, surgen otras fases como ZSM-5, resultando difícil obtenerla en estado puro con relaciones Si/Al superiores a 70. La síntesis se lleva a cabo en un ambiente con pH básico, empleando sodio como catión para equilibrar la carga. La cristalización hidrotérmica se lleva a cabo en un lapso de 7 a 12 días, a una temperatura de entre 135 y 150°C, con agitación constante¹⁰.

1.5.3 Precursor laminar tipo PREFER

Se ha identificado un tipo de precursor laminar con propiedades zeolíticas, llamado PREFER, descrito por Scherreyck y sus colaboradores en 1995. Está formado por láminas de ferrierita dispuestas en el espacio a lo largo del eje a, separadas por un template orgánico específico. El compuesto empleado como agente director de estructura es la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y la síntesis se lleva a cabo en presencia de iones fluoruro¹⁰.

La Figura 1.6 muestra la composición de este precursor, donde cada lámina está formada por anillos de 5 miembros unidos por dos oxígenos compartidos, con un grosor de alrededor de 0.9 nm. Cuando se trata térmicamente este material recién sintetizado a más de 500°C, ocurre la contracción de las láminas debido a la reacción de los grupos silanoles en su superficie. Durante este proceso, la estructura plana del precursor evoluciona hacia

una forma tridimensional característica de la zeolita ferrierita, donde los anillos de 5 miembros se unen formando unidades poliédricas¹⁰.

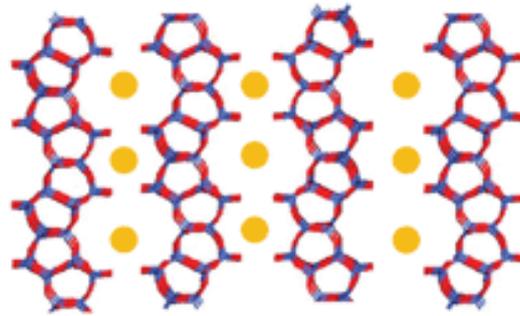


Figura 1.6. Esquema del precursor laminar PREFER

1.5.4 Zeolita FER

La Ferrierita tiene una estructura ortorrómbica con dos conjuntos de canales perpendiculares que se entrecruzan. Un canal delimitado por anillos de 10MR (0.42 x 0.54) nm que discurre a lo largo del eje c, el otro está delimitado por anillos 8MR (0.35 x 0.42) nm y discurre en paralelo al eje b. También se pueden observar unas cavidades de 0.6-0.7 nm al cruzarse ambos canales^{10,14}. Se presenta un diagrama de la estructura de la Ferrierita en la Figura 1.7.

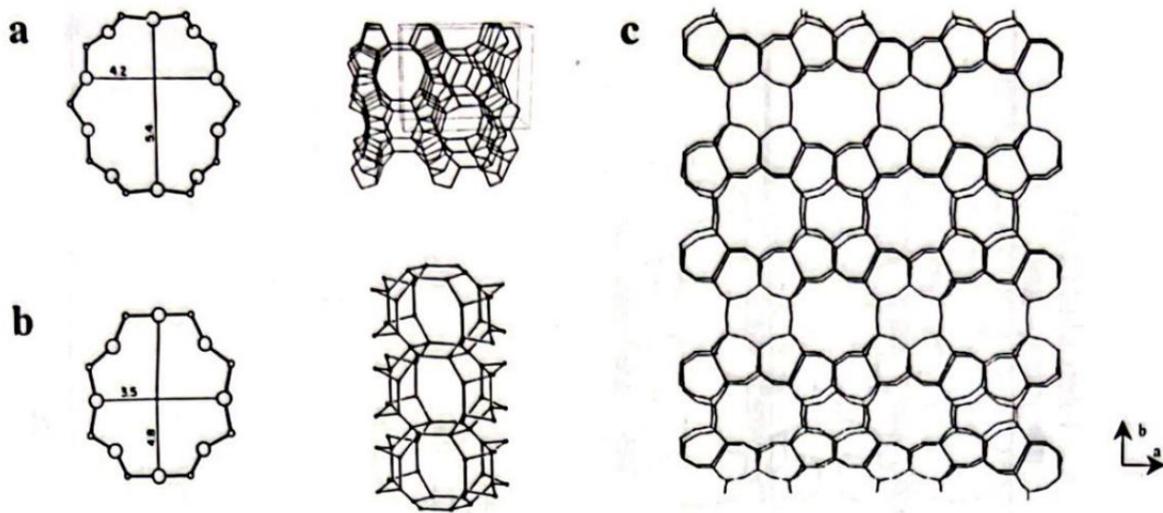


Figura 1.7. Diagrama estructural: (a) Canales de 10MR; (b) Canales de 8MR; (c) Estructura de la Ferrierita

En la preparación de la Ferrierita se utilizan aminas heterocíclicas como agentes directores de la estructura (ADE), ya sea en un ambiente alcalino o con fluoruro. Sin embargo, la piridina es generalmente el ADE utilizado según el procedimiento mencionado por Pasquale y colaboradores para obtener la estructura tridimensional

directamente, sin pasar por el precursor laminar PREFER. La Ferrierita puede ser obtenida con sílice pura o en presencia de aluminio en una proporción Si/Al de hasta 8. Por lo general, se produce a una temperatura de 175°C con agitación, por un período de al menos 3 días, logrando una alta cristalinidad después de 7 días de reacción. A medida que el tiempo de síntesis se incrementa, el tamaño de los cristales se incrementa significativamente, especialmente cuando se trabaja en un entorno con fluoruro^{10,15}.

1.6 Efecto del template en la formación de estructuras zeolíticas laminares

Dentro de la familia de las zeolitas, se pueden hallar diversos casos en los que su estructura tridimensional (3D) definitiva se logra mediante precursores zeolíticos laminares estables como intermedios obtenidos durante síntesis hidrotermales. En esas situaciones, después de eliminar, mediante calcinación, los agentes directores estructurales (SDAs) ubicados en el espacio interlaminar, se unen láminas adyacentes para crear la zeolita tridimensional correspondiente. No obstante, la existencia de capas individuales separadas por especies iónicas en los precursores de zeolíticos 2D ayuda a equilibrar las cargas zeolíticas, lo que favorece procesos como el hinchamiento, pilarización, intercalación o exfoliación/delaminación, similar a lo que sucede con las arcillas, lo que facilita la creación de nuevos materiales estratificados con poros más grandes. Esto también favorece la accesibilidad de distintas moléculas hacia los centros activos presentes en la estructura zeolítica, sin alterar las propiedades fisicoquímicas características de las zeolitas microporosas tradicionales^{11,13,16}. El empleo de templates muy específicos podrían favorecer la generación de nuevos precursores zeolíticos laminares.

1.6.1 ECNU-28 y ECNU-35P

Para la síntesis de estas dos zeolitas se utilizan surfactantes bifuncionales como agentes estructurales (OSDA) en la obtención directa de una variante expandida de ferrierita. Durante el proceso de síntesis este template se intercala entre las capas de FER, lo que amplía el espacio entre ellas y simplifica la separación posterior del material sin requerir tratamientos adicionales de hinchamiento que podrían perjudicar la estructura zeolítica^{17,18}. El uso de templates tipo surfactantes doblemente cargados, posibilita la creación de estructuras laminares con un mayor espacio entre capas aumentado, favoreciendo así la delaminación y la exposición de mayor cantidad de centros activos en el catalizador formado. Este enfoque es clave para desarrollar nuevos materiales zeolíticos con aplicaciones catalíticas mejoradas, ya que los surfactantes bifuncionales

alteran el mecanismo tradicional de crecimiento y permiten la obtención de estructuras novedosas¹⁹⁻²¹.

1.7 Zeolitas deslaminadas y pilareadas

Las zeolitas deslaminadas fueron una nueva clase de materiales que introdujeron una idea distinta en el ámbito de los tamices moleculares empleados como catalizadores o como soportes inorgánicos. En este tipo de sólidos son más fáciles de alcanzar los centros activos por los reactantes ya que tienen estructuras más abiertas con una superficie externa utilizable alta, sin restricciones por tamaño de poro, a diferencia de las zeolitas tridimensionales¹⁰. Estos materiales consisten en láminas individuales dispuestas de manera aleatoria en el espacio, pero no por ello amorfos o sin estructura, lo que les otorga características muy beneficiosas en situaciones donde se requieran sólidos con una alta superficie y centros activos totalmente accesibles. Para obtener materiales con estas propiedades, se necesita una metodología de preparación que se inicia con precursores zeolíticos compuestos por láminas organizadas y que puedan ser alteradas en cuanto a su disposición espacial para obtener un material deslaminado con propiedades distintas al precursor original^{10,14,15,22-24}.

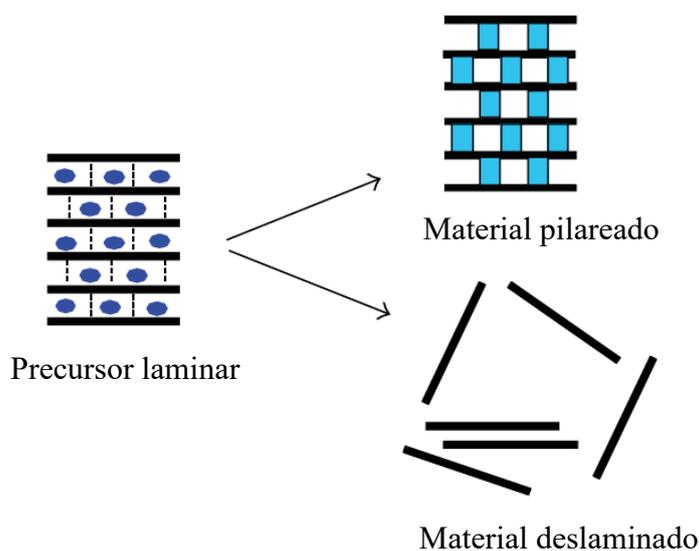


Figura 1.8. Materiales laminares y su modificación

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo ha sido la síntesis directa y caracterización de zeolitas laminares hinchadas, con cierto grado de separación entre las láminas que las constituyen, sin necesidad de hacer ningún tratamiento post-síntesis. Para ello se emplearán agentes directores de estructura (templates) específicos, normalmente surfactantes de cadena larga, los cuales actuarán como moduladores de estructuración de los materiales zeolíticos finalmente obtenidos. Además, se estudiarán los materiales zeolíticos laminares que se pueden obtener a partir de un mismo tipo de precursor, modificando el método de síntesis y preparación de estos materiales. Se realizará un estudio cinético, en cuanto a su proceso de síntesis, para así optimizar su obtención, analizando la influencia del tipo de template utilizado, así como la composición química del gel de síntesis con el fin de incorporar diferentes heteroátomos en su estructura zeolítica. Por último, se analizarán detalladamente sus propiedades físico-químicas a través del empleo de diversas técnicas de caracterización de materiales en estado sólido.

3. METODOLOGÍA

Se siguieron una serie de procedimientos para llevar a cabo los objetivos propuestos, preparándose inicialmente las zeolitas denominadas en este trabajo DAV y DAP y, por último, DAF haciendo uso de un método de síntesis hidrotermal, investigándose a su vez aquellos factores que pudieran llegar a afectar a su pureza y morfología. Los materiales DAV y DAP se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX) y la zeolita DAF, aparte de caracterizarse haciendo uso de DRX, también se emplearon otras técnicas como plasma con acoplamiento inductivo (ICP) para conocer su composición química, análisis termogravimétrico (TGA), análisis elemental, resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al , adsorción de N_2 y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En el caso del DRX, se llevó a cabo la comparación de las estructuras obtenidas con aquellas descritas en las bases de datos.

3.1 Síntesis hidrotermal

La síntesis hidrotermal consiste en la preparación de materiales inorgánicos en un entorno acuoso a una temperatura y presión superiores a la ambiental. Normalmente se utiliza este procedimiento para producir compuestos inorgánicos y nanomateriales, y para ello se emplea un recipiente de alta presión conocido como autoclave (Figura 1.9) para propiciar la cristalización del nuevo material. Se pueden crear nanomateriales inestables a altas temperaturas y con alta presión de vapor con mínima pérdida de material mediante esta síntesis. La composición de estos materiales se puede controlar a través de reacciones químicas en fase líquida o multi-fase. La síntesis hidrotermal también puede ser descrita como un proceso para crear cristales individuales que se basa en la solubilidad de los minerales en agua caliente a elevada presión. En los últimos años, este método de preparación en fase líquida ha experimentado un rápido desarrollo. Asimismo, es posible utilizar un microondas para obtener materiales que requieran un largo tiempo de obtención o que sean muy sensibles a los cambios de temperatura²⁵.



Figura 1.9. Autoclaves empleados para la síntesis hidrotermal de zeolitas

Para llevar a cabo las diferentes síntesis hidrotermales de este trabajo se usó una funda de teflón con tapa de aproximadamente 35mL de capacidad, que hace las funciones de reactor y que se introduce en una cubierta externa de acero inoxidable con tapa atornillada que proporciona rigidez al sistema²⁵.

3.2 Difracción de rayos (DRX)

La técnica de difracción de rayos X en materiales policristalinos se emplea para analizar la estructura de un polvo molido fino como los que se obtienen en la preparación de zeolitas a través de síntesis hidrotermales. Este polvo está compuesto por numerosos cristales pequeños orientados aleatoriamente. Esta metodología resulta más sencilla y práctica que la difracción de monocristales, ya que al colocar polvo en la trayectoria de un haz de rayos X monocromático, se genera difracción de los planos cristalinos que cumplen con la ley de Bragg. Estos haces refractados forman un ángulo de 2θ grados con el haz entrante. Debido a que los cristales pueden estar orientados en todas las direcciones y aun así estar en consonancia con la ley de Bragg, las reflexiones ocurren en conos con ángulos en el semiápice iguales al ángulo de reflexión de 2θ grados (Figura 2.0(a)). El método de Debye-Scherrer implica envolver una película alrededor del interior de una cámara de rayos X, con un orificio para permitir que el haz incidente colimado y un detector de haz absorban el haz no difractado (Figura 2.0(b)). La muestra se gira para obtener el mayor número de planos posibles para la condición de difracción, a la vez que los conos son grabados como arcos en la película. Utilizando el radio de la cámara y la distancia a lo largo de la película desde el centro, es posible determinar el ángulo de Bragg 2θ grados y, por consiguiente, el espaciamiento d_{hkl} para cada reflexión.

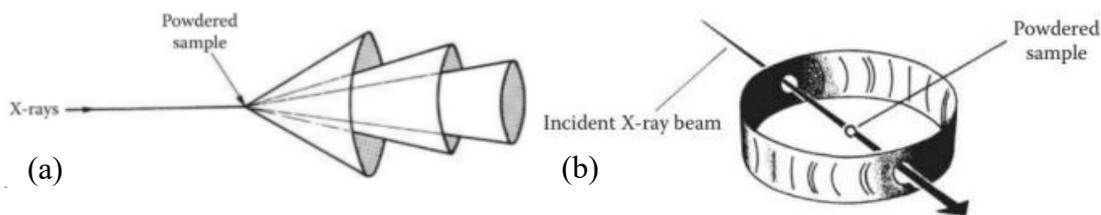


Figura 2.0. (a) Conos producidos por un experimento de difracción de polvo; (b) Disposición experimental para una fotografía de Debye-Scherrer.

En términos técnicos, un difractómetro de polvo incluye una fuente de rayos X, una base para la muestra, un detector y un método para cambiar el ángulo θ . Este dispositivo emite radiación electromagnética con una longitud de onda y frecuencia específicas, provistas por los rayos X, necesarias para la difracción a nivel interatómico, mientras que también se emplean electrones y neutrones. Actualmente, se emplea esta técnica mediante difractómetros automáticos (Figura 2.1), que utilizan un detector de centelleo o CCD para medir el ángulo y la intensidad de los haces difractados, mostrando la intensidad frente a 2θ . La resolución alcanzada con el difractómetro es superior a la de la fotografía, ya que la muestra actúa como un espejo que enfoca el haz de rayos X. Sin embargo, el problema radica en identificar los planos responsables de cada reflexión, es decir, "indexar la reflexión" (índice hkl), aunque esto es factible en compuestos simples con sistemas de alta simetría. Para realizar este análisis se empleó el equipo CUBIX de la marca Panalytical.

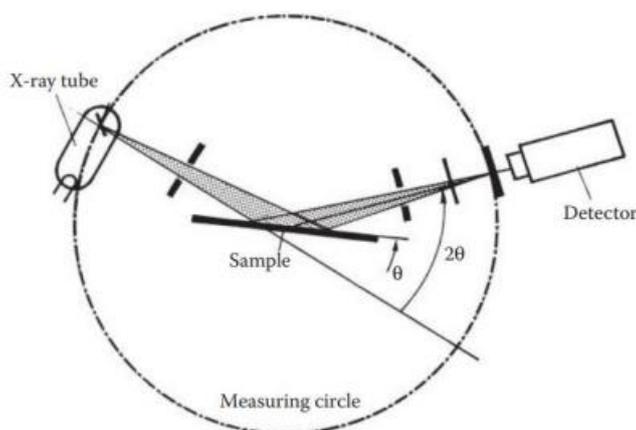


Figura 2.1. Diagrama de un difractómetro de polvo

3.3 Análisis Químico

El análisis químico de una muestra implica identificar tanto cualitativa como cuantitativamente todos los elementos presentes, ya sea en grandes cantidades, en menor proporción o en cantidades mínimas (trazas). La identificación de los componentes de un material o líquido se puede hacer con diferentes métodos, pero solo algunos permiten medir la cantidad con precisión mediante la creación de curvas de calibración. En la actualidad, la mayoría de los análisis químicos para identificar los componentes de una muestra se realizan mediante técnicas como espectroscopia de absorción o emisión atómica, fluorescencia de rayos X y métodos electroquímicos. Aunque en el pasado se emplearon también volumetrías, gravimetrías, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescencia y fosforescencia molecular, ya sea de forma directa o indirecta²⁶.

La caracterización de un material mediante espectroscopia de absorción o emisión atómica pasa por una etapa fundamental y de enorme repercusión en el resultado del análisis, como es la preparación de las muestras. Las determinaciones cualitativas y cuantitativas solo serán posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para ser transportados a la llama o plasma donde se romperán los enlaces quedando como átomos libres²⁶.

3.3.1 ICP

Se considera un plasma cuando los iones positivos, electrones y especies neutras de un gas inerte, como el argón, están juntos en un espacio confinado. El ICP (radiofrecuencia) es la fuente de plasma más comúnmente usada. Un plasma puede ser identificado por su temperatura, la cual generalmente oscila entre 7000 y 10000 K. La falta de precisión en esta medida se debe a que, a pesar de ser eléctricamente neutro, el plasma no se encuentra en equilibrio termodinámico²⁷. Entonces, caracterizar a una temperatura única no es posible. Cuatro temperaturas se pueden usar para describir el plasma: excitación, ionización, electrones y gas. La temperatura de excitación indica la densidad de población de los niveles de energía, mientras que la temperatura de ionización muestra la densidad de población de los distintos estados de ionización, la temperatura del electrón la energía cinética de los electrones y la temperatura del gas la energía cinética de los átomos. La temperatura del plasma no es uniforme, ya que varía tanto en dirección radial como axial.

Esto indica que el plasma no está en equilibrio termodinámico local, proviniendo de diferentes fuentes²⁷.

El ICP se forma dentro de los confines de tres tubos concéntricos de vidrio de cuarzo fundido de una antorcha de plasma. Cada tubo concéntrico de cuarzo fundido tiene un punto de entrada; los tubos intermedio y externo tienen puntos de entrada dispuestos tangencialmente, mientras que el tubo interior es un tubo capilar por donde se introduce el aerosol desde la cámara de nebulización/pulverización. La bobina de carga rodea el tubo exterior de cuarzo fundido y puede ser de cobre en espiral con agua para refrigerar o dos placas de aluminio planas sin refrigeración, que también funcionan como bobina de carga. La energía de entrada genera la generación de un campo magnético que oscila y cuyas líneas de fuerza se encuentran alineadas axialmente dentro de la antorcha de plasma y tienen trayectorias elípticas fuera de la bobina de inducción²⁷ (Figura 2.2). Para encender el plasma, se detiene el flujo de gas y se genera una chispa desde una bobina Tesla conectada a la antorcha de plasma con alambre de cobre. Esto provoca la ionización del gas argón. En este proceso, el argón, los iones de argón y los electrones conviven dentro de la antorcha de plasma de manera auto-sostenible, pero sobresalen en la parte superior como una brillante "bala" luminosa de color blanco²⁷.

La tecnología electrónica empleada en el tratamiento de señales en Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) es parecida. En ICP-AES, la corriente eléctrica en el ánodo del tubo fotomultiplicador (PMT) o del dispositivo de acoplamiento de carga se transforma en una señal mediante un convertidor analógico-digital. Igualmente, en la ICP-MS, la corriente eléctrica registrada en el ánodo del tubo multiplicador de electrones (EMT) es transformada en una señal mediante un conversor analógico-digital. Posteriormente, este dato digital es analizado a través de un software avanzado creado especialmente para generar información aprovechable sobre espectros e intensidad²⁷. (Figura 2.2)

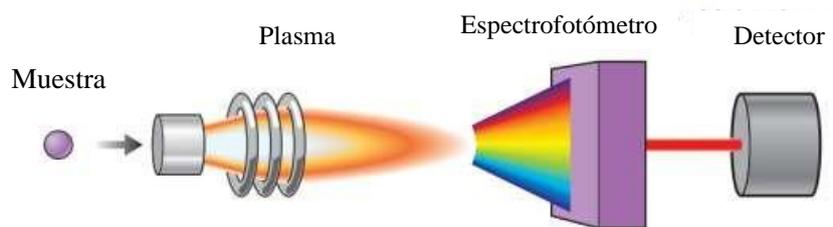


Figura 2.2. Esquema de un sistema ICP

3.3.2 Análisis elemental

Es fundamental para asegurar la composición precisa de los compuestos orgánicos la correcta identificación del carbono y el hidrógeno que los conforman. La técnica de micro-combustión es el método principal para determinar carbono, hidrógeno y nitrógeno. Los analizadores elementales automáticos llevan a cabo la tarea de forma programada en un carrusel de muestras y se controla la composición a partir de las mediciones de los gases emitidos por la combustión. El examen comprende diversas fases²⁶.

1. Fase de desgasificación en la que se retirarán los gases que puedan afectar la medición de la muestra previamente pesada.
2. Fase de quema en presencia de oxígeno sin impurezas a una temperatura de 900°C, midiéndose el desecho. Los productos de la combustión de un compuesto orgánico incluyen dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x).
3. Se eliminan los elementos que puedan causar problemas. La presencia de azufre, halógenos y nitrógeno afecta en la cuantificación de carbono e hidrógeno.
4. Se realiza la medición del dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno y vapor de agua presentes. Existen diversas técnicas para separar y cuantificar los elementos de los gases de combustión, como la cromatografía de gases, la detección por conductividad térmica, la detección por celda de infrarrojos y la detección coulombimétrica.

Hay equipos disponibles para realizar análisis a gran escala cuando se trata de muestras orgánicas de gran tamaño, así como para análisis a pequeña escala cuando solo se cuenta con unos pocos miligramos para determinar elementos. En equipos comerciales, la

medición de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno se realiza en poco tiempo. Utilizan celdas de infrarrojo para medir estos elementos y celdas de conductividad térmica para nitrógeno²⁶ (Figura 2.3). El equipo utilizado fue EuroEA3000 CHNS-O Elemental Analyser proporcionado por Eurovector (Milan, Italia)

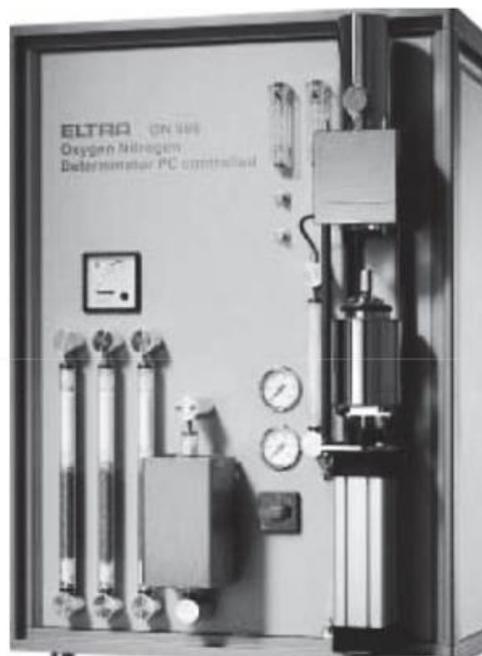


Figura 2.3. Equipo comercial de análisis elemental

3.4 Análisis térmico

Comúnmente se hace referencia, de manera general, al análisis térmico como el conjunto de métodos en los cuales se evalúa una característica física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en relación con los cambios de temperatura durante un proceso controlado de temperatura²⁶. Según esta definición, una técnica debe cumplir tres condiciones para ser considerada termoanalítica, las cuales son:

1. Tiene que medir propiedades físicas.
2. Esta medida debe venir dada (directa o indirectamente) en función de la temperatura.
3. La medición se debe realizar haciendo uso de un programa controlado de temperatura.

3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico que mide la variación de masa en relación con la temperatura²⁶. Existen tres tipos fundamentales de análisis termogravimétricos que pueden ser definidos (Figura 2.4):

1. Análisis de termogravimetría isotérmica, donde se registran los cambios de masa a una temperatura constante (Figura 2.4A).
2. Análisis termogravimétrico cuasi-isotermo, donde se calienta la muestra manteniendo constante la masa y se estabiliza la temperatura durante los cambios de masa (Figura 2.4B).
3. Análisis termogravimétrico dinámico, donde la muestra es calentada en una atmósfera específica, utilizando una rampa de temperatura controlada (Figura 2.4C).

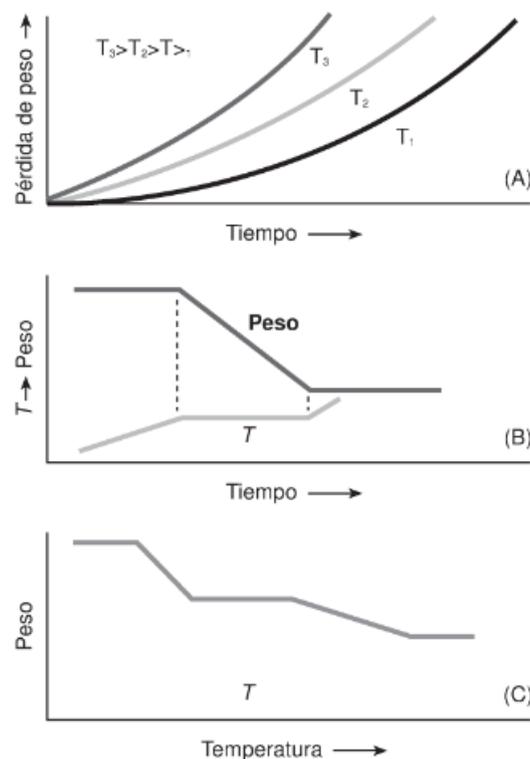


Figura 2.4. Tipos de análisis termogravimétricos

La gráfica que muestra cómo varía la masa según la temperatura proporciona datos sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial, así como de los intermedios que puedan generarse durante el análisis y del residuo final²⁶.

En la Figura 2.5 se muestra de manera esquemática una curva de análisis termogravimétrico de un proceso simple donde el sólido A se descompone en el sólido B y el gas C, con una pérdida de peso ΔM . La temperatura inicial (T_i) se determina cuando empieza la pérdida de peso, mientras que la temperatura final (T_f) se sitúa en la máxima pérdida de peso o donde finaliza el proceso. El intervalo de temperatura del proceso (ΔT), definido como $T_f - T_i$, siempre es mayor que cero cuando la velocidad de calentamiento es lineal y el proceso es endotérmico²⁶.

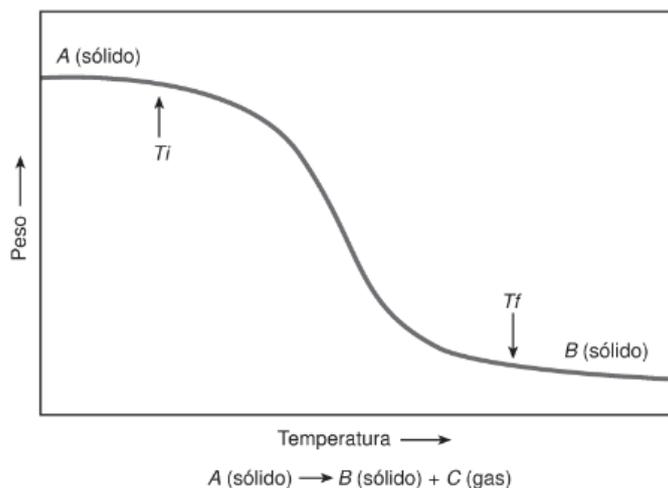


Figura 2.5. Análisis termogravimétrico de una reacción sencilla

En términos generales, la estabilidad térmica se refiere a la capacidad de una sustancia o material para conservar sus propiedades intactas mientras se somete a un proceso de calentamiento. La termogravimetría es una herramienta muy útil para investigar la estabilidad térmica de los materiales en diferentes condiciones experimentales. Además, muchos factores influyen en la información obtenida del análisis termogravimétrico, ya sea por el instrumento utilizado o por la muestra misma²⁶. Se utilizó un equipo STA 449F3 Jupiter® proporcionado por NETZSCH (Selb, Alemania) en atmósfera de aire, flujo de 50 mL/min y con un aumento de la temperatura hasta 800 °C.

3.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El principio de la Resonancia Magnética Nuclear se fundamenta en la relación entre los momentos magnéticos de los núcleos (μ_n) y los campos magnéticos. La presencia de μ_n junto al campo magnético externo B_0 provoca la división de los niveles de energía, cada nivel correspondiendo a una orientación distinta del momento μ_n con relación al campo magnético B_0 ²⁶.

La resonancia magnética nuclear opera en la franja de las frecuencias de radio y requiere un ajuste específico del equipo de RMN para detectar cada núcleo. Todas estas características hacen que un espectrómetro de RMN tenga similitudes con un dispositivo de radio. En términos generales, un espectrómetro de RMN incluye: 1) un imán con su fuente de alimentación, unidad de homogeneización y unidad de refrigeración, 2) una antena de radiofrecuencia, 3) una muestra, 4) un receptor y 5) una estación de datos (Figura 2.6)²⁶.

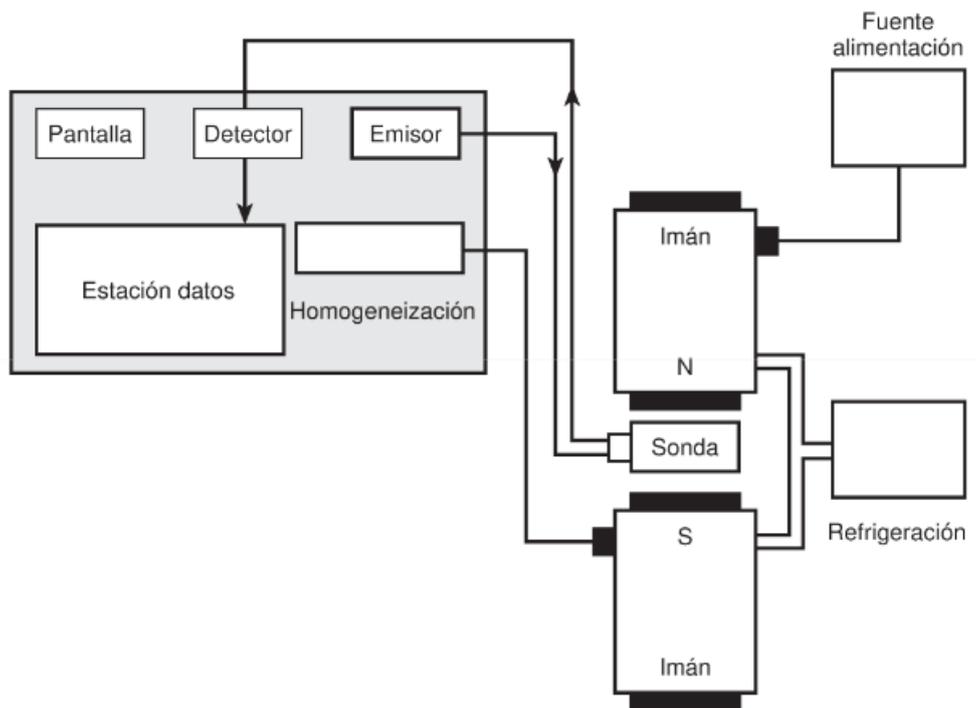


Figura 2.6. Esquema de un espectrómetro RMN

En la práctica, hay dos formas de identificar la resonancia magnética nuclear (RMN)²⁶.

1. Método de irradiación continua. En este proceso se expone la muestra a la frecuencia ν_0 mientras se varía el campo B_0 . Se consigue el mismo resultado manteniendo B_0 constante y variando la frecuencia, aunque en la práctica este enfoque no se emplea.
2. Técnica de impulsos. En este procedimiento, la muestra se expone por un corto período (microsegundos) a la frecuencia ν_0 mientras el campo B_0 permanece constante. La irradiación intermitente de la muestra se puede equiparar a la irradiación en diversas frecuencias.

Para nuestro análisis se empleó el equipo Avance 400 MHz y Avance III HD 400, disponible en el Instituto de Tecnología Química (ITQ).

3.6 Espectroscopía UV-Visible

Dentro de las diversas formas de identificar los materiales la espectroscopía UV-Visible resulta ser la manera más sencilla, veloz, sensible, selectiva y confiable para analizar los distintos materiales creados y para seguir de cerca tanto su conexión como su durabilidad. Además, no es necesaria la calibración para la caracterización de suspensiones coloidales utilizando espectroscopía UV-Visible. La espectroscopía UV-Visible se fundamenta en la absorción, reflectancia y transmisión de fotones a través de muestras como líquidos y sólidos transparentes u opacos en la región UV-Visible²⁸. Emplea fotones de luz en las regiones UV (200-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético. En este rango de frecuencias del espectro electromagnético, los átomos y moléculas sufren cambios en su estructura electrónica. La absorción espectroscópica implica la medición de la radiación electromagnética que es absorbida en relación con la longitud de onda o frecuencia^{29,30}. La espectroscopía UV-Visible se fundamenta en la ley de Beer-Lambert. De acuerdo con esta norma, la cantidad de luz absorbida va ligada directamente a la densidad de la muestra y a la longitud que recorre en la celda de esta. Desde un punto de vista matemático, la concentración está directamente relacionada con la longitud del recorrido o de la celda de la muestra^{28,31}.

$$A = \log [I_0/I] = \epsilon CL$$

Donde "A", "I₀", "I", "ε", "C" y "L" son la absorbancia, la intensidad de la luz incidente sobre la celda de muestra, la luz incidente que pasa a través de la celda de muestra, la constante de absorptividad molar, la concentración molar de la muestra y la longitud de trayecto de la celda de muestra, respectivamente. La espectroscopia UV-Visible emplea luz en el rango de longitud de onda de 200-800 nm para estudiar la transición electrónica en la muestra^{28,31}. Asimismo, al momento en que se realiza el análisis, los átomos y moléculas absorben luz de distintas longitudes de onda, según su estructura y enlaces químicos en la muestra. Igualmente, los átomos y moléculas que cuentan con electrones n o electrones π, o ambos, tienen la capacidad de captar radiación electromagnética en forma de luz ultravioleta o visible para elevar dichos electrones de órbitas inferiores a superiores.^{28,30} Ya que la transición del electrón de los orbitales más bajos a los más altos es totalmente determinada por la capacidad de absorción de radiación electromagnética

de estos electrones, el análisis de la muestra se realiza examinando un espectro gráfico que muestra la relación entre la absorbancia y la longitud de onda^{28,30}.

3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

A continuación, se muestra un esquema de la formación de imágenes en microscopía óptica, el cual corresponde a un sistema óptico de transmisión donde el objeto es iluminado por la parte posterior (Figura 2.7); de esta forma se obtiene la primera imagen invertida en el plano focal para posteriormente recombinarse gracias a las lentes proyectoras y así obtener la imagen final aumentada²⁶.

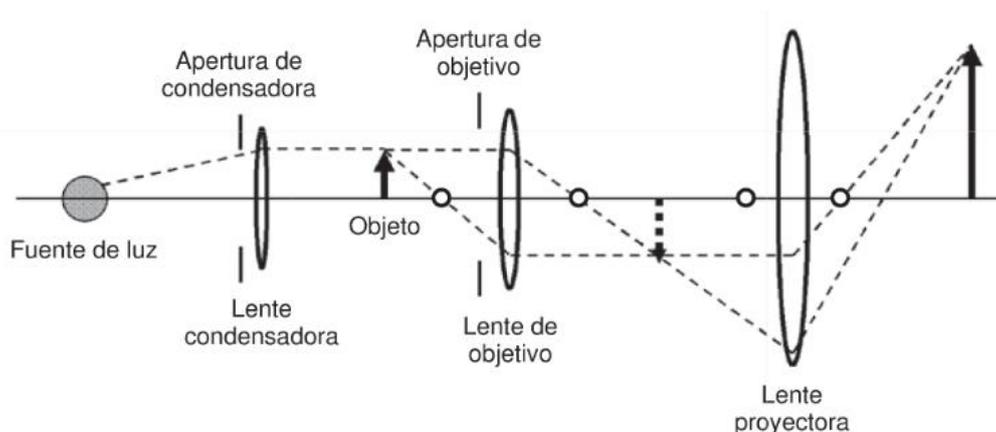


Figura 2.7. Componentes de un sistema óptico de transmisión

En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra recibe iluminación de un haz de electrones generados en el cañón ubicado en la parte superior del microscopio. Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo²⁶. Cuando el rayo interactúa con la muestra, se producen diferentes procesos, tales como aquellos donde los electrones incidentes son dispersados sin perder energía, así como aquellos en los que los electrones ceden parte de su energía a los electrones del material. La lente objetiva, ubicada por debajo y alrededor de la muestra, enfoca los haces dispersos y crea la primera imagen intermedia. La carga de los electrones posibilita la formación de una imagen al ser dispersados y luego focalizados tras un proceso similar a la difracción de los rayos X²⁶. Se empleó el equipo JEOL modelo JEM-1400Flash operando a 120 kV y con detector STEM para adquisición de imágenes en campo claro y campo oscuro.

Para la preparación de muestras se tomó una punta de espátula de la zeolita DAF-01 y se depositó en, aproximadamente, 1 mL de diclorometano. La solución se introdujo en baño de ultrasonidos durante 30 min, y posteriormente se usó para impregnar una rejilla de Ni. La rejilla se dejó secar bajo lámpara durante 2 h, antes de ser analizada.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos

- Hidróxido sódico (NaOH)
- Agua mili-Q
- Bromuro sódico (NaBr)
- Bromuro de decametonio (Dec(Br)₂)
- Aluminato sódico (NaAlO₂).
- Sílica coloidal 40% LUDOX
- Resina de intercambio iónico
- Isopropóxido de aluminio (Al(OPr)ⁱ₃)
- Fluoruro de amonio (NH₄F)
- Hexadeciltrimetilamonio (CTMABr)
- Óxido de silicio AEROSIL 200 (SiO₂).
- Ácido bórico (H₃BO₃)
- Óxido de titanio (TeOTi)
- Cloruro de Estaño (SnCl₄·5H₂O)

4.2 Material utilizado

- Vaso de precipitado
- Espátula
- Balanza de precisión
- Autoclave
- Pipeta
- Probeta
- Horno
- Agitador magnético
- Imán
- Embudo Büchner
- Kitasato
- Agitador con palas de teflón

Para este trabajo se intentaron sintetizar tres tipos de zeolitas diferentes, a las que se denominó DAV, DAP y DAF.

4.3 Procedimiento experimental para la síntesis de DAV

4.3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAV-40

La síntesis de este material se realizó siguiendo la descrita en el artículo “*Layered Zeolite for Assembly of Two-Dimensional Separation Membranes for Hydrogen Purification*” para la preparación de la zeolita denominada ECNU-28¹⁸. Para ello se pesaron 0,098 g de hidróxido sódico (NaOH), 0,056 g de bromuro sódico (NaBr), 0,789 g de bromuro de decametonio (Dec(Br)₂) y 0,065 g de aluminato sódico (NaAlO₂). Posteriormente, se añaden 8,7 mL de agua mili-Q y con ayuda de una placa magnética y un imán se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Una vez transcurrido ese tiempo, se agregan 4 g de sílica coloidal al 40% LUDOX. Una vez agregado, se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas. Tras este tiempo, el pH del gel de síntesis fue de 12,51, siendo introducido en un autoclave que se aloja en una estufa a 175°C durante 12 días con agitación. Una vez transcurrido este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner y se lava con agua destilada. A continuación, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (0,898 g) que corresponde al material denominada DAV-40.

4.4 Procedimiento experimental para la síntesis de DAP

4.4.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAP-01

Tras no obtener la zeolita de interés DAV, cambiando el método de síntesis varias veces, como se detallará en la sección de resultados siguiéndose la síntesis descrita en el artículo “*Direct Synthesis and Delamination of Swollen Layered Ferrierite for the Reductive Etherification of Furfural*”¹⁷. En primer lugar, se tuvo que preparar el template Dec(OH)₂ a partir del Dec(Br)₂, haciendo uso de una resina de intercambio iónico. A continuación, se disolvieron en 13,219 g de agua mili-Q, 0,204 g de isopropóxido de aluminio (Al(OPr)ⁱ₃) y 6,335 g de hidróxido de decametonio (Dec(OH)₂), previamente obtenido, dejándose la mezcla agitando durante 10 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. Posteriormente, se añaden 0,194 g de fluoruro de amonio (NH₄F) y 6,688 g de sílica coloidal al 40% LUDOX. Seguidamente, el gel de síntesis se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se midió el pH del gel que alcanzó un valor de 12,84, siendo transferido un autoclave que se introdujo en una estufa a 175°C durante 9 días con agitación. Finalizado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato

y un embudo Büchner y se lava con agua destilada, dejándose secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido habiendo obtenido (0,898 g) que corresponde a la zeolita denominada DAP-01.

4.5 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF

4.5.1 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-01

Tras no obtener la zeolita de interés DAP, cambiando el método de síntesis varias veces, como se detallará en el apartado de discusión de resultados, se optó por sintetizar la zeolita que denominamos DAF. En primer lugar, se pesan 1,367 g de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OPr})_3$) y 6,086 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,072 g de agua mili-Q, formándose una mezcla que se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,620 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,005 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurridas esas horas, se divide este gel que posee un pH de pH 9,06 en tres autoclaves y se introducen en un horno a 175°C durante 7 días con agitación. Finalizado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (3,419 g) correspondiendo a la zeolita denominada DAF-01 de relación $\text{Si}/\text{Al}=12,5$.

4.5.2 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-01C

Tras obtener la DAF-01, el sólido se calcinó durante 3 horas a 540 °C en N_2 y después durante 6 horas en aire (flujo 2,5 mL/s, velocidad de calentamiento 3°C/min). Con este tratamiento de calcinación se descompuso todo el orgánico dando lugar a un material con las características estructurales y texturales descritas en este estudio.

4.5.3 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-12

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita cuya relación Si/Al fuera de 6,25. En primer lugar, se pesan 2,737 g de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OPr})_3$), 6,129 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,046 g de agua mili-Q. La mezcla obtenida se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,630 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,011 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura

ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel que tenía un pH de 8,86 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner, lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (8,369 g) correspondiendo a la zeolita que se denomina DAF-12.

4.5.4 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-50

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita cuya relación Si/Al fuera de 25. En primer lugar, se pesan 0,690 g de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OPr})^i_3$), 6,092 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,072 g de agua mili-Q. La mezcla formada se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,620 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,029 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel de síntesis que tenía un pH de 9,14 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado ese periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner, lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (7,318 g) que corresponde a la zeolita denominada DAF-50.

4.5.5 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-PD

Para esta síntesis se siguió el mismo procedimiento que para el material denominado DAF-01, pero reduciendo el tiempo de síntesis. En primer lugar, se pesan 1,362 g de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OPr})^i_3$), 6,062 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,074 g de agua mili-Q. La mezcla obtenida se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,626 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,016 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel de síntesis que tenía un pH de 9,10 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 2, 3 y 6 días con agitación. Una vez transcurrido este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner, lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el

sólido obtenido (8,049 g) que corresponde a las zeolitas denominadas DAF-2D, DAF-3D y DAF-6D.

4.5.6 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Si

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita puramente silícea ($\text{Si/Al}=\infty$). En primer lugar, se pesan 6,065 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,071 g de agua mili-Q. La mezcla formada se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,618 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,287 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor magnético con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo, se divide el gel que tenía un pH de 9,22 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner y se lava con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (6,520 g) que corresponde a la zeolita denominada DAF-Si.

4.5.7 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-B

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita con una relación Si/B de 25. En primer lugar, se pesan 0,412 g de ácido bórico (H_3BO_3) y 6,067 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,261 g de agua mili-Q. La mezcla formada se se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,631 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,051 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel de síntesis que tenía un pH de 8,97 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado este tiempo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner y se lava con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (8,369 g) que corresponde con la zeolita denominada DAF-B.

4.5.8 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Ti

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita con una relación Si/Ti de 50. En primer lugar, se pesan 0,759 g de óxido de titanio (TiO_2) y 6,063 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,542 g de agua mili-Q. La mezcla formada se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,629 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,006 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel de síntesis que tenía un pH de 8,90 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner, lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (6,647 g) que corresponde con la zeolita denominada DAF-Ti.

4.5.8 Procedimiento experimental para la síntesis de DAF-Sn

La síntesis de este material se realizó para obtener una zeolita con una relación Si/Sn de 50. En primer lugar, se midieron aproximadamente 0,54 mL de cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 6,100 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) y 60,292 g de agua mili-Q. La mezcla formada se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente con ayuda de un agitador magnético. A continuación, se añaden 0,635 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y 5,014 g de SiO_2 (Aerosil 200). El gel de síntesis formado se deja agitando con ayuda de un motor de agitación con palas de teflón durante 6 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este periodo, se divide el gel de síntesis que tenía un pH de 9,04 en tres autoclaves y se introducen en una estufa a 175°C durante 7 días con agitación. Una vez pasado este periodo, el sólido obtenido se filtra haciendo uso de un kitasato y un embudo Büchner, lavándose con agua destilada. Seguidamente, se deja secar a 100°C durante un día. Finalmente, se pesa el sólido obtenido (6,090 g) que corresponde con la zeolita denominada DAF-Sn.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados de la difracción de rayos X

Las conclusiones que se extraen de los difractogramas obtenidos para las zeolitas DAV, DAP y DAF, evidenciaron que solamente el material DAF fue el único con el que se obtuvieron resultados concluyentes, ya que los materiales DAV y DAP, es decir, ECNU-28 y derivados, fueron amorfos, no obteniéndose el producto deseado comparándolo con la bibliografía¹⁹⁻²¹. En primer lugar, se debe hablar del material DAF-01, ya que fue la primera en ser sintetizada con este tipo de familia de zeolitas obtenidas a partir del uso de CTMABr como agente director de estructura. Como se puede observar en la Figura 2.8, se detectan tres bandas de difracción con facilidad con una distancia interplanar $d_{(100)}=31,51 \text{ \AA}$; $d_{(200)}=15,76 \text{ \AA}$ y $d_{(300)}=10,40 \text{ \AA}$. Dichas reflexiones corresponden a las bandas de difracción (100), (200) y (300), respectivamente, indicando el carácter laminar del silicoaluminato obtenido.

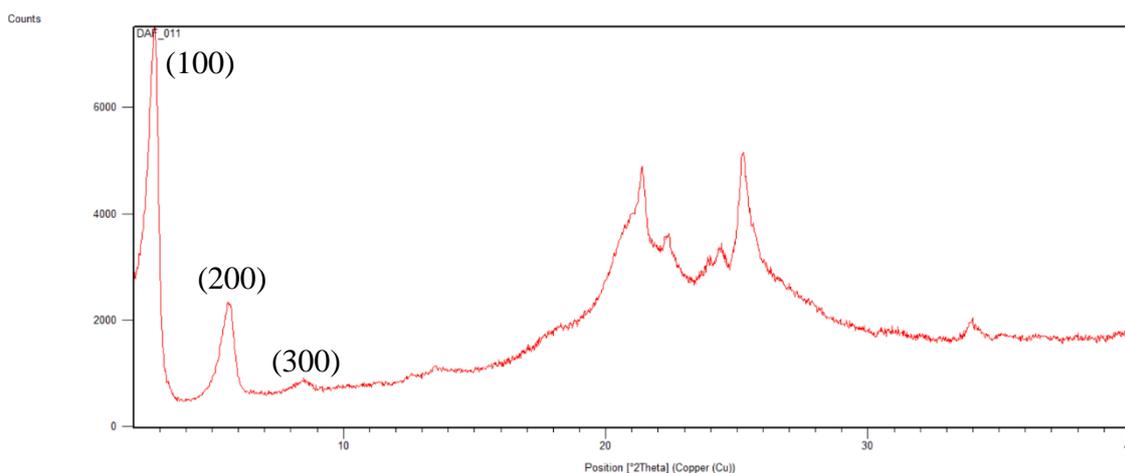


Figura 2.8. Difractograma de la zeolita sintetizada DAF-01

Con los valores obtenidos anteriormente podemos estimar el espesor de cada lámina, ya que se conoce la longitud aproximada del template CTMABr el cual es aproximadamente 18 \AA . Al conocer la distancia basal que hay entre cada lámina, obtenido a partir del difractograma ($31,51 \text{ \AA}$), se puede estimar que el espesor de cada lámina se sitúa alrededor de los $13-14 \text{ \AA}$ (Figura 2.9).

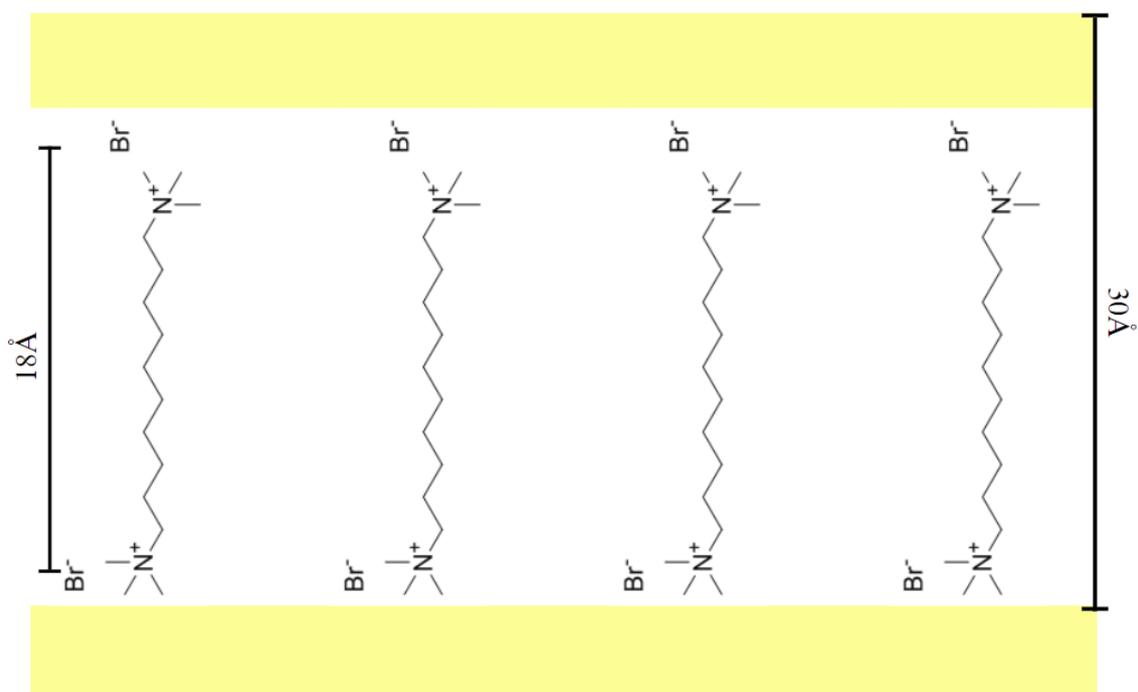


Figura 2.9. Esquema del espacio entre láminas

A continuación, se procedió a calcinar la zeolita para obtener un material 3D como consecuencia de la unión que se debería establecer entre láminas adyacentes al reaccionar los grupos silanoles (-Si-OH) superficiales presente en cada lámina individual. En la Figura 2.10, podemos observar como en los difractogramas no se observan las bandas características que indican carácter laminar del material. Esto es debido a que al calentar la muestra el template, situado en el espacio interlaminar, es eliminado. La baja cristalinidad observada en el material calcinado indicaría que cierto grado de desorden se produce tras el apilamiento de las láminas debido a un proceso de colapsamiento poco homogéneo ocurrido durante el proceso de condensación a altas temperaturas.

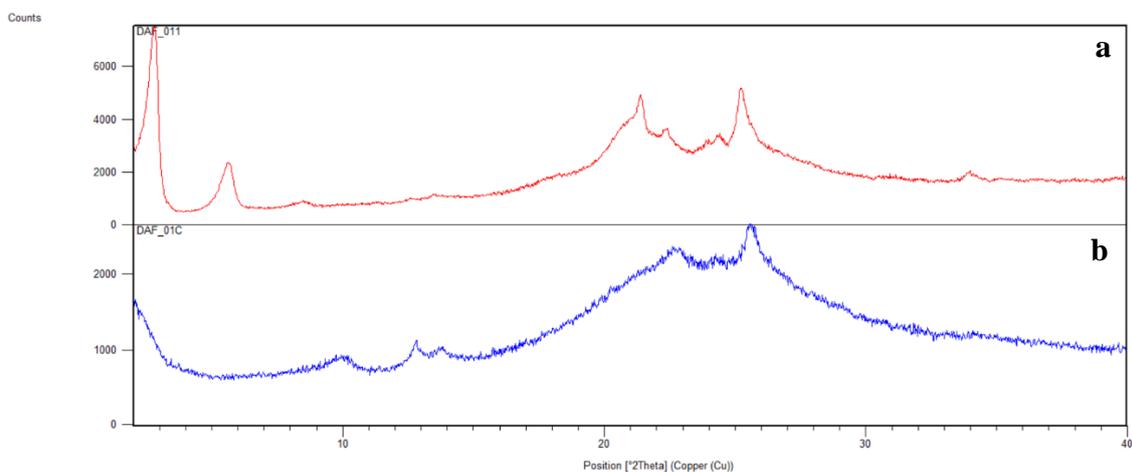


Figura 2.10. Difractograma de la zeolita (a) DAF-01 (b) DAF-01 calcinada

Tras sintetizar el material DAF-01, se empezó a variar las condiciones de síntesis y para estudiar el proceso de formación y sus propiedades físico-químicas de los materiales preparados. En primer lugar, se modificó el tiempo de síntesis a 10 y 14 días. Como se puede observar en la Figura 2.11, las zeolitas obtenidas con un tiempo de síntesis de 7 y 10 días presentan el mismo difractograma. Sin embargo, la que se mantuvo 14 días, aunque se observa que mantiene la misma fase laminar, pierde algo de intensidad en las bandas de difracción, lo que indicaría una pérdida parcial de cristalinidad.

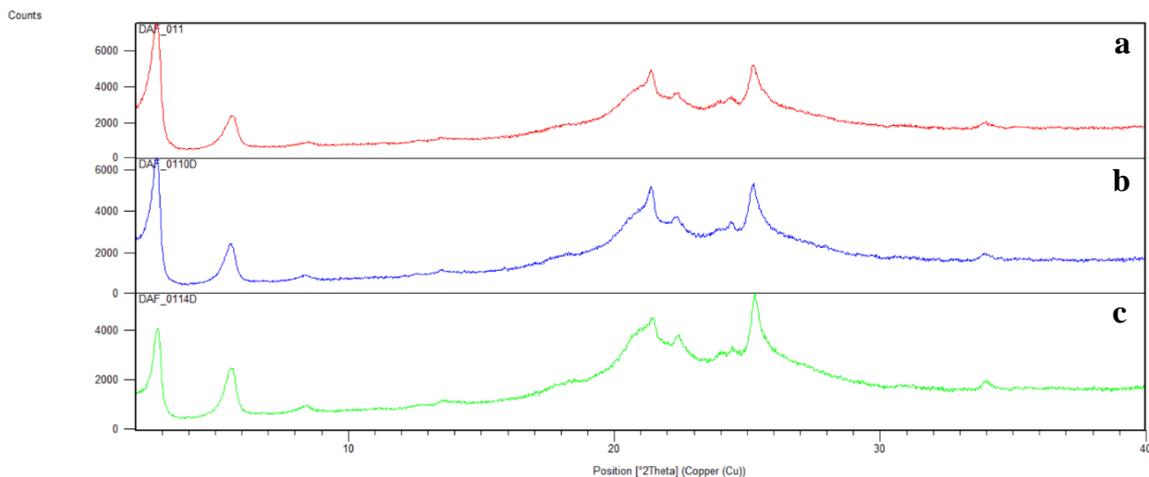


Figura 2.11. Difractograma para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-01 en 10 días (c) DAF-01 en 14 días

A continuación, se procedió a hacer lo contrario, es decir, se redujo el tiempo de síntesis a 2, 3 y 6 días para comprobar como esto afectaba a la cristalinidad y a la formación de una fase laminar. Si nos fijamos en la Figura 2.12, el material cuyo tiempo de síntesis fue de 2 días, no exhibe características laminares ya que no presenta bandas de difracción a bajos ángulos. En cambio, tras transcurrir 3 y 6 días se pueden observar con claridad las mismas reflexiones apreciadas en el material DAF-01 obtenido a 7 días, pero con menor intensidad, dándonos a entender que se ha perdido cristalinidad en nuestro compuesto, aunque la fase laminar ya está presente. Se puede por lo tanto afirmar que a partir de 3 días de síntesis hidrotérmica la fase laminar se ha formado, alcanzando la mayor cristalinidad a los 10 días de preparación.

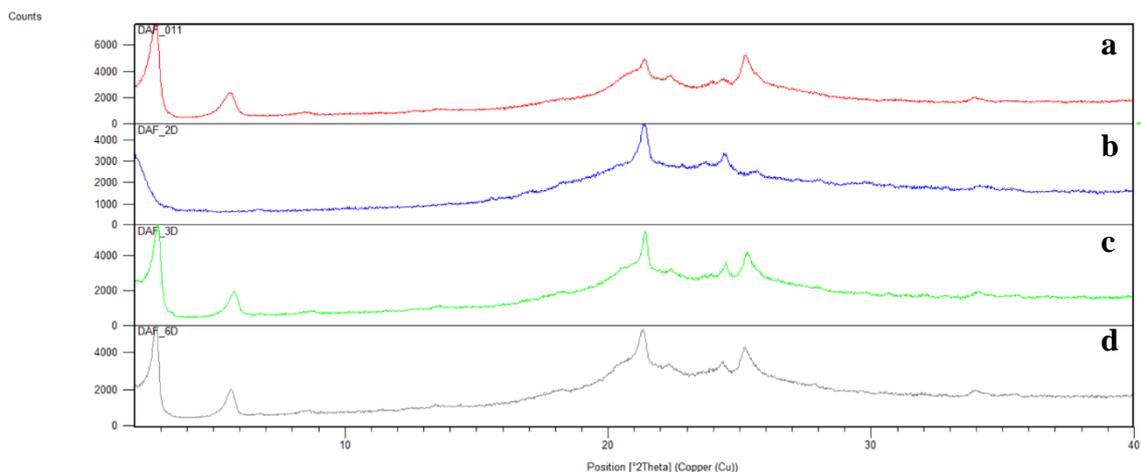


Figura 2.12. Difractograma de la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-01 en 2 días (c) DAF-01 en 3 días (d) DAF-01 en 6 días

Con respecto a la síntesis del material DAF modificando la composición del gel de síntesis, se llevaron a cabo diferentes alteraciones, siendo la primera la síntesis del material DAF-12, cuya relación molar Si/Al fue de 6,25, es decir, en esta síntesis se incorporó el doble de aluminio que en la síntesis original (Si/Al=12,5). Para esta síntesis, se mantuvo el autoclave en la estufa 7, 10 y 14 días. Como se muestra en la Figura 2.13 (b) y (c), los difractogramas presentan 3 bandas adicionales con distancias interplanares localizadas en $d=5,68 \text{ \AA}$, $d=2,96 \text{ \AA}$ y $d=2,84 \text{ \AA}$. A su vez, los materiales DAF-12-1 (7 días) y la DAF-12-2 (10 días) no presentan las bandas de difracción características de un material laminar de manera apreciable. En cambio, el material DAF-12-3 (14 días) tiene dos bandas que pueden asociarse a un material con carácter laminar, similar a la DAF-01 (Si/Al=12,5), pero con menor cristalinidad.

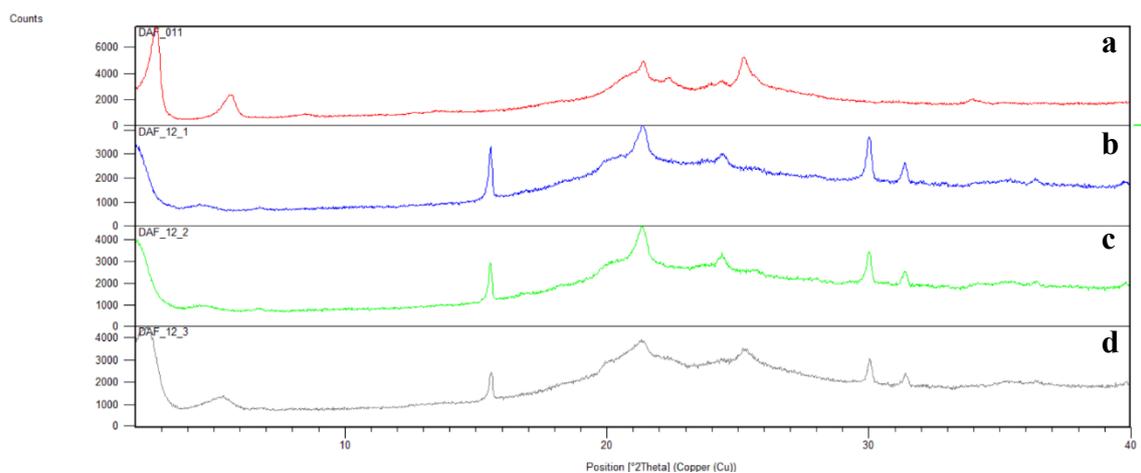


Figura 2.13. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-12-1 en 7 días (c) DAF-12-2 en 10 días (d) DAF-12-3 en 14 días

Además, en estos difractogramas podemos observar la presencia de otras bandas de difracción que no estaban presentes anteriormente. Como se muestra en la Figura 2.14, estos picos se localizan a distancias interplanares $d=5,68 \text{ \AA}$, $d=2,96 \text{ \AA}$ y $d=2,84 \text{ \AA}$, y tras compararlos con la bibliografía, se comprobó que son característicos del fluoruro de aluminio (AlF_3). La formación de este compuesto puede estar ligada al aumento de la cantidad de aluminio junto con el elevado pH que presentaba el gel de síntesis, lo cual favorece la formación de este compuesto en medio básico.

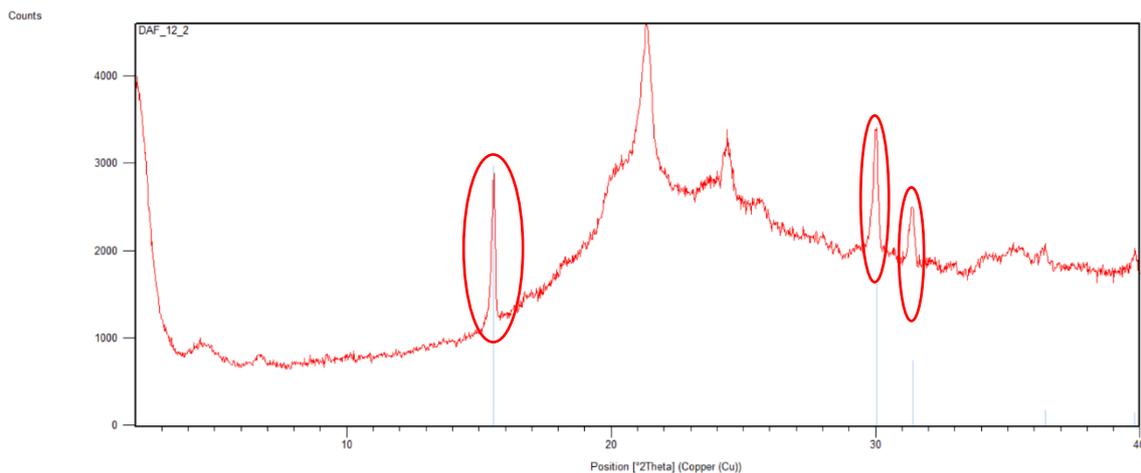


Figura 2.14. Difractograma de la zeolita DAF-12-2 en 10 días con las impurezas de AlF_3

Posteriormente, se decidió realizar la misma síntesis del material laminas DAF-01, pero variando la relación Si/Al a 25, es decir, incorporando menos aluminio en el gel de síntesis que en su proceso original (Si/Al=12,5). Se obtuvo el sólido denominado DAF-50, que, dependiendo del número de días de síntesis empleados, 7 ó 10 días, se denominaron DAF-50-1 y DAF-50-2, respectivamente. En la Figura 2.15 podemos ver que hay un ordenamiento laminar adicional al que se observaba en el material DAF-01. En concreto, se identifican bandas de difracción localizadas a bajo ángulo a la siguiente distancia interplanar: $d=31,509 \text{ \AA}$, $d=26,177 \text{ \AA}$, $d=15,755 \text{ \AA}$ y $d=13,019 \text{ \AA}$. Estas reflexiones corresponderían a las bandas de difracción (100), (100)', (200) y (200)', respectivamente, este hecho indicaría que hay una fracción minoritaria del material en el que las láminas se sitúan más cerca entre sí, cohabitando con la fase de laminar del material DAF-01. Algo a destacar de ambos materiales, es que presentan bandas de difracción a elevados ángulos adicionales similares a la tridimita, fase densa que compite con la fase laminar, como se muestra en la Figura 2.16.

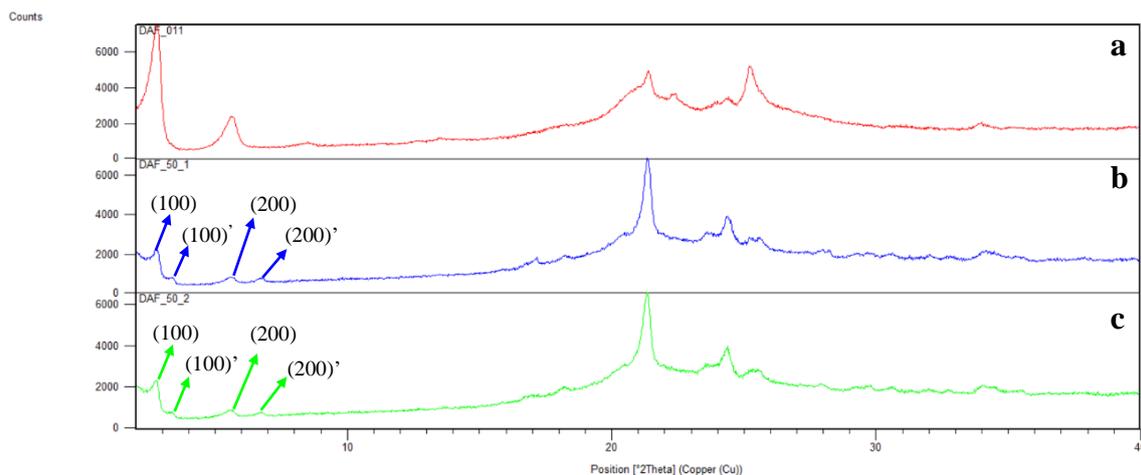


Figura 2.15. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-50-1 en 7 días (c) DAF-50-2 en 10 días

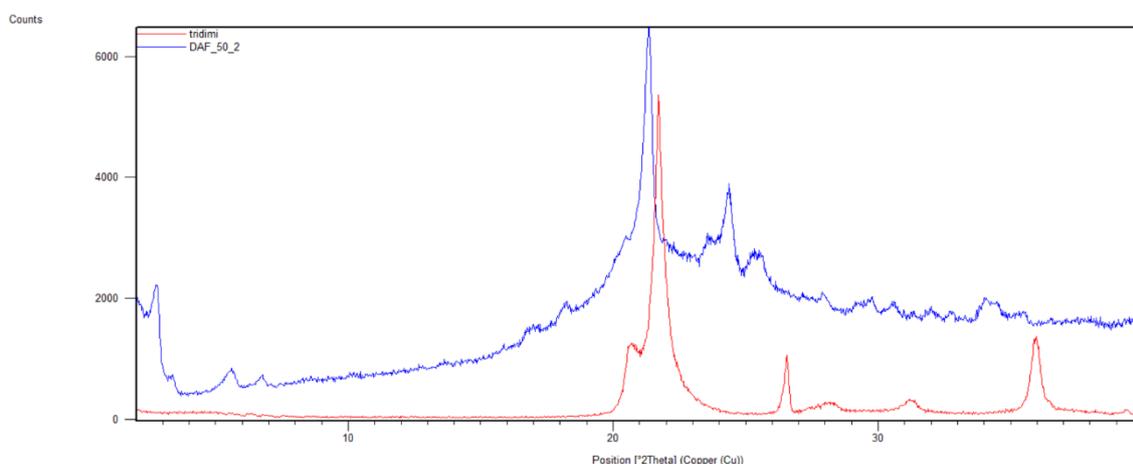


Figura 2.16. Difractograma que muestra las similitudes entre la DAF-50 y la Tridimita

Por último, se procedió a la síntesis del material pura sílice, cuya relación molar $\text{Si}/\text{Al}=\infty$. De esta síntesis se obtuvieron los materiales denominados DAF-Si1, DAF-Si2 y DAF-Si3, los cuales se prepararon tras 7, 10 y 14 días de síntesis, respectivamente. Como se puede ver en la Figura 2.17, en estos sólidos se obtuvieron difractogramas con dos picos muy poco intensos a bajo ángulo, situados a $d=25,8889 \text{ \AA}$ y $d=12,9845 \text{ \AA}$. Este resultado indicaría que una mínima fracción del material exhibiría un ordenamiento laminar, aunque diferente al del sólido DAF-01, situándose las láminas más próximas entre sí. Por ello, estos materiales son comparables con la zeolita DAF-1, la cual sí presentaba bandas de difracción muy intensas como ya se mencionó con anterioridad. Además, como se muestra en la Figura 2.18, esta zeolita presenta también la misma fase densa que presentaba el material DAF-50, lo que nos indica la presencia de fases silíceas densas que compiten con las fases laminares obtenidas.

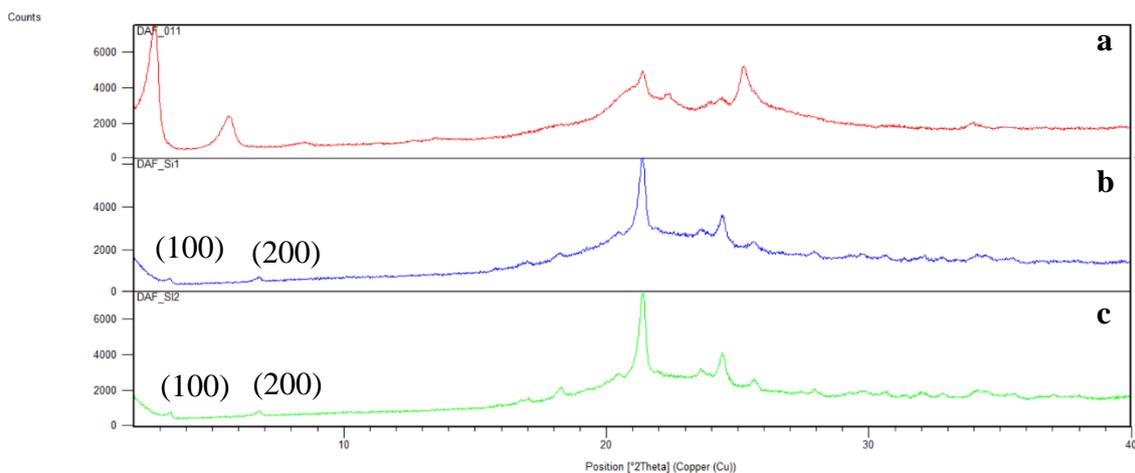


Figura 2.17. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-Si1 en 7 días (c) DAF-Si2 en 10 días

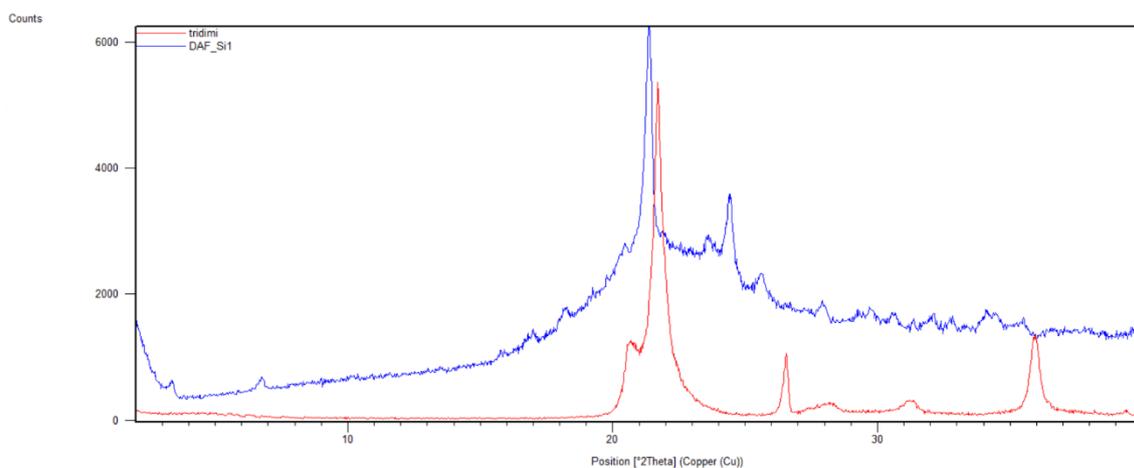


Figura 2.18. Difractograma que muestra las similitudes entre la DAF-Si y la Tridimita

Por último, se decidió sustituir el aluminio por boro, titanio y estaño en posiciones tetraédricas con el fin de incorporar otros heteroátomos en la estructura que pudieran actuar como centros catalíticos adicionales o susceptibles de ser eliminados con posterioridad, como es el caso del boro, para crear defectos estructurales en los que incorporar nuevas funciones³²⁻³⁴. Para el caso del boro se empleó ácido bórico (H_3BO_3) como reactivo de partida, empleándose una relación molar Si/B de 25. En esta síntesis se obtuvieron los materiales denominados DAF-B301, DAF-B201 y DAF-B1, preparados a 1, 3 y 7 días de síntesis, respectivamente. En la Figura 2.19 podemos observar que los difractogramas referentes a los materiales que contienen silicio y boro no presentan las bandas características de los materiales DAF-01, obteniéndose como en el caso de los materiales puramente silíceos, la formación de una fase laminar con menor espaciado basal en una mínima fracción de material, sobre todo en los materiales preparados a 1 y 3 días.

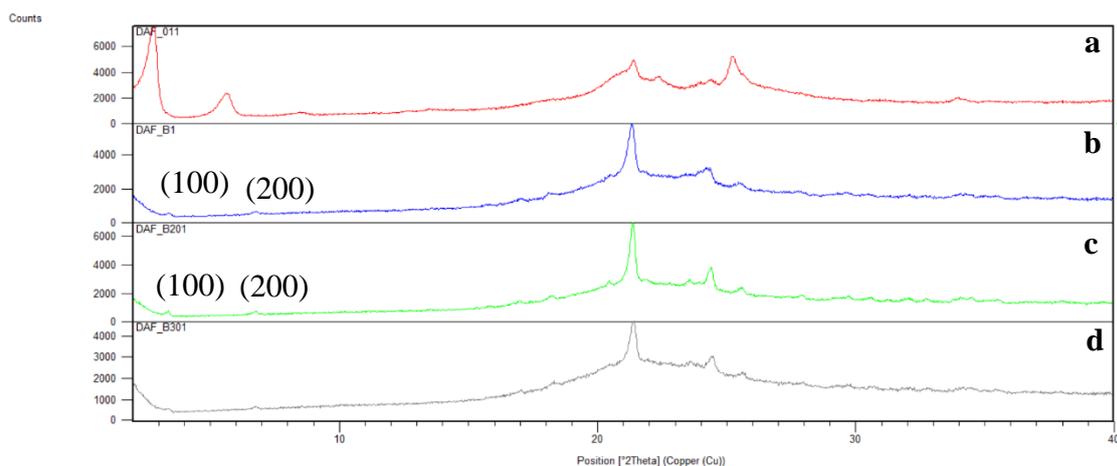


Figura 2.19. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-B1 en 1 día (c) DAF-B201 en 3 días (d) DAF-B301 en 7 días

En el caso del titanio, se utilizó óxido de titanio (TeOTi) como reactivo de partida en el proceso de preparación, para obtener una zeolita con relación molar Si/Ti de 50, obteniéndose así los materiales denominados DAF-Ti1 y DAF-Ti201, los cuales se prepararon tras 3 y 7 días de síntesis, respectivamente. Para el caso del sólido DAF-Ti201 se observa que no presenta bandas de difracción a bajos ángulos. En cambio, el material DAF-Ti1 sí presenta dos bandas localizadas a $d=26,2798 \text{ \AA}$ y $d=13,1116 \text{ \AA}$, como se puede ver en la Figura 2.20, que se podrían atribuir a la formación de una pequeña fracción de fase laminar.

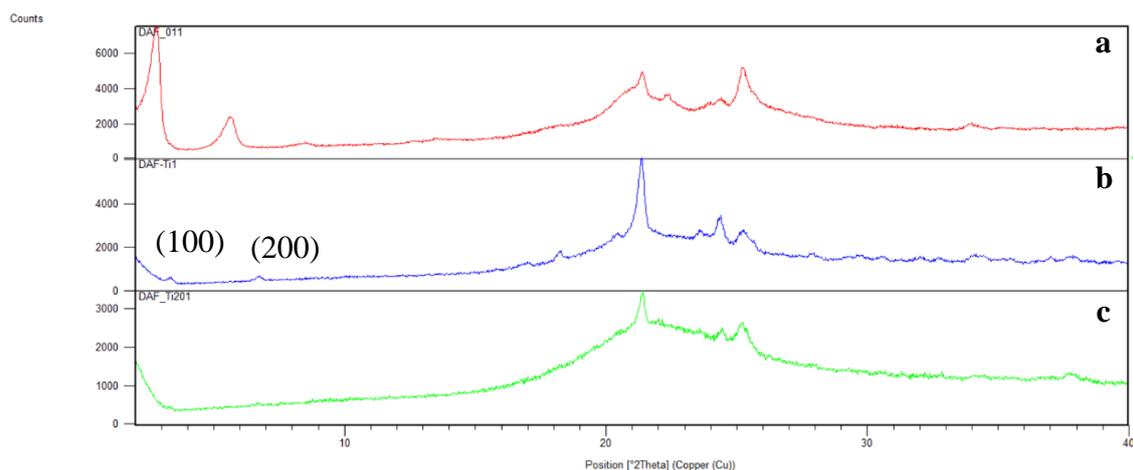


Figura 2.20. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-Ti1 en 3 días (c) DAF-Ti201 en 7 días

Finalmente, para el material sintetizado empleando cloruro de estaño (SnCl_4), con una relación Si/Sn de 50 en el gel de síntesis, se obtuvieron los sólidos denominados DAF-Sn1, DAF-Sn2 y DAF-Sn3, preparados tras 1, 3 y 7 días de síntesis, respectivamente. En la Figura 2.21, podemos ver como los difractogramas referentes a estos materiales prácticamente no reflejan la formación de fases laminares, o en todo caso, en una proporción muy minoritaria.

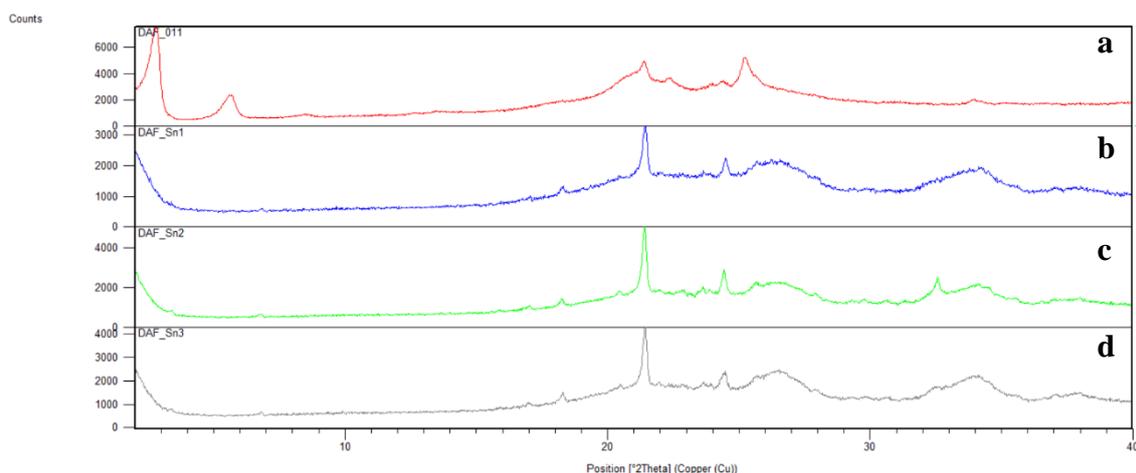


Figura 2.21. Difractogramas para la zeolita (a) DAF-01 en 7 días (b) DAF-Sn1 en 1 día (c) DAF-Sn2 en 3 días (d) DAF-Sn3 en 7 días

5.2 Resultados del análisis químico (ICP)

Para este apartado, se realizó el análisis químico de los materiales DAF-01 ya mencionados anteriormente. En la Tabla 1.1, se recogen las cantidades de silicio y aluminio que se encuentran en la muestra analizada, en partes por millón (ppm) y peso. Por último, tras realizar los cálculos pertinentes, se obtuvo la relación Si/Al que se muestra, siendo esta menor a la que se esperaba obtener de esta síntesis (12,5), indicando una mayor presencia de aluminio en el entramado de la estructura que el esperado teóricamente.

Tabla 1.1. Valores obtenidos tras realizar el análisis elemental

Analito	ppm	Peso	Si/Al
Si 251,611	400414,515	40,041	9,019
Al 396,152	42649,915	4,265	

5.3 Resultados de la síntesis

Tras realizar la síntesis de la zeolita denominada DAF siguiendo los pasos ya mencionados con anterioridad, se obtuvo un producto en forma de polvo blanco para todos los casos. Estos fueron pesados y se calcularon los rendimientos con respecto al silicio de partida recogidos en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Cálculo de los rendimientos para cada zeolita sintetizada con respecto al metal agregado

Zeolita	Rendimiento (%)
DAF-01	64,7
DAF-12	53,9
DAF-50	47,9
DAF-PD	53,2
DAF-Si	47,1
DAF-B	43,6
DAF-Ti	55,5
DAF-Sn	41,6

Como los cálculos de los rendimientos anteriores se realizaron con respecto a zeolitas que no fueron calcinadas, las cuales contienen moléculas de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr) utilizadas como template, se estimaron nuevamente los rendimientos respecto al silicio de partida empleado en el gel de síntesis, siendo más elevado que las muestras sin calcinar debido a la eliminación del agente director de estructura.

Tabla 1.3. Cálculo de los rendimientos para cada zeolita sintetizada con respecto al CTMABr

Zeolita	Rendimiento (%)
DAF-01	96,3
DAF-12	72,9
DAF-50	85,4
DAF-PD	79,9
DAF-Si	63,0
DAF-B	63,1
DAF-Ti	66,0
DAF-Sn	58,6

Se observa que los materiales puramente silíceos o en los que se incorporan en el gel de síntesis heteroátomos (B, Ti, Sn), los rendimientos obtenidos fueron menores.

5.4 Resultados del análisis termogravimétrico

Para este apartado, se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales DAF-01, DAF-12-2 y DAF-50-1. En la Figura 2.22 se muestran los resultados obtenidos para los materiales DAF-01 (Si/Al= 12,5). Si observamos la curva de color rosa, se puede apreciar una primera pérdida de masa del 0,44% alrededor de los 100°C, relacionada con la deshidratación de la muestra (pérdida de agua). A medida que aumenta la temperatura, se observan tres liberaciones consecutivas de masa del 13,45%, 8,74% y 15,99%, las cuales están relacionadas con la pérdida del template (bromuro de cetiltrimetilamonio). Esta pérdida se produce en tres etapas debido a que se trata de una cadena larga hidrocarbonada, lo que provoca su descomposición térmica gradual. Por último, una vez que todo el material orgánico ha sido eliminado, a altas temperaturas se produce la pérdida progresiva de agua de deshidroxilación, la cual se debe a la ruptura de los enlaces silanol (Si-OH) a elevadas temperaturas, liberando grupos hidroxilo (OH⁻) que se combinan formando agua, la cual se desprende a temperaturas bastante altas (alrededor de 700°C). Una vez finalizado el análisis termogravimétrico, se ha perdido aproximadamente el 50% de la muestra DAF-01, siendo casi el 40% correspondiente a la parte orgánica. Estas pérdidas son más fáciles de observar en la derivada del TG (DTG), que está representada de color verde, donde cada mínimo que se observa significa que se ha producido una liberación de compuestos, en su mayoría, de naturaleza orgánica.

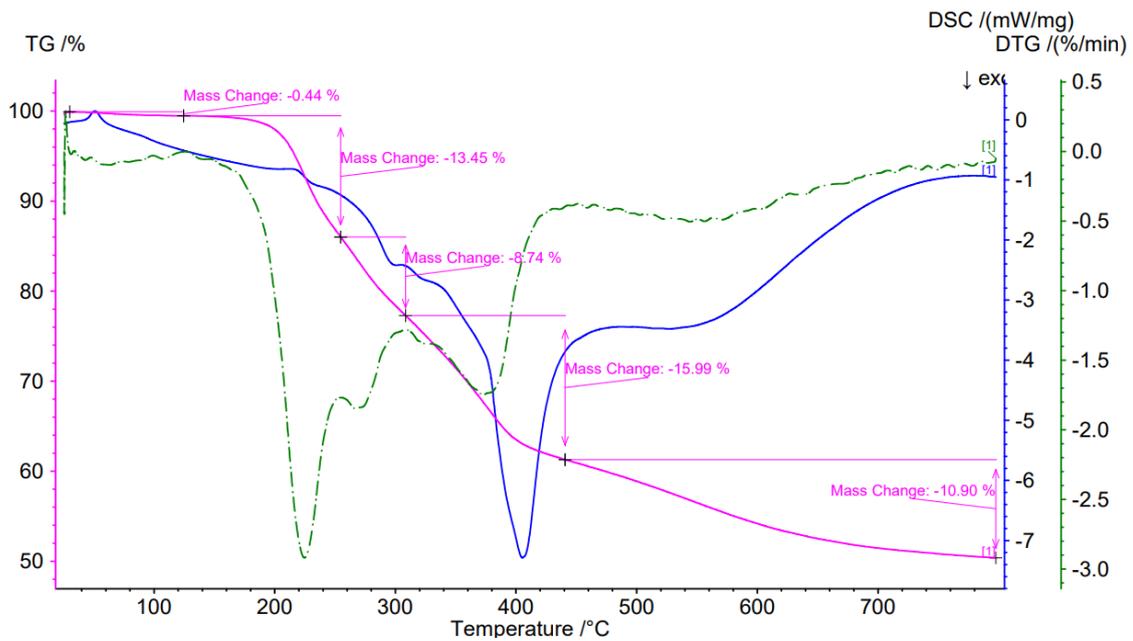


Figura 2.22. Análisis termogravimétrico de la DAF-01

A continuación, en la Figura 2.23 se muestra el análisis TGA de la zeolita DAF-12-2, (Si/Al= 6,25) donde se observa una primera pérdida de masa del 0,77%, correspondiente a moléculas de agua retenidas. Posteriormente, se produce la liberación del template, con unas pérdidas de peso progresivas del 26,52% y 10,42% a medida que aumenta la temperatura. Esta fase orgánica se habrá liberado del espacio interlamilar, como se mencionó previamente en el estudio DRX realizado. Finalmente, se observa una pérdida progresiva del 10,80%, correspondiente al agua de deshidroxilación.

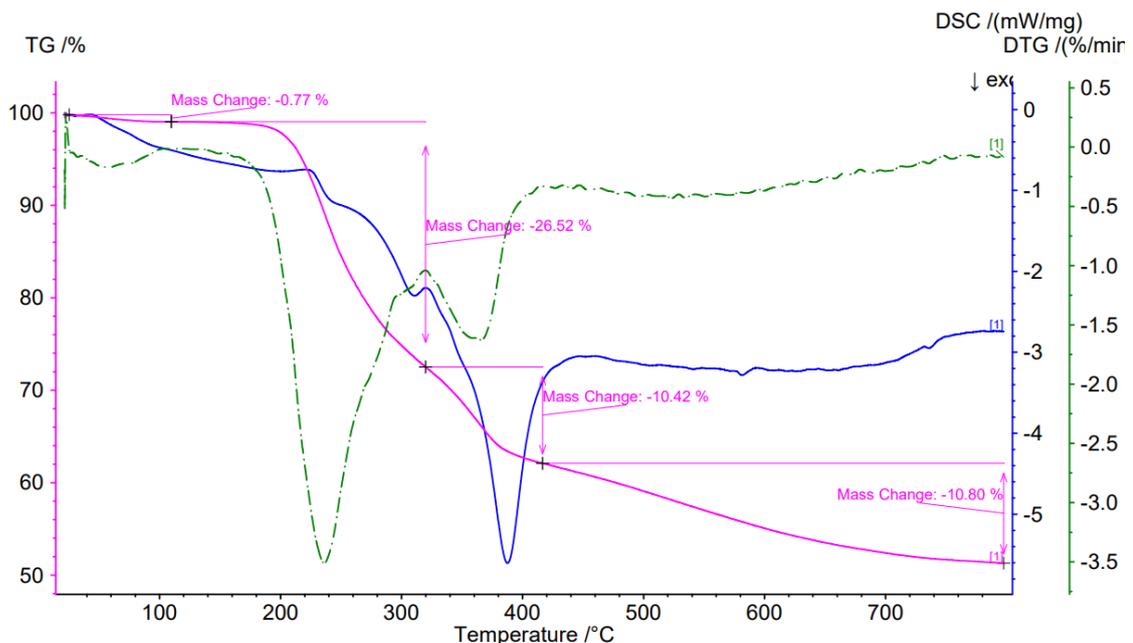


Figura 2.23. Análisis termogravimétrico de la DAF-12-2

Por último, en la Figura 2.24 se muestra el análisis TGA de la zeolita DAF-50-1 (Si/Al=25), donde se observa una pérdida de agua del 0,43%, seguida de la liberación del template, con pérdidas del 26,53% y 4,33%. Para concluir, se registra una pérdida de agua por deshidroxilación, como se mencionó anteriormente. En las tres muestras analizadas se confirma la presencia mayoritaria del template (CTMABr) localizado en el espacio interlaminar que es degradado térmicamente en el rango de temperatura entre 200 °C y 400 °C. Igualmente fue identificada en todos los casos una última pérdida de peso a elevadas temperaturas, asociada a las moléculas de agua generadas durante la condensación de grupos silanol superficiales que provocan la unión de láminas adyacentes para la formación de una estructura 3D.

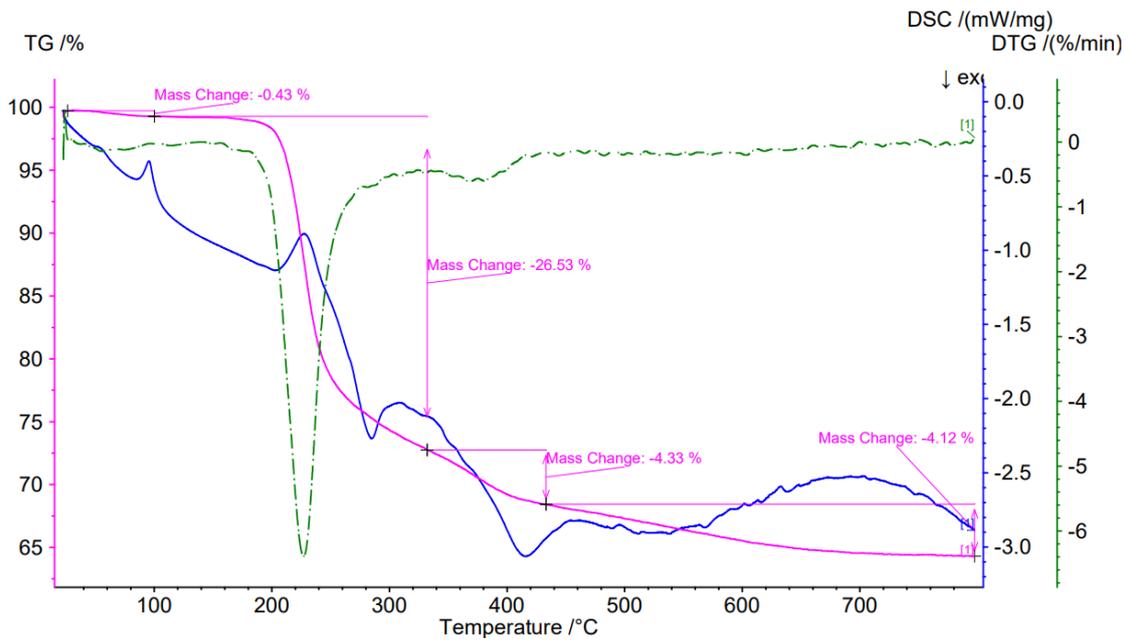


Figura 2.24. Análisis termogravimétrico de la DAF-50-1

5.5 Resultados de la espectroscopía UV-Visible

En este apartado se analizó el espectro en el rango UV-Visible para los materiales DAF-Sn y DAF-Ti. Como se observa en la Figura 2.25, se muestra el espectro de la muestra DAF-Sn1 (1 día), en la que se observan las señales asociadas a los electrones d-d de la capa de valencia. En primer lugar, se observa un pico entre 195-200 nm, lo que nos indica que gran parte del estaño está en posiciones tetraédricas dentro de la red estructural del material, ocupando el lugar de átomos de silicio (pudiéndose considerar como defectos estructurales). Además, presenta otro máximo entre 250-270 nm, que indica la existencia de estaño extrarred, en forma de óxido de estaño (SnO_2), en forma octaédrica, pero en menor cantidad, ya que es una señal menos intensa que el anterior y la técnica empleada se puede considerar semicuantitativa³⁵⁻³⁸.

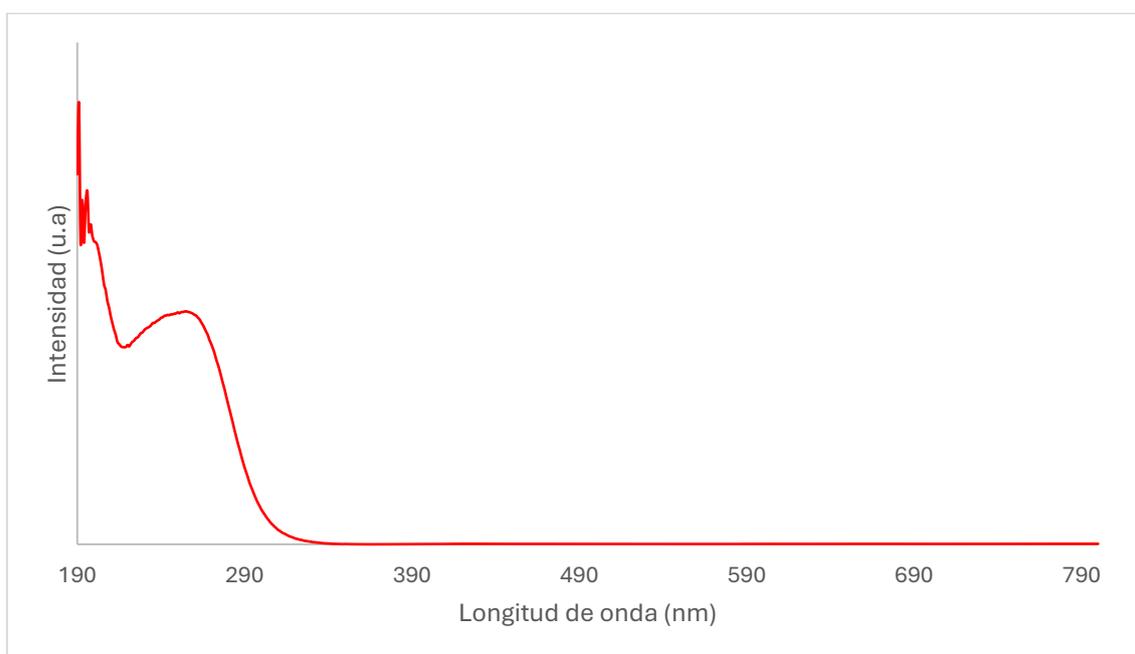


Figura 2.25. Espectro UV-Visible para el material DAF-Sn1 (1 día)

En la Figura 2.26 se presenta el espectro UV-Visible del material DAF-Sn2 (3 días), donde se observa una señal entre 195-200 nm, lo que indica que una gran parte del estaño se encuentra también en posiciones tetraédricas dentro de la red, ocupando el lugar de átomos de silicio. Además, se evidencia otro máximo entre 250-270 nm, lo que sugiere la presencia de estaño extrarred en forma de óxido de estaño (SnO_2), aunque en mucha menor cantidad. Esto indicaría una mayor incorporación de estaño en la red, considerando el empleado inicialmente en el gel de síntesis.

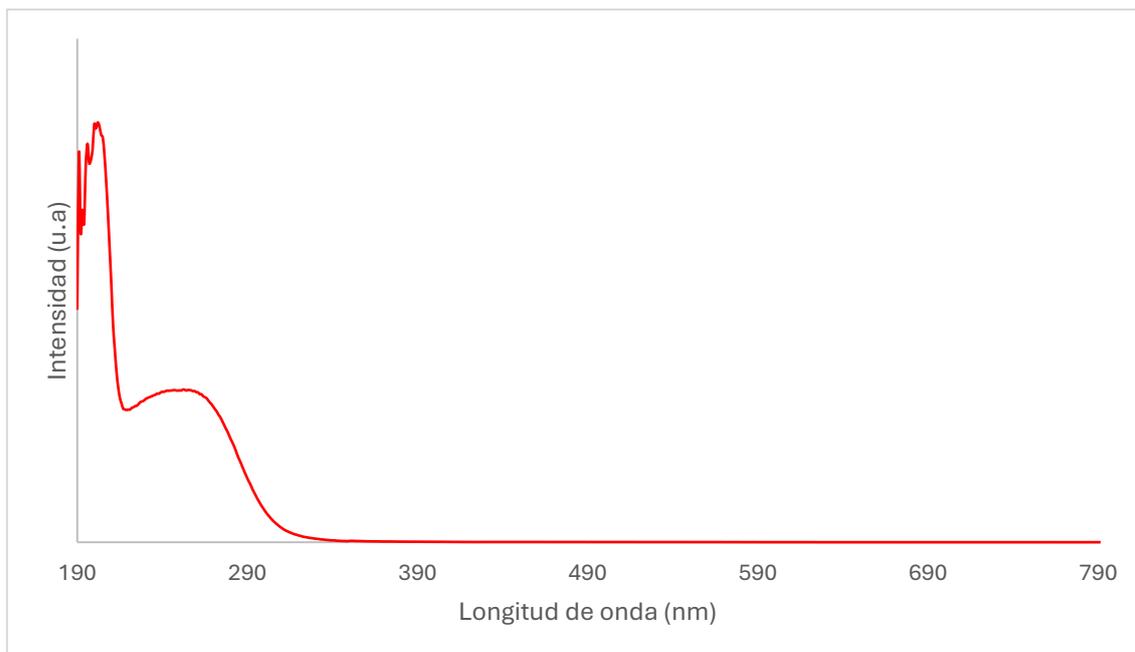


Figura 2.26. Espectro UV-Visible para el material DAF-Sn2 (3 días)

A continuación, en la Figura 2.26 se presenta el espectro UV-Visible de la DAF-Sn3 (7 días), donde se observa al igual que en los casos anteriores una señal entre 195-200 nm, lo que indica que una gran parte del estaño está ubicado en posiciones tetraédricas dentro de la red, ocupando el lugar de átomos de silicio. Además, se evidencia otro máximo entre 250-270 nm, lo que sugiere la presencia de estaño extrarred octaédrico en forma de óxido de estaño (SnO_2). En comparación con las dos muestras anteriores, la muestra DAF-Sn3 presenta una mayor cantidad de estaño extrarred, sugiriendo que a mayor tiempo de síntesis el estaño presente inicialmente en el entramado estructural saldría de la red en forma de óxido de estaño.

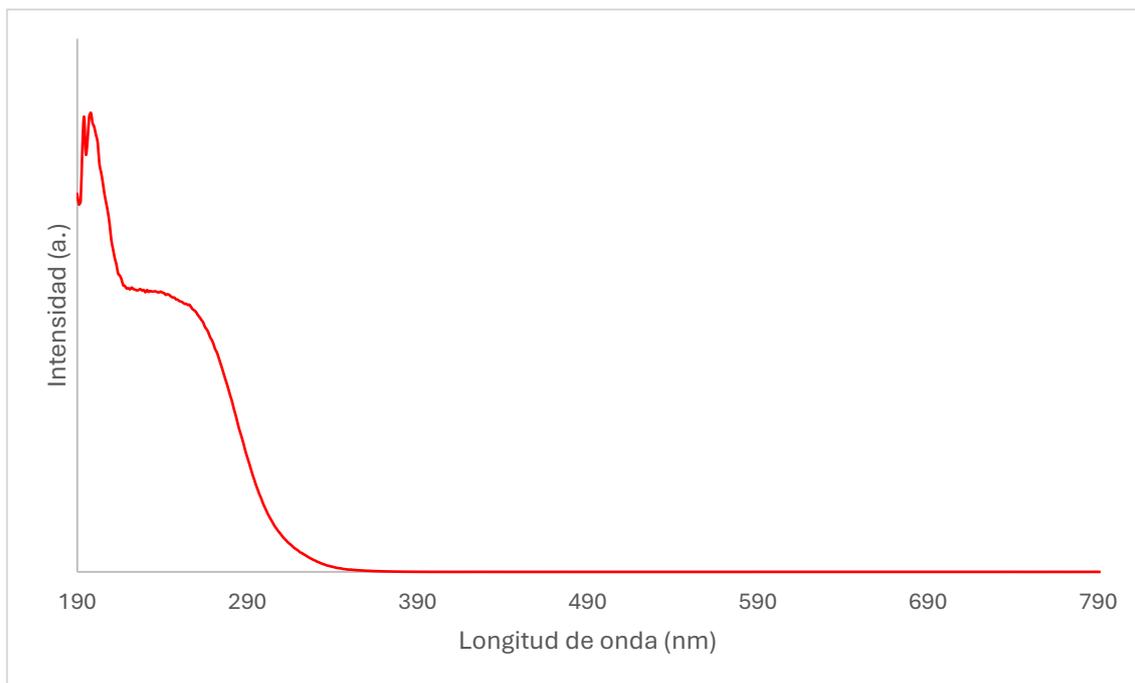


Figura 2.27. Espectro UV-Visible para la zeolita DAF-Sn3 (7 días)

En la Figura 2.28 se presenta el espectro UV-Visible de la DAF-Ti1 (3 días), que, al igual que en los casos anteriores con el estaño, muestra una señal entre 195-200 nm, lo que indica que una gran parte del titanio está ubicado en posiciones tetraédricas dentro de la red, ocupando el lugar de átomos de silicio. A diferencia de las zeolitas con estaño, el material DAF-Ti1 muestra una cantidad mínima de titanio extrarred, lo que sugiere que los átomos de titanio tienen mayor facilidad para incorporarse en la estructura de los materiales laminares obtenidos en este estudio³⁹⁻⁴².

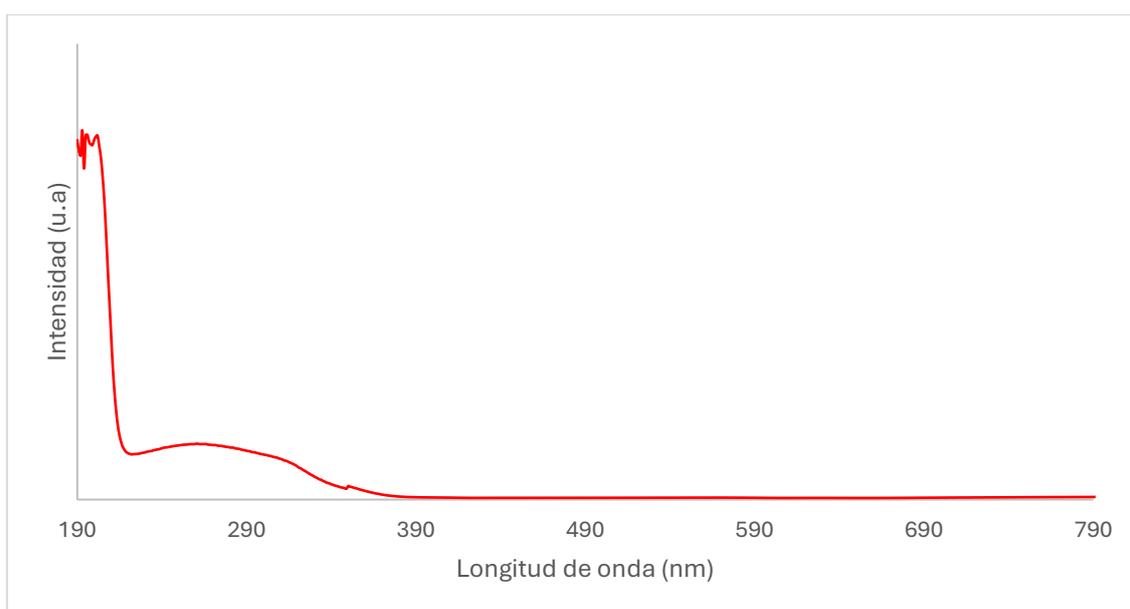


Figura 2.28. Espectro UV-Visible para la zeolita DAF-Ti1(3 días)

Finalmente, la Figura 2.29 muestra el espectro UV-Visible de la muestra DAF-Ti201 (7 días), la cual presenta similitudes con la del DAF-Ti1, observándose que, en este caso, contiene una menor cantidad de titanio extrarred en comparación con los materiales que contenían estaño. Sin embargo, es importante destacar que la muestra DAF-Ti201 también presenta una menor cantidad de titanio en la red estructural, lo cual se evidencia en la disminución de la intensidad del pico ubicado entre 195-200 nm. Este hecho sugería que a tiempos más cortos de síntesis se favorecería la mayor incorporación de titanio tetraédrico en la estructura de los materiales laminares.

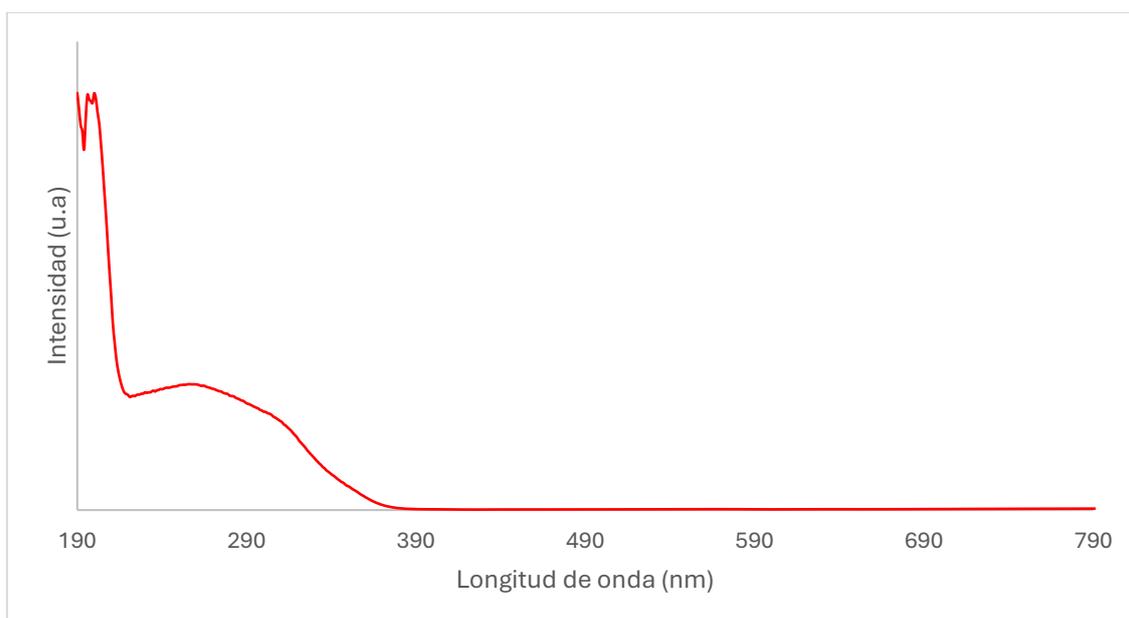


Figura 2.29. Espectro UV-Visible para la zeolita DAF-Ti201 (7 días)

5.6 Resultados de la microscopía electrónica de transmisión (TEM)

A continuación, se realizó un estudio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para el material DAF-01 ($\text{Si}/\text{Al}= 12,5$) para determinar sus características morfológicas. En la Figura 2.30, se observa con claridad el solapamiento de varias láminas apiladas, sugiriendo que el material exhibe una topología laminar como ya se indicaba con anterioridad a través del estudio realizado por DRX. Las fotografías obtenidas muestran un solapamiento de láminas individuales con cierto grado de desorden que estaría en consonancia con la baja cristalinidad detectada, en general, en las muestras obtenidas.

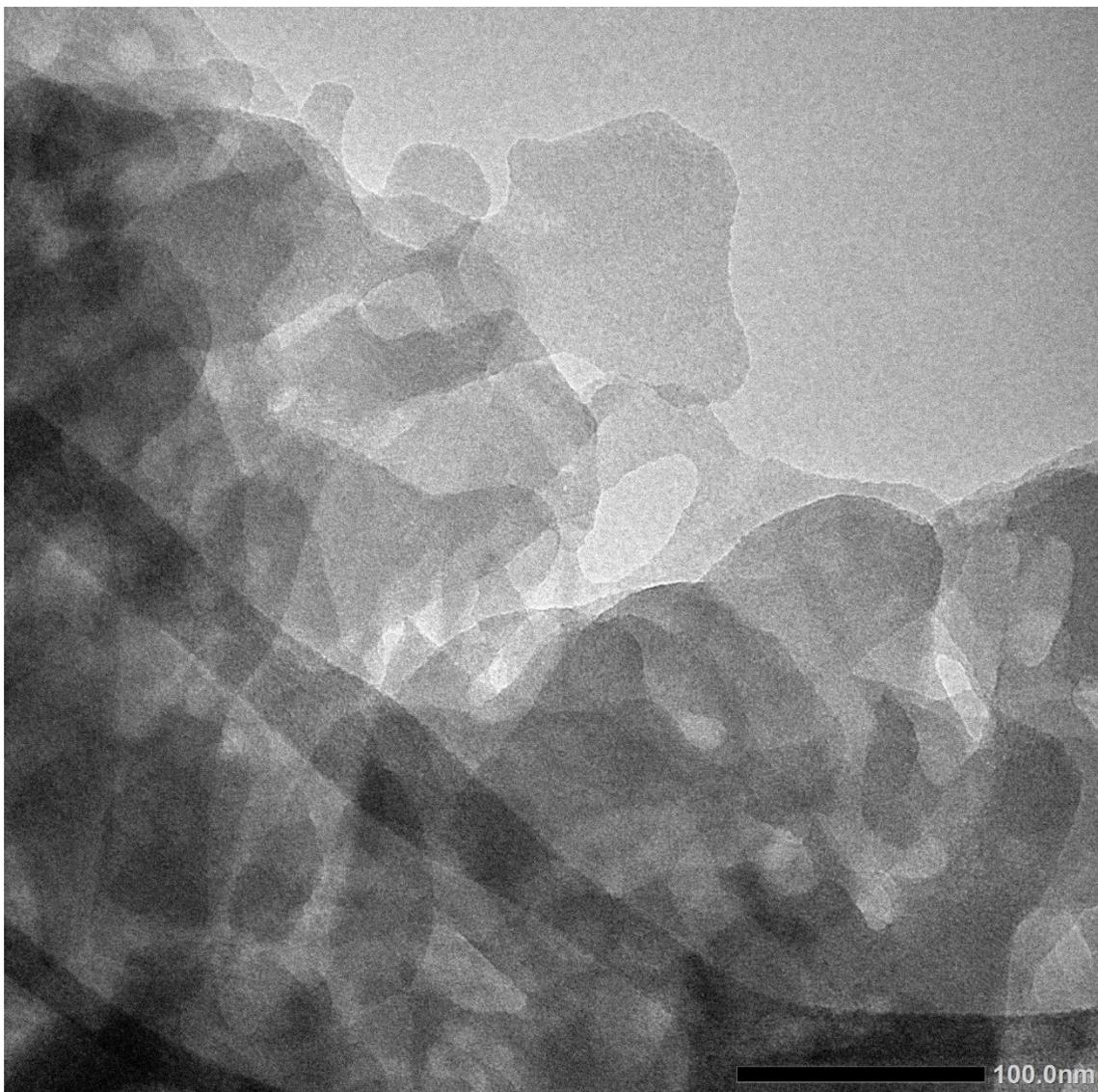


Figura 10. Resultados del TEM para la DAF-01 donde se observa el solapamiento de láminas

En la Figura 2.31, podemos observar incluso pequeños poros internos de cada lámina y cierta distribución regular en ellos, dando a entender la presencia de superficie microporosa intracristalina.

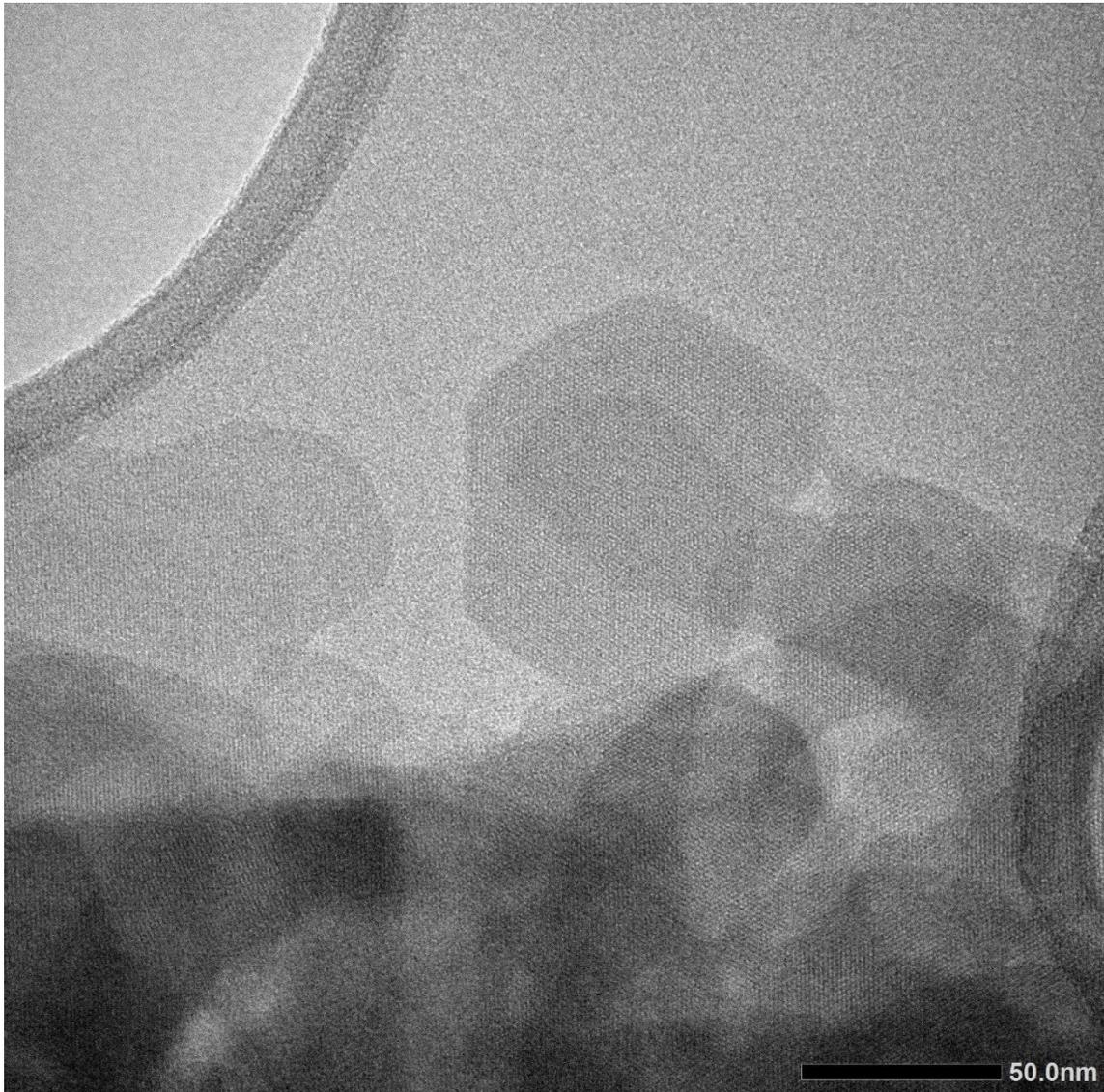


Figura 11. Resultados del TEM para la DAF-01 donde se observa la porosidad interna del material

En las fotografías de las Figuras 2.32 y 2.33, se destacan en amarillo bloques de láminas ordenadas del material, donde se observa un empaquetamiento de 16 (a), 7 (b) y 12 (c) láminas aproximadamente, considerando un espesor de lámina de $\sim 13\text{\AA}$ (Figura 2.9). Esto confirmaría que el material sintetizado presenta predominantemente una estructura laminar. Además, en la Figura 2.32, se ha señalado en rojo la presencia de sílice amorfa que no ha polimerizado correctamente, atribuible incluso a la presencia de fases silíceas densas, similares a la tridimita como se observó a través del estudio de DRX realizado anteriormente.

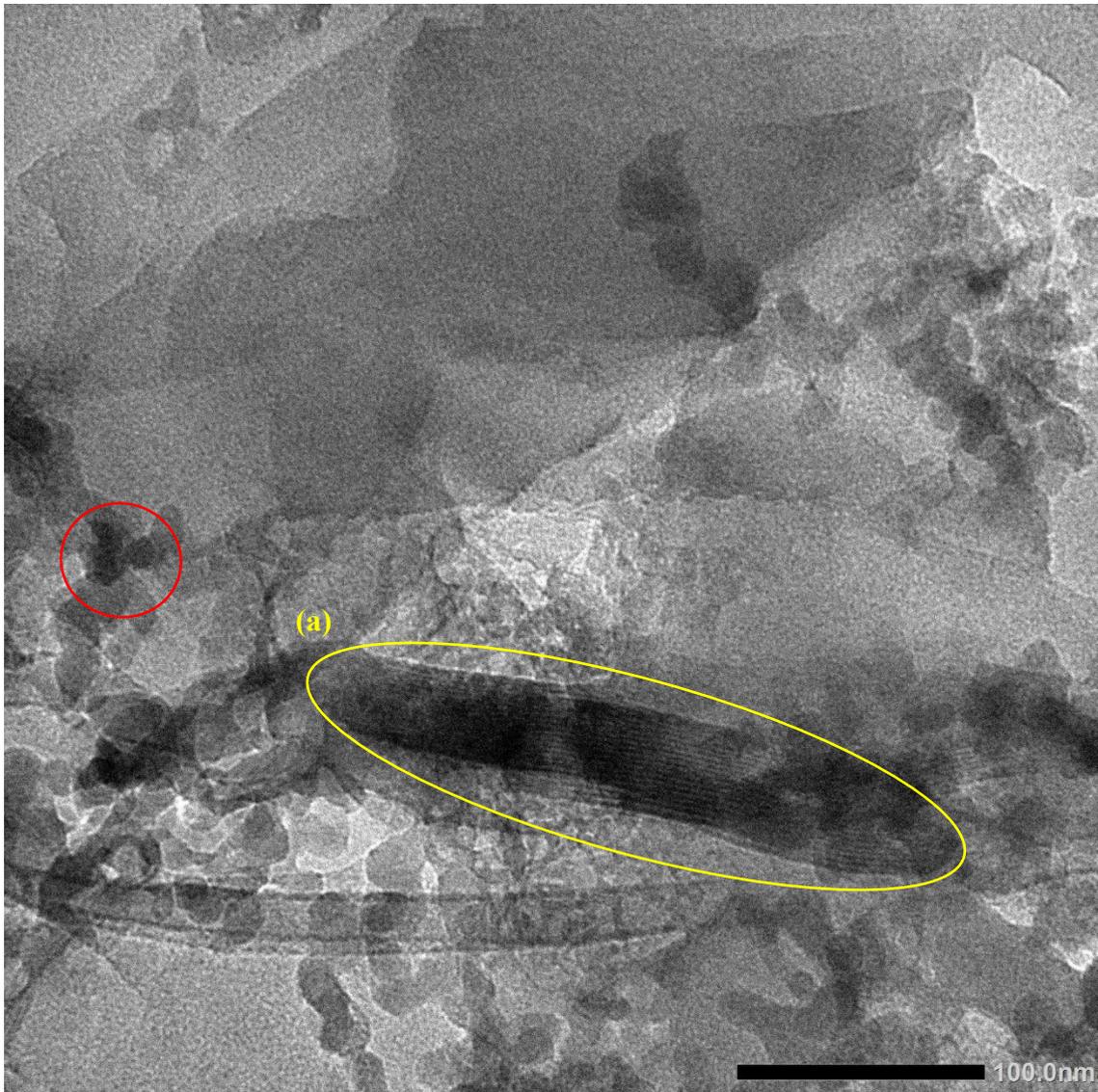


Figura 2.32. Resultados del TEM para la DAF-01 donde se observa el empaquetamiento ordenado de láminas y sílice amorfa

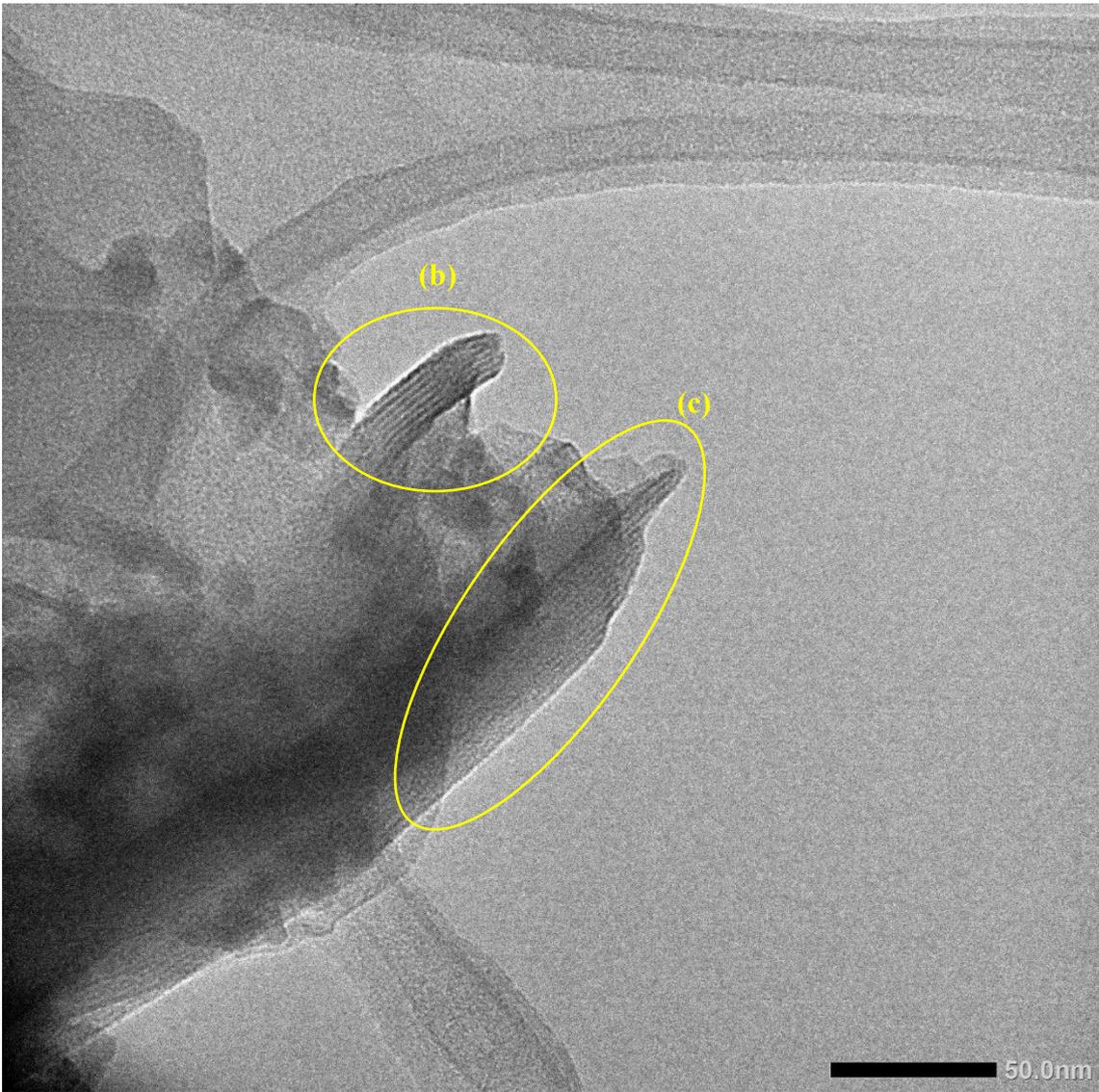


Figura 2.33. Resultados del TEM para la DAF-01 donde se observa el empaquetamiento ordenado de láminas

6. CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación muestran que el uso de surfactantes tales como CTMABr como template permite la síntesis directa de de naturaleza zeolítica con propiedades laminares. Los resultados de los análisis de rayos X confirmaron que los materiales logrados, especialmente DAF-01, tienen una estructura y morfología laminar evidente, en las condiciones óptimas de síntesis hidrotermal, ajustando adecuadamente tiempo y temperatura de preparación.

Los resultados de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) respaldaron dichas afirmaciones al exhibir una disposición de capas superpuestas y una simetría en la distribución de poros, junto con una cierta cristalinidad en algunos de los materiales materiales producidos. Esto demuestra que la metodología utilizada fue exitosa en la obtención de materiales con propiedades morfológicas laminares claramente definidas.

En lo que respecta al proceso térmico, se apreció que la calcinación de DAF-01 logró eliminar el template, creando una estructura tridimensional. No obstante, el apilamiento desordenado de las láminas provocó una disminución en la cristalinidad del material calcinado.

Otra propiedad destacada de este tipo de materiales fue la exitosa inclusión de heteroátomos, como estaño y titanio, en la composición de la zeolita manteniendo en algunos casos sus propiedades laminares. Los resultados de los análisis UV-Visible mostraron que se encuentra estos elementos en gran parte en posiciones tetraédricas en la red y también en forma de óxidos octaédricos extrarred, lo que indica la posibilidad de modificar la composición química de estos materiales para mejorar sus propiedades específicas, en concreto, para su empleo en procesos catalíticos.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Lenardão EJ, Freitag RA, Dabdoub MJ, Batista ACF, Silveira C da C. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quim Nova*. 2003;26(1):123-129. doi:10.1590/S0100-40422003000100020
2. José Manuel López Nieto. *La Química Verde*. 1st ed. (tigeras sánchez LNJM (2011). L química verde: (1 ed.). ML libros de la CatarataR de <https://elibro.net>. accedys2. bbtk. ull. es/es/ereader/bull/239554?page=3., ed.). Los libros de la Catarata; 2011.
3. Neto J, Guimarães LV, Coelho F, Lião L, Coelho F. MECHANOCHEMISTRY APPLIED TO THE SYNTHESIS OF 2-PHENYLIMIDAZO[1,2- α]PYRIDINE AS A TEACHING TOOL FOR GREEN CHEMISTRY. *Quim Nova*. Published online 2024. doi:10.21577/0100-4042.20240048
4. *DESARROLLO Y COOPERACION ECONOMICA INTERNACIONAL: MEDIO AMBIENTE*. Accessed July 22, 2024. https://www.ecominga.uqam.ca/PDF/BIBLIOGRAPHIE/GUIDE_LECTURE_1/CMMAD-Informe-Comision-Brundtland-sobre-Medio-Ambiente-Desarrollo.pdf
5. Commission on Environment W. *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future Towards Sustainable Development 2. Part II. Common Challenges Population and Human Resources 4*.
6. Sergio Fuentes, Gabriela Díaz. *Catalizadores: ¿la Piedra Filosofal Del Siglo XX?* 3ª. Fondo de Cultura Económica; 2014.
7. Wilkinson F, Van Nostrand Reinhold. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism.*; 1981.
8. Sergio Fuentes, Gabriela Díaz. *Catalizadores: ¿la Piedra Filosofal Del Siglo XX?* 3ª. Fondo de Cultura Económica; 2014.
9. Díaz Cabañas MJ, Camblor Fernández MA. *Síntesis de Nuevos Polimorfos de SiO₂ Microporosos de Baja Densidad de Red. Sustitución Isomórfica de Si Por Al y Ti*. CSIC-UPV; 1999.

10. Díaz Morales UM, Fornés Seguí V. *Zeolitas Deslaminadas: ITQ-6 Preparación, Caracterización y Aplicaciones*. UPV-CSIC; 2001.
11. Díaz U, Corma A. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids. *Dalton Transactions*. 2014;43(27):10292. doi:10.1039/c3dt53181c
12. Lv R, Robinson JA, Schaak RE, et al. Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets. *Acc Chem Res*. 2015;48(1):56-64. doi:10.1021/ar5002846
13. An introduction to clay colloid chemistry. By H van Olphen. Interscience Publishers, Div. of John Wiley & Sons, 605 Third Ave., New York 16, N. Y, 1963. xvi + 301 pp. 15.5 × 23 cm. Price \$10. *J Pharm Sci*. 1964;53(2):230. doi:10.1002/jps.2600530238
14. Troup JM, Clearfield A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of .alpha.-zirconium phosphate. *Inorg Chem*. 1977;16(12):3311-3314. doi:10.1021/ic50178a065
15. Sasaki T, Watanabe M, Hashizume H, Yamada H, Nakazawa H. Macromolecule-like Aspects for a Colloidal Suspension of an Exfoliated Titanate. Pairwise Association of Nanosheets and Dynamic Reassembling Process Initiated from It. *J Am Chem Soc*. 1996;118(35):8329-8335. doi:10.1021/ja960073b
16. Suslick KS, Price GJ. APPLICATIONS OF ULTRASOUND TO MATERIALS CHEMISTRY. *Annual Review of Materials Science*. 1999;29(1):295-326. doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.295
17. Wang J, Fan Y, Guo X, et al. Direct Synthesis and Delamination of Swollen Layered Ferrierite for the Reductive Etherification of Furfural. *ChemCatChem*. 2022;14(16). doi:10.1002/cctc.202200535
18. Wang J, Fan Y, Jiang J, et al. Layered Zeolite for Assembly of Two-Dimensional Separation Membranes for Hydrogen Purification. *Angewandte Chemie International Edition*. 2023;62(25). doi:10.1002/anie.202304734
19. Pizzi R, Van Putten RJ, Brust H, Perathoner S, Centi G, Van der Waal J. High-Throughput Screening of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Furfural

- to Bio-Based Fuel Components. *Catalysts*. 2015;5(4):2244-2257. doi:10.3390/catal5042244
20. Lange J, van der Heide E, van Buijtenen J, Price R. Furfural—A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels. *ChemSusChem*. 2012;5(1):150-166. doi:10.1002/cssc.201100648
 21. Mariscal R, Maireles-Torres P, Ojeda M, Sádaba I, López Granados M. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy Environ Sci*. 2016;9(4):1144-1189. doi:10.1039/C5EE02666K
 22. Alberti G, Dionigi C, Giontella E, Murcia-Mascarós S, Vivani R. Formation of Colloidal Dispersions of Layered γ -Zirconium Phosphate in Water/Acetone Mixtures. *J Colloid Interface Sci*. 1997;188(1):27-31. doi:10.1006/jcis.1996.4679
 23. Das N. Progress in One-Pot Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Using Multifunctional Layered Based Catalysts. *Key Eng Mater*. 2013;571:169-196. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.571.169
 24. Díaz U. Layered Materials with Catalytic Applications: Pillared and Delaminated Zeolites from MWW Precursors. *ISRN Chemical Engineering*. 2012;2012:1-35. doi:10.5402/2012/537164
 25. Suvaci E, Özel E. Hydrothermal Synthesis. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier; 2021:59-68. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.12096-X
 26. Marisol Faraldos. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. 2nd ed. (Goberna C, ed.). Editorial CSIC Consejo Superior de Investigación Científica; 2011.
 27. Dean JR. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Wiley; 2019. doi:10.1002/9781119478775
 28. Rizwan M, Gwenin C. Nanomaterials in renewable energy: UV-Visible spectroscopy characterization and applications. In: *Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy*. Elsevier; 2021:103-120. doi:10.1016/B978-0-12-821709-2.00017-7

29. Tomovska R, Agirre A, Veloso A, Leiza JR. Characterization Techniques for Polymeric Materials. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier; 2014. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.10910-2
30. Sharma S, Jaiswal S, Duffy B, Jaiswal AK. Nanostructured Materials for Food Applications: Spectroscopy, Microscopy and Physical Properties. *Bioengineering*. 2019;6(1):26. doi:10.3390/bioengineering6010026
31. Zhang XF, Liu ZG, Shen W, Gurunathan S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int J Mol Sci*. 2016;17(9):1534. doi:10.3390/ijms17091534
32. Bullett DW. *Structure and Bonding in Crystalline Boron and B₁₂C₃ Structure and Bonding in Crystalline Boron*. Vol 15.; 1982.
33. Singh G, Ramamurty U. Boron modified titanium alloys. *Prog Mater Sci*. 2020;111. doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100653
34. Liu CH. *Structure and Properties of Boron Carbide with Aluminum Incorporation*. Vol 72.; 2000. www.elsevier.com/locate/mseb
35. Dinh KT, Sullivan MM, Serna P, Meyer RJ, Dincă M, Román-Leshkov Y. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. *ACS Catal*. 2018;8(9):8306-8313. doi:10.1021/acscatal.8b01180
36. Zhu Z, Guan Y, Ma H, et al. Hydrothermal synthesis of boron-free Zr-MWW and Sn-MWW zeolites as robust Lewis acid catalysts. *Chemical Communications*. 2020;56(34):4696-4699. doi:10.1039/D0CC00483A
37. Corma A, Nemeth LT, Renz M, Valencia S. Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer–Villiger oxidations. *Nature*. 2001;412(6845):423-425. doi:10.1038/35086546
38. Zhu Z, Guan Y, Ma H, et al. Hydrothermal synthesis of boron-free Zr-MWW and Sn-MWW zeolites as robust Lewis acid catalysts. *Chemical Communications*. 2020;56(34):4696-4699. doi:10.1039/D0CC00483A

39. van der Waal JC, van Bekkum H. Zeolite titanium beta: A versatile epoxidation catalyst. Solvent effects. *J Mol Catal A Chem.* 1997;124(2-3):137-146. doi:10.1016/S1381-1169(97)00074-5
40. Cambor MA, Constantini M, Corma A, et al. A new highly efficient method for the synthesis of Ti-Beta zeolite oxidation catalyst. *Appl Catal A Gen.* 1995;133(2):L185-L189. doi:10.1016/0926-860X(95)00252-9
41. Jappar N, Xia Q, Tatsumi T. Oxidation Activity of Ti-Beta Synthesized by a Dry-Gel Conversion Method. *J Catal.* 1998;180(2):132-141. doi:10.1006/jcat.1998.2266
42. Wu P, Tatsumi T. Preparation of B-free Ti-MWW through reversible structural conversion. *Chemical Communications.* 2002;(10):1026-1027. doi:10.1039/b201170k

8. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi tutor, Urbano Díaz, por su excelente guía y apoyo durante todo el proceso de este trabajo. Su claridad y paciencia me brindaron la tranquilidad necesaria para avanzar con confianza. Gracias por su compromiso y valiosos consejos, que han sido clave en mi desarrollo académico y personal.

También quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi madre, por su apoyo incondicional a lo largo de este camino. Aunque no sabe exactamente qué es una zeolita ni comprende del todo el funcionamiento de un catalizador, siempre ha mostrado interés por mi trabajo, acompañándome en los momentos en los que no obtenía resultados y motivándome a seguir adelante. Además, me ha enseñado que la vida se basa en probar, fallar y perseverar. A pesar de los kilómetros que nos separan, la he sentido cerca en todo momento. Gracias por estar siempre ahí para mí, sin importar la distancia.

Por último, me gustaría agradecer a todos mis amigos por su apoyo a lo largo de este proceso. Gracias por los buenos momentos, las risas y por hacerme sonreír incluso en los días más difíciles. Su compañía ha sido clave para que este camino fuera mucho más llevadero.

