

# **UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**



**Campus Guanajuato**

**División de Ciencias Naturales y Exactas**

**Posgrado en Ingeniería Química**

**DISEÑO DE MATERIALES ESTRUCTURADOS (ZEOLITA BETA Y MCM-41) Y  
SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA  
REACCIÓN DE CELULOSA MICROCRISTALINA ASISTIDA POR  
MICROONDAS**

**Tesis**

**que para obtener el grado de:**

**Doctor en Ciencias en Ingeniería Química**

**PRESENTA:**

**M.I.Q. José González Rivera**

**Guanajuato, Gto. Marzo de 2014**

## **DECLARATORIA**

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

**DISEÑO DE MATERIALES ESTRUCTURADOS (ZEOLITA BETA Y MCM-41) Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA REACCIÓN DE CELULOSA MICROCRISTALINA ASISTIDA POR MICROONDAS**

---

**Dr. Ignacio R. Galindo Esquivel**  
**DIRECTOR**

---

**DRA. GUADALUPE DE LA ROSA ALVAREZ**  
**Co-DIRECTOR**

---

**DRA. ROSALBA FUENTES RAMIREZ**  
**Co-DIRECTOR**

**Guanajuato, Gto., Marzo de 2014**

## **MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORIAL**

Miembros del Jurado del Examen de grado que para obtener el grado de maestro en Ingeniería Química (Integración de Procesos) presenta el I.Q. Jorge Tovar Rodríguez, con el trabajo titulado:

**DISEÑO DE MATERIALES ESTRUCTURADOS (ZEOLITA BETA Y MCM-41) Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA REACCIÓN DE CELULOSA MICROCRISTALINA ASISTIDA POR MICROONDAS**

**DR. SALVADOR HERNÁNDEZ CASTRO**

---

**Presidente**

---

**DR. HÉCTOR HERNÁNDEZ ESCOTO**

**Secretario**

---

**DR. MERCED MARTÍNEZ ROSALES**

**Vocal**

---

**DRA. MARINA VEGA GONZÁLEZ**

**Vocal**

---

**DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA**

**Vocal**

**Guanajuato, Gto., Marzo de 2014**

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi amplio reconocimiento a las siguientes personas e instituciones, por su valiosa ayuda sin la cual no habría sido posible la realización de este trabajo:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por brindar el financiamiento requerido, mediante los proyectos INFR-2011-1-163250 y CB-2010-158193.

Al Instituto de Financiamiento e Información para la Educación del Estado de Guanajuato, EDUCAFIN por otorgar el financiamiento para las estancias de investigación realizadas.

A la Universidad de Guanajuato, a la División de Ciencias Naturales y Exactas, al cuerpo académico de los Departamentos de Química y de Ingeniería Química, en particular al Dr. Ignacio René Galindo Esquivel, al Dr. Rosalba Fuentes Ramirez y Dr. Guadalupe de la Rosa Alvarez, por haber asesorado la realización de este trabajo. A los miembros del comité tutorial, al Dr. Merced Martinez, Dr. Salvador Hernandez, Dr. Hector Hernandez, Dr. José Antonio de los Reyes y la Dra. Marina Vega, por sus valiosos comentarios.

A la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, al Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, por haber brindado las facilidades para la realización de una estancia de investigación, para caracterizar los materiales sintetizados y por su docencia. Se agradece el apoyo en infraestructura, mediante el proyecto LDRX (T-128) UAM-I y se reconoce ampliamente la labor del Dr. Federico González, del M.C. Marco Antonio Vera Ramírez y de la Dra. Alma Mireya Arrieta Castañeda.

Al “Consiglio Nazionale Delle Ricerche” (CNR-Area della Ricerca di Pisa) y al “Istituto Nazionale Di Ottica” (INO). Al Dr. Iginio Longo y al Dr. Carlo Ferrari, titulares del laboratorio de “Spettroscopia di Microonde”, por haber sido anfitriones durante la estancia de investigación realizada en la ciudad de Pisa, Italia.

Al “Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici” (ICCOM - UOS di PISA) y en especial al “Laboratorio di Chimica Analitica Strumentale” su titular, la Dra. Emilia Bramanti y el técnico de laboratorio, Massimo Onor, por el apoyo para desarrollar parte experimental del proyecto de investigación.

A mi madre quien sigue presente en mi vida. Especialmente a mi familia por ser siempre el ejemplo de honestidad, rectitud, integridad y humanidad. Gracias por brindarme en cada acto un modelo al cual aspirar.

A mi mejor amigo, Jorge Tovar, por rescatarme en esta aventura, por todas sus enseñanzas, por el viaje que hemos emprendido juntos y por todo lo que hemos compartido.

A todos mis compañeros y amigos, muchas gracias por compartir momentos juntos.

## RESUMEN

Una serie de materiales micro y mesoporosos fueron sintetizados mediante diferentes metodologías novedosas, que conducen a ahorros en tiempos de procesamiento e involucran la reducción de consumos energéticos y de materia prima. Los materiales estudiados son estructuras altamente ordenadas tipo zeolita Beta y MCM-41.

Gracias a la combinación de herramientas poderosas como la energía de microondas y haciendo uso de catalizadores heterogéneos de alto desempeño, un proceso novedoso para la depolimerización de celulosa microcristalina fue desarrollado, que permite obtener una serie de compuestos de especial interés en la química sustentable.

Mediante la síntesis hidrotérmica de vapor asistido (HT-SAC) se obtuvieron materiales Sn-Beta e Y-Beta en tiempos de cristalización de 6 hrs. Estos materiales muestran una morfología bien definida, alta cristalinidad y una estructura ordenada con tamaños de partículas de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , además de presentar una distribución única de grupos  $Q^4$  ( $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR), lo que indica que se obtuvieron materiales sin defectos superficiales. El análisis de las propiedades texturales demostró que estos materiales tienen las características adecuadas para ser usados como soportes o catalizadores heterogéneos.

Los materiales mesoporosos con estructura hexagonal tipo MCM-41 fueron modificados estructuralmente con itrio y estaño. Los materiales presentaron un incremento en los parámetros de red  $d_{100}$  debido a la sustitución isomórfica del Y o Sn. El aumento depende del tipo de metal y de la cantidad incorporada mediante la síntesis hidrotérmica. Los materiales sustituidos fueron detemplados mediante un proceso de intercambio iónico a baja temperatura que considera el uso de irradiación de ultrasonido en metanol ( $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ ). Se exploró el efecto de la amplitud de ultrasonido, el tiempo de extracción y concentración de sal, y los valores óptimos se determinaron para la estructura Y-MCM-41 (40 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 60 % de la amplitud de US y 15 minutos de tratamiento adiabático). Se logró un porcentaje de remoción del 97,7 % y 92,1 % para las muestras Y-MCM-41 y Sn-MCM-41, respectivamente. Diferentes técnicas de caracterización (SAXS, FTIR, TGA,  $^1\text{H}$  MAS,  $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR y fisiorción de  $\text{N}_2$ ) demostraron que los materiales mesoporosos mantienen su estructura hexagonal y elevada área superficial después de la extracción del surfactante por la metodología de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ . Por otra parte, la contracción térmica de la estructura se redujo al 4 % (Sn) y 9 % (Y), mientras que las muestras calcinadas presentan valores del 9 al 15 %. Las propiedades superficiales hidrofóbicas o hidrofílicas pueden ser moduladas mediante esta metodología, lo cual permite el diseño de materiales con propiedades deseables en aplicaciones bastante específicas. Una de las contribuciones más significativas fue abrir el panorama para la recuperación reuso del surfactante, generando proyecciones altamente atractivas para la producción de estos materiales mediante metodologías eco amigables.

La reacción de descomposición de celulosa microcristalina se exploró mediante tratamiento hidrotérmico y el uso de zeolita Beta modificado con sales de metales alcalino y alcalino térreos (K,

Zn, Sn) como catalizador heterogéneo. Las reacciones fueron asistidas por microondas, mediante un esquema bajo el cual las microondas fueron introducidas al reactor mediante un aplicador coaxial. Las zeolitas empleadas fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico que determina la pérdida de cristalinidad en el siguiente orden: Sn- Beta-IE > K-Beta > Zn-Beta > H-Beta. La interacción de los catalizadores con las microondas se estudió mediante la irradiación de microondas sobre el material a una potencia constante y la respuesta de calentamiento fue en el siguiente orden: K-Beta > NH<sub>4</sub>-Beta > Sn-Beta-IE ≈ Zn-Beta > H-Beta > Alúmina. Estos resultados demuestran que la naturaleza del contraión afecta de manera significativa la absorción de microondas. La actividad catalítica de los diferentes sistemas sobre la descomposición de la celulosa, resultó en el siguiente orden: H-Beta > K-Beta > Zn-Beta > Sn-Beta-IE > Alúmina, usando además 5 mM de HCl. El catalizador más activo fue la forma ácida de la zeolita H-Beta y la distribución de productos identificados en las condiciones investigadas, (considerando el % de rendimiento molar), fue de: ácido levulínico (22.3), glucosa (12.1) , ácido láctico (4.1) , ácido fórmico (6.6), 5-(hidroxi-metil) furfural (14.6), ácido acético (15.2) y furfural (3.1). Se estudió además el efecto de la temperatura, el tiempo y el reúso del catalizador heterogéneo (H-Beta) sobre los rendimientos de los diferentes productos. El uso de energía de microondas con aplicador coaxial presento claras ventajas comparado con el proceso de calentamiento convencional en cuanto a la disminución del tiempo de reacción (45 min) y en términos de rendimiento (78.6 % en las mejores condiciones).

## ABSTRACT

A set of micro and mesoporous materials were synthesized using different methodologies that led to time savings, and involving a reduction of energy consumptions and raw materials. The samples under study consist of highly ordered structures, such as Beta Zeolite and MCM-41 types.

Owing to the combination of powerful tools like microwave energy and using high performance heterogeneous catalysts, a novel process for microcrystalline cellulose depolymerization was developed, yielding a group of interesting products associated to sustainable chemical processes.

By means of a steam assisted hydrothermal synthesis (HT-SAC), Sn-Beta and Y-Beta materials were obtained with crystallization times as low as 6h. These materials exhibit a well defined morphology, high crystallinity and ordered structure with a particle size from 2 to 5µm, and the peculiarity of a unique Q4 distribution ( $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR), which indicates that the materials synthesized lack surface defects. The analysis of textural properties demonstrated that these samples possess the appropriate characteristics to be used as heterogeneous catalytic supports.

Hexagonal mesoporous materials MCM-41 were modified structurally with yttrium and tin. The materials present a lattice parameters increase due to the isomorphic Y or Sn substitution. This increase depends on the class and amount of metal added through hydrothermal synthesis. The substituted materials were detemplated using an ion exchange process at low temperature that incorporates the use of ultrasound irradiation in methanol ( $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ ). Ultrasound amplitude, extraction time and amount of salt were the factors explored and optimum values were obtained for the Y-MCM-41 material (40 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 60 % amplitude and 15 minutes of adiabatic treatment). The percentage of removal achieved was 97.7 and 92.1% for Y-MCM-41 and Sn-MCM-41, respectively. Different characterization techniques (SAXS, FTIR, TGA,  $^1\text{H}$  MAS,  $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR and  $\text{N}_2$  physisorption), demonstrated that the mesoporous materials keep their hexagonal structure and high surface area after detemplation removal by the  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$  methodology proposed. On the other hand, thermal shrinkage was reduced to 4% (Sn) and 9% (Y), while calcined samples exhibit values of 9% and 15%. The surface hydrophilic and hydrophobic properties can be modulated using this detemplation protocol which enables design of materials with specific properties for the desired applications. One of the most significant contributions was the possibility of reusing the surfactant employed in the synthesis and leading to attractive projections for MCM-41 materials production via eco-friendly processes.

Zeolite Beta, modified with some salts of alkali and alkaline earth metals (K, Zn, Sn), was tested in the hydrothermal heterogeneous catalytic decomposition of microcrystalline cellulose. The reactions were microwave-assisted, where the microwaves were issued by an in situ coaxial applicator. Zeolites were subjected to an ion-exchange process which determines the loss of crystallinity in the following order: Sn-Beta-IE > K-Beta > Zn-Beta > acid form H-Beta. The interaction between zeolites and microwaves was studied by irradiating zeolite powder under constant power and the heating response was in the following order: K-Beta >  $\text{NH}_4$ -Beta > Sn-Beta-IE  $\approx$  Zn-Beta > H-Beta > alumina. These results show that the nature of the counterion strongly affects the absorption of

microwaves. The catalytic activity of the different systems on the cellulose decomposition was studied, and resulted in the following order: H-Beta > K-Beta > Zn-Beta > Sn-Beta-IE > alumina, when the reaction medium contained 5 mM HCl. The most active catalyst was the acid zeolite Beta and the identified product distribution under the investigated conditions was (mol yield %): levulinic acid (22.3), glucose (12.1), lactic acid (4.1), formic acid (6.6), 5-(hydroxymethyl) furfural (14.6), acetic acid (15.2) and furfuraldehyde (3.1). The effect of temperature, time and the heterogeneous catalyst reuse (H-Beta) on the yields of different products was investigated. The use of MW radiation with a coaxial applicator instead of conventional heating gave clear advantages in the decrease of the reaction time (45 min) and in terms of yield enhancement (78.6% under the best conditions).



# CONTENIDO

Presentación .....	i
Resumen .....	ii

## **CAPITULO 1**

Introducción, Objetivos y Alcances

1.1 Celulosa y la Industria Química sustentable .....	1
1.2 Tecnología de microondas y catalizadores heterogéneos: Factores claves en los procesos catalíticos sustentables.....	2
1.3 El diseño de reactores de microondas con tecnología coaxial para el procesamiento de celulosa .....	4
1.4 Alcances .....	5
1.5 Objetivos .....	6
1.5.1 Objetivo general .....	6
1.5.2 Objetivos específicos .....	6

## **CAPITULO 2**

Síntesis hidrotérmica de materiales cristalinos microporosos: zeolita Beta (Al-Beta) y zeolita beta modificada con estaño e itrio (Sn-Beta e Y-Beta) mediante tratamiento hidrotérmico convencional (HT) y la metodología de conversión asistida por vapor (HT-SAC)

2.1 Introducción .....	8
2.1.1 Zeolitas .....	8
2.1.2 Zeolita beta .....	9
2.1.3 Métodos de Síntesis de zeolita beta .....	10
2.1.4 Modificación química de zeolitas .....	11
2.2 Resultados .....	13
2.2.1 Síntesis y caracterización de Al-Beta.....	13
2.2.2 Síntesis y caracterización de zeotipos Beta modificados con Sn e Y .....	17
2.3 Metodología experimental.....	24
2.3.1 Síntesis de Al-Beta .....	24
2.3.2 Síntesis de zeotipos Sn-Beta e Y-Beta .....	25
2.4 Conclusiones .....	26
Bibliografía.....	27

### **CAPITULO 3**

Síntesis hidrotérmica de materiales mesoporosos MCM-41 modificados con estaño e itrio (Sn-MCM-41 e Y-MCM-41), mediante tratamiento hidrotérmico convencional (HT) y remoción de surfactante mediante un método novedoso a baja temperatura

3.1 Introducción .....	29
3.1.1 Materiales Mesoporosos MCM-41 .....	29
3.1.2 Métodos de síntesis de mesoestructuras tipo MCM-41 asistida por surfactantes.....	30
3.1.3 Sustitución Isomórfica de metales en sílice pura estructurada tipo MCM-41 .....	32
3.1.4 Remoción de surfactante .....	33
3.2 Resultados .....	35
3.3 Metodología .....	35
3.3.1 Síntesis Sn-MCM-41 e Y-MCM-41.....	58
3.3.2 Remoción de surfactante de las estructuras MCM-41 .....	57
3.3.2.1 Extracción por intercambio iónico asistida por ultrasonido en metanol.....	59
3.3.2.2 Estudios comparativos de la degradación de surfactante utilizando los siguientes sistemas en un fotoreactor: UV/MW, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/MW y Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/MW .....	59
3.3.2.3 Calcinación .....	60
3.3.3 Caracterización .....	60
3.4 Conclusiones .....	60
Bibliografía .....	61

### **CAPITULO 4**

Modificación química, caracterización y estudio de la interacción con microondas de zeolita beta (Al-Beta) y zeolita beta modificada con metales alcalino y alcalino térreos (K-, Sn-, Zn-Beta), y su evaluación como catalizadores heterogéneos en la reacción de descomposición de celulosa microcristalina mediante tratamiento hidrotérmico asistido por microondas

4.1 Introducción .....	62
4.1.1 Celulosa y su importancia como nueva materia prima para procesos sustentables .....	63
4.1.2 Hidrólisis de celulosa. Ácidos homogéneos .....	64
4.1.3 Catálisis heterogénea de celulosa. Sólidos ácidos .....	65
4.1.4 Catálisis heterogénea de celulosa. Zeolitas y energía de microondas .....	70
4.2 Resultados .....	74
4.2.1 Intercambio iónico y caracterización de zeolita Beta comercial con Potasio, Zinc y Estaño .....	74
4.2.2 Estudio de la Interacción de microondas con zeolitas .....	83
4.2.3 Reacción heterogénea de celulosa microcristalina usando zeolita Beta y zeolita beta modificada mediante un proceso hidrotérmico asistido por microondas .....	85
4.2.3.1 Efecto de la irradiación de microondas en el sistema de reacción.....	85

4.2.3.2 Análisis cromatográfico de los productos de reacción heterogénea de celulosa microcristalina asistida por microondas .....	86
4.3 Metodología experimental.....	95
4.3.1 Modificación de zeolita beta comercial: intercambio iónico líquido con diferentes sales metálicas (K, Zn, Sn) .....	95
4.3.2 Caracterización .....	96
4.3.3 Efecto de la irradiación de microondas en zeolitasl. ....	96
4.3.4 Evaluación catalítica de los catalizadores: zeolita beta modificada (H, K, Zn y Sn) en la reacción de celulosa microcristalina. Proceso asistido por microondas .....	96
4.3.5 Análisis cromatográfico de los productos de reacción .....	98
4.4 Conclusiones .....	99
Bibliografía .....	100

## **CAPITULO 5**

### Conclusiones

5 Conclusiones Generales.....	103
Apendice I: Materiales .....	106
Apendice II: Técnicas de caracterización.....	108
Apendice III: Productos de investigación derivados del desarrollo de este trabajo.....	111

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Artículos relacionados con la síntesis de materiales (más de 3000 reportados al 2012), el 13% fueron aplicados a procesos catalíticos de transformación de biomasa: fuente Science.....	2
<b>Figura 1.2</b> Tipos de configuraciones para la aplicación de MW en los procesos químicos asistidos por microondas .....	5
<b>Figura 1.3</b> (a) Relación y alcance de los objetivos buscados en este trabajo, (b) áreas del conocimiento involucradas en el desarrollo del proyecto .....	7
<b>Figura 2.1</b> Diagrama esquemático de la formación de una estructura zeolítica. La grafica insertada representa una cinética de cristalización mediante síntesis hidrotérmica .....	8
<b>Figura 2.2</b> Estructura de la zeolita beta mostrando las capas de los polimorfos A y B .....	9
<b>Figura 2.3</b> Zeotipo Sn-Beta con los sitios en la red y en la superficie. Sustitución isomórfica de estaño.....	13
<b>Figura 2.4</b> Difractograma de rayos x de la zeolita beta comercial (H-Beta, Si/Al=25) y zeolita beta sintetizada por tratamiento hidrotérmico 216 hr (Al-Beta, Si/Al=20) .....	14
<b>Figura 2.5</b> FTIR de la zeolita beta comercial (H-Beta) y zeolita beta sintetizada (Al-Beta) .....	14
<b>Figura 2.6</b> Microfotografía SEM de la zeolita beta sintetizada (Al-Beta) .....	15
<b>Figura 2.7</b> Isotherma de adsorción para la muestra Al-Beta. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BHJ.....	16
<b>Figura 2.8</b> Perfil de presión generada durante el periodo de cristalización de Al-Beta a 150°C .....	17
<b>Figura 2.9</b> Difractogramas de rayos x de los zeotipos Sn-Beta1 y Sn-Beta-2 sintetizados por el método asistido por vapor. Tiempo de cristalización 6hrs .....	18
<b>Figura 2.10</b> Microfotografía SEM de: (a) Sn-Beta-1, (b) Sn-Beta-2 y (c) Y-Beta.....	20
<b>Figura 2.11</b> Espectros <sup>29</sup> Si MAS NMR de los zeotipos sintetizados por SVA: (a) Sn-Beta-1, (b) Sn-Beta-2.....	21
<b>Figura 2.12</b> Espectros <sup>119</sup> Sn MAS NMR para la muestra Sn-Beta-2.....	22
<b>Figura 2.13</b> Isotherma de adsorción para Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BHJ .....	23
<b>Figura 2.14</b> Diagrama de bloques de la síntesis hidrotérmica de Al-Beta en medio básico.....	24
<b>Figura 2.15</b> Síntesis de Sn-Beta e Y- Beta. (a) Diagrama de bloques de la síntesis asistida por vapor y, (b) diagrama esquemático del reactor para la síntesis asistida por vapor .....	26
<b>Figura 3.1</b> Esquema general de la preparación de materiales mesoporosos tipo MCM-41: .....	30
<b>Figura 3.2</b> Patrones de dispersión de Rayos X de ángulo bajo para las muestras Sn-MCM-41 y Y-MCM-41 sintetizadas: .....	36
<b>Figura 3.3</b> Microfotografías HR-TEM en campo claro para Sn-MCM-41.....	38
<b>Figura 3.4</b> Espectro infrarrojo para las muestras tipo Y-MCM-41 calcinada, detemplada mediante los valores óptimos y como fue sintetizada.....	41
<b>Figura 3.5</b> Espectro infrarrojo para las muestras tipo Sn-MCM-41 calcinada, detemplada mediante los valores óptimos y como fue sintetizada.....	42
<b>Figura 3.6</b> Patrones de dispersión de Rayos X de ángulo bajo para las muestras Sn-MCM-41 y Y-MCM-41 detempladas y calcinadas.....	43

<b>Figura 3.7</b> Análisis termogravimétrico y térmico diferencial para las muestras Y-MCM-41 detemplada, calcinada y como fue sintetizada y para la muestra Sn-MCM-41 detemplada.....	44
<b>Figura 3.8</b> Análisis de los gases de combustión obtenidos durante el análisis térmico diferencial mediante FTIR acoplado. Los espectros insertados corresponden a diferentes eventos identificados en la degradación del CTAB.....	45
<b>Figura 3.9</b> Isotherma de adsorción para Sn-MCM-41. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BHJ .....	48
<b>Figura 3.10</b> Micrografías obtenidas por SEM para los materiales tipo MCM-41 modificados con: a) itrio (Y-MCM-41); y b) estaño (Sn-MCM-41). (Longitud de la barra: 4µm, intensidad 5kV) .....	49
<b>Figura 3.11</b> espectros de <sup>29</sup> Si HPDEC MAS NMR de los materiales mesoporosos Y-MCM-41 y Sn-MCM-41.....	50
<b>Figura 3.12</b> Distribución de especies de silicio en los materiales Sn-MCM-41 e Y-MCM-41: a) distribución de especies individuales, b) análisis de los defectos superficiales mediante la relación de silanoles totales y silanoles superficiales .....	51
<b>Figura 3.13</b> <sup>1</sup> H MAS NMR espectros del material Sn-MCM-41 .....	52
<b>Figura 3.14</b> <sup>1</sup> H MAS en la región de 5 a 8 ppm para los materiales detemplados Y-MCM-41 y Sn-MCM-41 .....	54
<b>Figura 3.15</b> Espectros FTIR para las muestras Sn-MCM-41 sometidos a diferentes metodologías para la eliminación del CTAB.....	55
<b>Figura 3.16</b> Diferentes Métodos de remoción de CTAB de los mesoporos de la MCM-41. Se resalta la metodología desarrollada en este trabajo.....	57
<b>Figura 3.17.</b> Diagrama de Bloques del proceso de síntesis de MCM-41 .....	58
<b>Figura 4.1</b> estructura molecular de la celulosa.....	64
<b>Figura 4.2</b> Hidrólisis ácida de celulosa. Mecanismo general.....	67
<b>Figura 4.3</b> Compuestos derivados del ácido levulínico .....	68
<b>Figura 4.4</b> Espectros FTIR de zeolitas modificadas: (a) H-Beta, (b) Sn-Beta-IE, (c) K-Beta y (d) Zn-Beta.....	75
<b>Figura 4.5</b> Difractogramas de rayos x de las zeolitas intercambiadas .....	76
<b>Figura 4.6</b> Microfotografías SEM de las diferentes zeolitas intercambiadas: (a) H-Beta, (b) K-Beta, (c) Zn-Beta, (d) Sn-Beta-IE .....	77
<b>Figura 4.7</b> Microfotografías HR-TEM, análisis STEM para las muestras de las diferentes zeolitas modificadas: (a) H-Beta, (b) Zn-Beta, (c) Sn-Beta-IE, (d) K-Beta .....	78
<b>Figura. 4.8</b> Espectros <sup>27</sup> Al MAS NMR de las diferentes zeolitas modificadas: (a) Sn-Beta-IE, (b) H-Beta, (c) Zn-Beta, (d) K-Beta.....	79
<b>Figura 4.9</b> Espectros <sup>29</sup> Si MAS NMR de las diferentes zeolitas modificadas: (a) Sn-Beta-IE, (b) K-Beta, (c) Zn-Beta, (d) H-Beta.....	80
<b>Figura 4.10</b> Distribución de especies Q <sup>n</sup> en las muestras modificadas mediante intercambio iónico .....	81
<b>Figura 4.11</b> Isothermas de adsorción para las zeolitas beta modificadas por intercambio iónico. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BHJ .....	83
<b>Figura 4.12</b> Perfil de temperatura de las diferentes zeolitas modificadas sometidas a una potencia de 100 W por 25 min.: (a) alumina, (b) H-Beta, (c) Sn-Beta, (d) Zn-Beta, (e) NH <sub>4</sub> -Beta, (f) K-Beta.....	84

<b>Figura 4.13</b> Perfiles de potencia aplicada de microondas sobre el lecho de reacción de celulosa microcristalina.....	85
<b>Figura 4.14</b> Efecto de la temperatura de reacción en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas.....	87
<b>Figura 4.15</b> Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de los productos identificados en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas.....	88
<b>Figura 4.16</b> Efecto del sistema catalítico en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas.....	89
<b>Figura 4.17</b> Mecanismo general de descomposición de celulosa microcristalina catalizada por sitios ácidos.....	91
<b>Figura 4.18</b> Efecto del catalizador Sn-Beta-IE,, Zn-Beta, K-Beta y H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas.....	92
<b>Figura 4.19</b> Efecto de la cantidad de H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina.....	93
<b>Figura 4.20</b> Reacciones de reciclado de H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina.....	95
<b>Figura 4.21</b> Diagrama esquemático del reactor de microondas.....	97

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Composición de zeotipos Sn-Beta obtenida por microanálisis EDS .....	19
<b>Tabla 2.2</b> Distribución de los valores Q. Entorno de las especies de Si en los materiales Sn-Beta .....	21
<b>Tabla 2.3</b> Propiedades texturales de zeotipo Sn-Beta sintetizados por SVA .....	23
<b>Tabla 3.1</b> Composición de Sn-MCM-41 obtenida por microanálisis EDS y parámetros de red de la estructura hexagonal .....	37
<b>Tabla 3.2</b> Valores obtenidos para la variable de salida (% remoción) de la corridas experimentales correspondientes al diseño Box-Behnken.....	39
<b>Tabla 3.3</b> Parámetros cristalinos y propiedades texturales de los materiales mesoporosos Y-MCM-41 y S-MCM-41 para las muestras calcinadas y detempladas (valores entre paréntesis) .....	46
<b>Tabla 3.4</b> Eficiencia de la remoción de CTAB por diferentes sistemas (degradacion oxidativa y NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /US/MeOH) para el material Sn-MCM-41 .....	54
<b>Tabla 3.5</b> Valores de los factores a estudiar mediante el diseño Box-Behnken .....	59
<b>Tabla 4.1</b> Composición de Zeolitas intercambiadas obtenida por microanálisis EDS .....	75
<b>Tabla 4.2</b> Propiedades Texturales de zeolita-Beta y zeolita Beta modificada .....	82
<b>Tabla 4.3</b> Efecto del tipo de calentamiento en la reacción de celulosa .....	94

# CAPÍTULO 1

## Introducción, Alcances y Objetivos

---

### 1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado la percepción de que la sociedad actual, y la industria química en particular debe ser sustentable. Sin embargo, una considerable cantidad de procesos y desarrollos tecnológicos siguen siendo perjudiciales para el medio ambiente, debido a que están marcadamente orientados al crecimiento económico sin considerar los impactos ambientales.

Los cambios en la industria química ante el reto del desarrollo sustentable deben dirigirse desde las mejoras en los procesos y productos existentes, al desarrollo de nuevos productos y procesos, adecuados a los mercados (minimización de los grandes complejos químicos a la producción en pequeños lotes) y condiciones de los países en desarrollo, que contribuya a la generación de riqueza y bienestar. El incremento en los precios del petróleo y las nuevas legislaciones ambientales han impulsado la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas para el desarrollo de procesos sustentables para la obtención de productos y/o procesos.

- **Celulosa y la Industria Química sustentable**

En el diseño de nuevos procesos químicos sustentables, se considera a la biomasa como la plataforma para la obtención de diversos productos de alto valor agregado especialmente útiles en aplicaciones tan diversas como la producción de energía, o como materia prima de la industria polimérica [1]. Actualmente, la gran mayoría de estos productos sólo se obtienen de la industria derivada del petróleo. En este sentido, los carbohidratos, como la celulosa o los azúcares presentes en la biomasa, juegan el papel estelar en el cambio de plataforma de la nueva industria química sustentable.

La celulosa es el carbohidrato más abundante de la biomasa, un homopolímero lineal insoluble en agua, basado en unidades monoméricas de glucosa, parcialmente cristalino y con un peso molecular relativamente alto. La celulosa puede ser transformada en diferentes compuestos químicos como la glucosa, el ácido levulínico, furfural, alcoholes, ácidos orgánicos volátiles, etc. Para lograr este objetivo se han explorado diferentes aproximaciones como el desarrollo de procesos enzimáticos [2,3], el tratamiento con ácidos fuertes [4] o el procesamiento hidrotérmico a condiciones severas [5].

---

<sup>1</sup>P. T. Anastas, L. G. Heine and T. C. Williamson, in *Green Chemical Syntheses and Processes*, ed. ACS, Washington, DC, 2000, ch. 1. <sup>2</sup>P. J. Weimer, J. M. Lopez-Guisa and A. D. French, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990, **56**(8), 2421. <sup>3</sup>M. Finetti, M. Daz, G. Ellenrieder and M. Marx-Figini, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 1993, **9**, 251. <sup>4</sup>W. A. Farone and J. E. Cuzens, *US Pat*, 5 562 777, 1996. <sup>5</sup>M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri and K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**, 261.



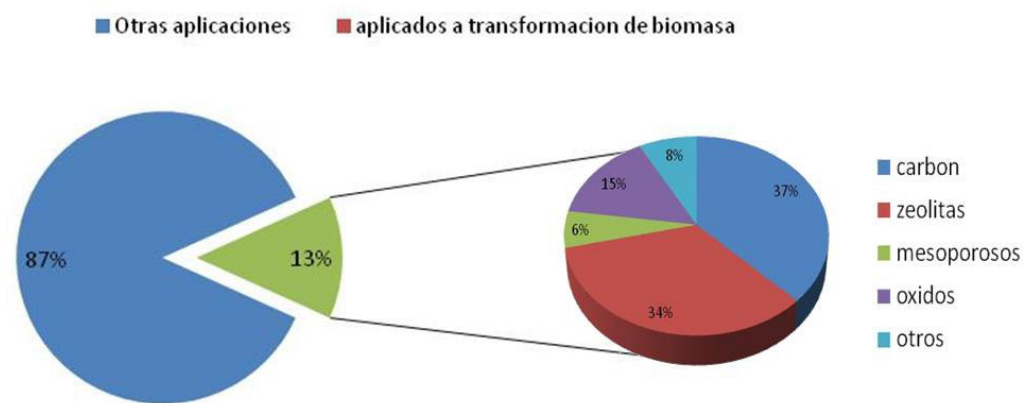
Estos productos se encuentran en el Top 10+4 de los productos químicos obtenidos a partir de biomasa publicado por el departamento de energía de los Estados Unidos, debido a la gran versatilidad que presentan para la producción de biocombustibles de segunda generación o productos químicos de alto valor agregado [6].

## 1.2 Tecnología de microondas y catalizadores heterogéneos: Factores claves en los procesos catalíticos sustentables

Se estima que más del 90% de todos los procesos químicos actuales son procesos catalíticos. De éstos, la gran mayoría utiliza catalizadores heterogéneos con un 80%, seguido de catalizadores homogéneos con un 17% y los enzimáticos con el 3% [7].

De acuerdo con un reporte de la división de catálisis de la empresa BASF en el 2011 [8], la demanda mundial de catalizadores heterogéneos en el 2010 fue aproximadamente de 14 billones de dólares americanos con una tasa de crecimiento anual del 8%. Las principales aplicaciones de la catálisis heterogénea son las áreas del refinamiento del petróleo, procesos químicos y el control de emisiones. En cuestiones geográficas, Norte América consume un tercio de la producción mundial, la región de Asia-Pacífico otro tercio y finalmente el resto es consumido alrededor del mundo (Europa, América Latina, África y el Medio Oriente).

En el área académica, de acuerdo a un sondeo en la literatura en el sitio web of Science® para el 2012 se publicaron más de 3000 artículos relacionados a síntesis de materiales catalíticos, de los cuales el 13% se aplicaron a procesamiento de biomasa. Los materiales a base de carbono y silicio fueron los más investigados (ver fig. 1).



**Figura 1.1.** Artículos relacionados con la síntesis de materiales (más de 3000 reportados al 2012), el 13% fueron aplicados a procesos catalíticos de transformación de biomasa: fuente Science.

<sup>6</sup>T. Werpy and G. Petersen, US Dep. Energy, Off. Sci. Tech. Inf., 2004, <sup>7</sup>J. J. Bravo-Suarez, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, in Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing, ACS Symposium Series: ACS, Washington DC, 2013. 1-65, <sup>8</sup>F. Bozich, BASF's Catalysts Division: Driving Accelerated Growth. BASF Ludwigshafen, Germany, 2011, pp 1-51.

Por otro lado, la tecnología de microondas (MW) se ha desarrollado como una herramienta poderosa en la optimización de procesos químicos, debido principalmente a la reducción en tiempos de reacción, costos energéticos y tamaño de equipos en comparación con las aproximaciones de calentamiento convencional [9]. Este hecho ha impulsado en los últimos años un enorme desarrollo de nuevas aproximaciones para el procesamiento de biomasa, utilizando energía de microondas [10-13]. Más aun, el procesamiento de biomasa asistido por microondas con el uso de catalizadores heterogéneos parece ser el escenario más amigable ambientalmente [14].

Recientemente, se han probado algunos sólidos ácidos de Lewis y Brønsted como catalizadores heterogéneos para el procesamiento de celulosa usando agua como solvente y calentamiento convencional [14-15], irradiación de microondas [16] o bien, enfoques más sofisticados donde se combina la energía electromagnética con solventes como líquidos iónicos [17].

Los materiales inorgánicos a base de silicio y aluminio, tales como zeolitas, alúmina y otras estructuras similares han mostrado ventajas asociadas a su desempeño robusto, su alta estabilidad térmica, su carácter catalítico ácido (Lewis and Brønsted) y su comportamiento no tóxico y no corrosivo [18].

Modular las propiedades ácidas de la zeolita beta mediante la introducción de otros metales, permite que el procesamiento de carbohidratos sea más selectivo hacia ciertos productos de interés. Por ejemplo, con el uso de zeolitas como catalizadores en la reacción de transformación de celulosa, se pueden obtener productos como glucosa o compuestos solubles derivados de furfural y ácidos orgánicos volátiles, debido a la capacidad de las zeolitas de promover reacciones de hidrólisis y deshidratación [19].

Para obtener ventajas adicionales del uso de microondas en el diseño de procesos catalíticos heterogéneos, es necesario considerar la interacción del medio de reacción con el campo electromagnético. Por ejemplo, existen otros catalizadores ácidos sólidos como las resinas de intercambio iónico, sin embargo, aunque presentan buen desempeño en el procesamiento de celulosa, la naturaleza del catalizador no permite una interacción con las microondas debido a que son transparentes a ellas. Más aun, su limitada estabilidad térmica hace menos promisorio el uso de estos catalizadores en la industria química sustentable.

---

<sup>9</sup>P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey and J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 9225, <sup>10</sup>R. D. Perlack, L. L. Wright, A. Turhollow, R. L. Graham, B. Stokes and D. C. Erbach, Report No. DOE/GO-102995-2135 ORNL/TM-2005/66, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2005, <sup>11</sup>G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044, <sup>12</sup>S. Tsubaki and J. I. Azuma, in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, ed. S. Grundas, InTech, 2011, ISBN: 978-953-307-522-8, <sup>13</sup>M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied and W. Lautenschläger, *Chem. Eng. Technol.*, 2003, **26**, 1207, <sup>14</sup>A. Richel, P. Laurent, B. Wathélet, J. P. Wathélet and M. Paquot, *Catal. Today*, 2011, **167**, 141, <sup>15</sup>A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033, <sup>16</sup>Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu and L. Mao, *Green Chem.*, 2010, **12**, 696, <sup>17</sup>Z. Zhang and Z. Zhao, *Carbohydr. Res.*, 2009, **344**, 2069, <sup>18</sup>A. Corma, *J. Catal.*, 2003, **216**, 298, <sup>19</sup>E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. Andersen and C. H. Christensen, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 793.

Por otro lado, a pesar de sus ventajas catalíticas y su versatilidad en una gran variedad de procesos industriales, las zeolitas presentan algunas limitaciones asociadas al diámetro de sus canales y cavidades. Reactivos voluminosos se pueden enfrentar con problemas de difusión a través de los canales. Los materiales conocidos como MCM-41 presentan un tamaño de poro superior a las zeolitas y una distribución periódica y estrecha. Estos materiales pueden presentar menores problemas difusivos a sustratos más voluminosos.

En este sentido, los catalizadores heterogéneos como la zeolita beta, la MCM-41 y más aun, estos materiales modificados con ciertas sales metálicas combinado con el uso de energía electromagnética parecen ser una opción prometedora a desarrollar en el procesamiento de carbohidratos, como la celulosa.

### **1.3 El diseño de reactores de microondas con tecnología coaxial para el procesamiento de celulosa**

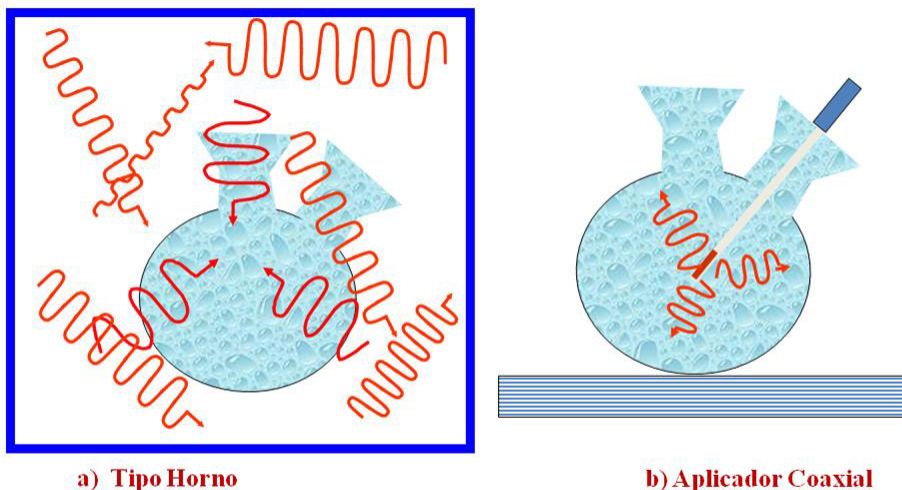
Típicamente, la investigación y desarrollo del uso de microondas en procesos químicos asistidos se realiza utilizando dispositivos que tienen un comportamiento resonante y los cuales muestran un campo electromagnético no uniforme y difícil de predecir. El caso más característico de este tipo de dispositivos es el horno de microondas. Al tener un sistema resonante, la potencia de microondas no es aprovechada al máximo y mucha energía se pierde. A pesar de ello, estos sistemas son aun más eficientes que algunas aproximaciones de calentamiento convencional.

Al trabajar con un campo electromagnético no uniforme (caso de las cavidades tipo horno) se generan gradientes de temperatura en la mezcla de reacción provocando cambios en la selectividad de los productos. Además, los sistemas resonantes son difíciles de escalar a nivel industrial debido principalmente a la pequeña profundidad de penetración de la potencia de microondas en reactivos con pérdidas dieléctricas grandes.

Otro enfoque desarrollado, es mediante el uso de una antena coaxial que se comporta como un aplicador de microondas y permite trabajar en esquemas no resonantes [20]. Un arreglo de aplicadores coaxiales pueden utilizarse para activar uniformemente un gran volumen de reactivos con una alta potencia de microondas, donde cada aplicador emite radiación sin causar interferencia entre los demás. Esto permite además pensar en diseños fácilmente escalables a nivel industrial. En la fig. 1.2 se muestran los dos esquemas tradicionales de aplicadores de microondas al medio de reacción.

---

<sup>20</sup>I. Longo, US Pat., 11/722,723, 2009



**Figura 1.2** Tipos de configuraciones para la aplicación de MW en los procesos químicos asistidos por microondas.

## 2 ALCANCES

En el contexto anterior, la primera parte de este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de materiales microporosos (estructura beta) y mesoporosos (MCM-41) a base de silicio y sus modificaciones con itrio y el estaño. Se busca establecer metodologías de síntesis para la obtención de estos materiales mediante tratamiento hidrotérmico convencional y metodologías novedosas como la conversión asistida por vapor (SAC). Mediante las aproximaciones desarrolladas, se pretende obtener zeolita beta (Al-Beta) y zeotipos Sn-Beta e Y-Beta en tiempos de procesamiento cortos que reduzcan consumos energéticos. Una serie de técnicas de caracterización se emplearán para corroborar la formación de la estructura beta y la estructura MCM-41 y determinar las propiedades estructurales y texturales de estos materiales, que permitan proyectar su uso potencial como catalizadores heterogéneos en la transformación de celulosa. El estudio además involucra el desarrollo de un método novedoso de remoción de surfactante de la estructura MCM-41, que permita abatir las desventajas de contracción térmica, consumos energéticos altos y tiempos de procesamiento largos presentados en el método tradicional de remoción de surfactante por calcinación. Más aun, proyecciones potenciales del reciclado del surfactante en la síntesis de nuevos lotes de material mesoporoso son sumamente importantes, debido a que la pérdida de este material representa el 70% de los costos de producción de la estructura MCM-41.

En la segunda parte del proyecto se busca el desarrollo de un proceso sustentable para la obtención de diversos productos de valor agregado como el ácido levulínico a partir de celulosa mediante catalizadores heterogéneos como zeolitas y zeolitas modificadas, y el uso de energía de microondas para la activación química. Se involucra el diseño y construcción de un reactor de alta

presión y temperatura asistido por microondas, donde el aplicador de microondas es un sistema innovador tipo antena coaxial. Se estudiarán una serie de factores involucrados en la reacción, como el tiempo, la temperatura y el reciclado del catalizador. Además, con el objetivo de plantear bases para el diseño de procesos catalíticos heterogéneos en el procesamiento de celulosa utilizando microondas, se plantea el estudio de la interacción de los catalizadores y del sistema de reacción con la energía de microondas. Los procesos desarrollados utilizando el reactor de microondas se compararán con las reacciones químicas activadas térmicamente con calentamiento convencional.

### **3 OBJETIVOS**

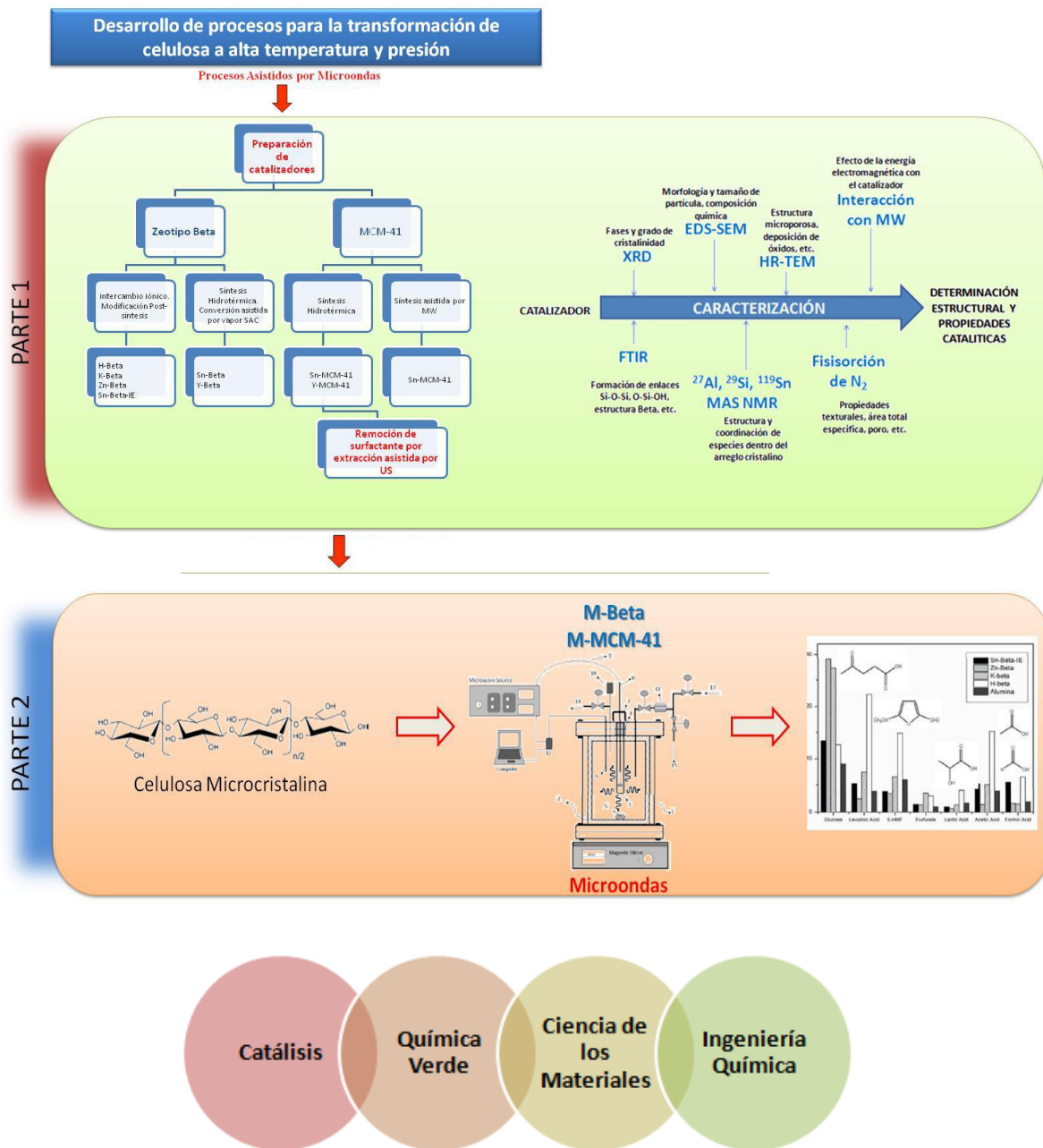
Los objetivos y alcances buscados en este trabajo se enlistan a continuación. La interrelación en el contexto descrito anteriormente se muestra esquemáticamente en la fig. 1.3.

#### **3.1 Objetivo General**

- Obtención de productos de valor agregado a partir de celulosa microcristalina usando catalizadores sólidos inorgánicos y energía de microondas.

#### **3.2 Objetivos particulares**

- Síntesis de zeolita beta y materiales zeotipos Sn-beta e Y-Beta (incorporación directa del metal en el gel de síntesis) mediante el tratamiento hidrotérmico convencional y la metodología de conversión asistida por vapor.
- Modificación de zeolita Beta comercial H-Beta con sales de Potasio, Zinc y Estaño mediante un proceso de intercambio iónico.
- Síntesis de materiales mesoporosos Sn-MCM-41 e Y-MCM-41 mediante tratamiento hidrotérmico.
- Desarrollo de un proceso de remoción de surfactante de las estructuras MCM-41 mediante extracción a baja temperatura asistida por ultrasonido.
- Caracterizar los materiales por técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas.
- Determinación de las condiciones de reacción y evaluación de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores, en la reacción de transformación de celulosa microcristalina en un proceso asistido por microondas.



**Figura 1.3.** (a) Relación y alcance de los objetivos buscados en este trabajo, (b) áreas del conocimiento involucradas en el desarrollo del proyecto.

## CAPÍTULO 2

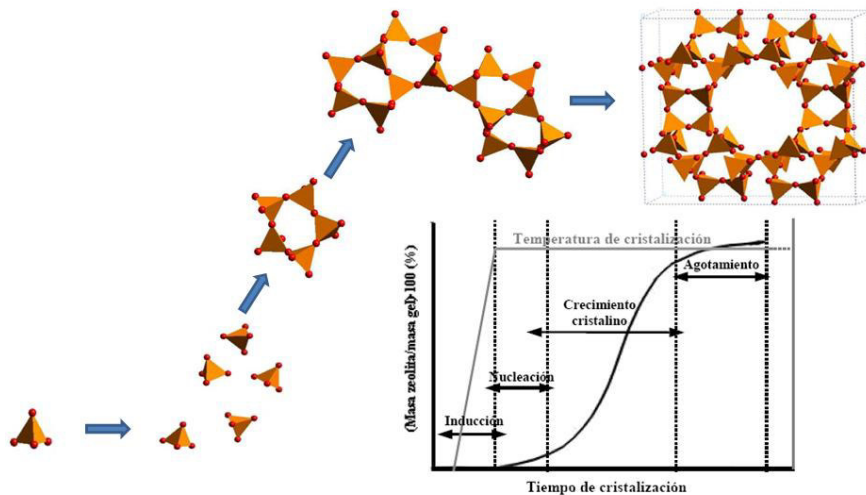
### Síntesis hidrotérmica de materiales cristalinos microporosos: zeolita Beta (Al-Beta) y zeolita beta modificada con estaño e itrio (Sn-Beta e Y-Beta) mediante tratamiento hidrotérmico convencional (HT) y la metodología de conversión asistida por vapor (HT-SAC)

---

#### 2.1 INTRODUCCIÓN

##### 2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos de composición variable, caracterizados por una red cristalina de tetraedros  $MO_4$  [donde M representa normalmente Silicio (Si) y Aluminio (Al)], que comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura tridimensional que contiene canales y/o cavidades de dimensiones moleculares [1]. Los átomos de silicio y aluminio que forman los tetraedros se encuentran unidos por medio de puentes de oxígeno. Debido a la disparidad de carga entre los átomos de aluminio ( $Al^{3+}$ ) y silicio ( $Si^{4+}$ ), las estructuras formadas presentan una densidad de carga negativa, la cual es estabilizada por cationes, como metales alcalinos, tierras raras, sales amoniacales, etc. Los canales y cavidades que se presentan en una estructura zeolítica se forman gracias a las diferentes maneras de unión de los tetraedros de  $Si(Al)O_4$ . Dichos canales o cavidades pueden ser de dos o tres dimensiones, generando poros uniformes con diámetros moleculares definidos de manera muy precisa. En la fig. 2.1 se esquematiza el ensamble típico de la formación de una zeolita.



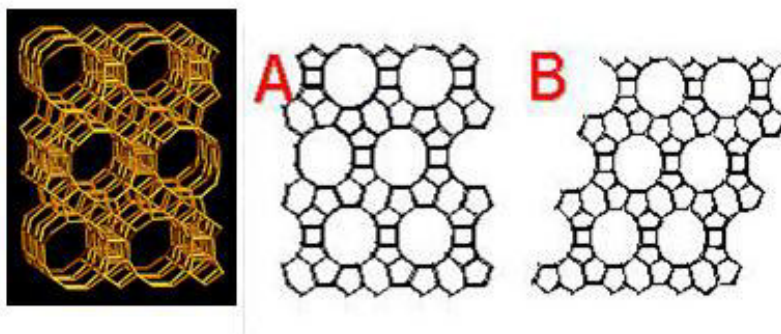
**Figura 2.1** Diagrama esquemático de la formación de una estructura zeolítica. La gráfica insertada representa una cinética de cristalización mediante síntesis hidrotérmica.

El tamaño de los canales o cavidades que pueden formarse está dado por el número de átomos de oxígeno. Estos átomos de oxígeno se conforman de tal manera que pueden formar anillos de 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18 o más átomos. Estos anillos forman los canales intrazeolíticos. Cuando los anillos están formados por menos de 10 miembros, el diámetro de poro es menor a 0.5 nm. Zeolitas que presentan un diámetro de poro de alrededor de 0.55 nm están conformadas por anillos de 10 y 11 miembros, mientras que la formación de poros grandes involucra anillos de 12 miembros, con diámetro de poro de alrededor de 0.74 nm. Existen algunos casos con poros ultra-grandes (superiores a 0.74 nm), donde los anillos contienen más de 12 miembros [2].

Una zeolita se caracteriza por su estructura cristalina, que define su sistema de canales y cavidades y da lugar a un patrón de difracción de rayos X específico [3]. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su aplicabilidad en diferentes procesos industriales. Otras características de las zeolitas que pueden tener una gran influencia en su aplicabilidad, son el tamaño de cristal y la presencia de defectos reticulares [4]. Tanto estas propiedades como la composición química del material pueden ser altamente dependientes del método de preparación y/o de tratamientos posteriores.

### 2.1.2 zeolita beta

Una zeolita que ha sido ampliamente estudiada y presenta propiedades catalíticas interesantes es la zeolita Beta [5]. La zeolita beta fue sintetizada en 1967 y ha presentado una alta actividad catalítica [6]. Sin embargo, su estructura fue determinada hasta finales de 1980 con la ayuda del microscopio electrónico [7]. La estructura Beta consiste básicamente de dos distintas series politípicas de capas *viz*, polimorfo A y polimorfo B, los cuales tienen una red tridimensional de 12 anillos porosos [7-8]. Y es debido a la elevada acidez y gran tamaño de poro, que la zeolita beta ha sido de gran interés en la industria, donde se ha usado con gran éxito en la catálisis de reacciones ácidas [9], el cracking catalítico [10] y la acilación de alcoholes y aminas [11]. En la fig. 2.2 se muestra la estructura de la zeolita Beta.



**Figura 2.2** Estructura de la zeolita beta mostrando las capas de los polimorfos A y B.



### 2.1.3 Métodos de síntesis de zeolita beta

En general, la zeolita beta se sintetiza en presencia de cationes alcalinos y el producto cristalino presenta habitualmente un tamaño de cristal de entre 0,05 y 1  $\mu\text{m}$  [8]. El sistema de reacción es generalmente un sistema heterogéneo que permite la obtención de partículas con una estructura altamente cristalina [12]. Este método hace uso de dos fases líquidas como medio de reacción: Una primera fase que contiene los precursores metálicos, y una segunda fase donde se encuentran los surfactantes o agentes directores de estructura y otros agentes involucrados en la síntesis. La formación de las partículas tiene lugar en la interfase. El agente director de estructura de carácter anfífilico, el hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH) es típicamente usado. Algunos parámetros del material, como el tamaño de cristal, pueden ser controlados con la manipulación de una serie de factores de operación en el proceso de síntesis, tales como: la velocidad de agitación, siembra de núcleos zeolíticos, temperatura de cristalización, composición del gel, alcalinidad y la relación Si:Al, etc. De todos ellos, la mayor dependencia estriba en la relación Si:Al y la temperatura de cristalización [12,13].

Típicamente la síntesis de la zeolita beta en medio alcalino ha sido reportada usando soluciones de sílice coloidal, sílice amorfa o tetraetilortosilicato (TEOS) como fuentes de silicio e hidróxido de tetraetilamonio o diaza-1,4 biciclo [2,2,2]octano (DABCO) como agente director de estructura. Sin embargo, Cambor et al. [14] reportan la síntesis de zeolita beta con tamaños de cristal de alrededor de 50 nm, en ausencia de cationes alcalinos, por tratamiento hidrotérmico a diferentes tiempos de cristalización y una temperatura de 140 °C. Con este trabajo se demostró que es posible la cristalización de zeolita beta sin la utilización de cationes alcalinos y sin la utilización de semillas como núcleos para el crecimiento de cristales.

Otras metodologías reportadas como la de M.L. Kantam et al. [15] han mostrado que la zeolita beta con tamaños de cristal entre 40 y 90 nm, puede ser sintetizada a diferentes relaciones Si:Al (12.5-50) por un proceso de síntesis con variación de la temperatura en dos etapas y usando un fluido supercrítico en la etapa de cristalización. S. Mintova et al. [16] estudiaron el efecto de la relación molar Si:Al (desde 25 hasta estructuras de sílice pura) sobre el tamaño de cristal, la morfología y los precursores, en la síntesis de zeolitas beta por tratamiento hidrotérmico a 100 °C. Se demostró que la cinética de cristalización depende de la cantidad de aluminio presente en los precursores, debido a que los procesos de nucleación y crecimiento son más rápidos en sistemas ricos en aluminio, es decir, a relaciones Si:Al bajas, como se mencionó previamente. Por otro lado, Ding et al. [17] estudiaron el efecto de la agitación usando diferentes relaciones molares, TEOH:Si, sobre la cinética de cristalización, el tiempo de inducción y la distribución y tamaño de partícula. La síntesis se favorece con el uso de altas relaciones molares TEOH:Si (0.60), donde se observó un pronunciado decrecimiento en el tiempo de inducción y el tamaño de partícula. B. Modhera, et al. [18] presentaron un estudio de los efectos de los parámetros de cristalización en la síntesis de zeolita beta haciendo especial énfasis en la temperatura de cristalización y la relación Si:Al. La síntesis es conducida en medio alcalino por tratamiento hidrotérmico. Los tamaños de cristal (20-70 nm) y la fase obtenida (cristalina o amorfa) se ven influenciados por la temperatura de

cristalización, favoreciendo la reducción del tamaño de cristal y su fase cristalina a 140°C. Rao et al. [19] describen un proceso para obtener zeolitas beta, usando relaciones de Si:Al de 15-200 y TEAOH como agente director de estructura. La modificación del método tradicional radica en el uso de una mezcla de solventes, alcoholes-hidrocarburos, a una relación en un rango de 1:5 a 5:1 mol/mol SiO<sub>2</sub>, que es adicionada una vez concluido el proceso de hidrólisis y envejecimiento de la mezcla de reacción. La subsecuente etapa de cristalización es llevada a cabo a una temperatura de entre 120 y 290°C, y de entre 10 y 100 bares, en un tiempo de 1 hora a 5 días. La separación de las zeolitas se da por medio de un proceso de secado a condiciones supercríticas.

Por otro lado, D.S. Kim et al. [20] sintetizaron zeolitas beta (90-350 nm) por medio de un método rápido usando radiación de microondas y fluoruro de amonio a 150°C en un tiempo de 4 a 6 hrs. Los autores demostraron que la sinergia que presentan los iones flúor y la irradiación de microondas, juegan un papel primordial para lograr la disminución de los tiempos de cristalización.

El método de conversión asistida por vapor fue reportado por primera vez en 1990 por Xu et al [21] para la estructura ZSM-5. La síntesis de la estructura beta por este aproximación fue reportada también por Matsuka et al [22]. Este método consiste en la cristalización de un sólido amorfo, generalmente un aluminosilicato, en una estructura cristalina como las zeolitas. El proceso de cristalización se lleva a cabo mediante el contacto del sólido seco (gel seco) con vapor de agua y vapores de aminas volátiles a presión autógena y temperaturas entre 180° C y 200° C. Los tiempos de cristalización dependen de la estructura y varían en un intervalo de tiempo de 5 a 7 días [21-23].

#### **2.1.4 Modificación química de zeolitas**

Para que la zeolita presente propiedades de adsorción es necesario que el material sintetizado se calcine para descomponer el catión tetra-etil-amonio y liberar el volumen vacío intrazeolítico. Habitualmente, este proceso de calcinación va acompañado de una considerable pérdida de cristalinidad y de un proceso de desaluminización [24]. La pérdida de cristalinidad puede ser debida a un proceso de amorfización parcial del material, que conlleva una pérdida de las propiedades específicas de la zeolita en procesos catalíticos. También puede ser debida a un gran aumento de la concentración de defectos reticulares (tipo Si-OH), lo cual afecta las propiedades fisicoquímicas del material y su estabilidad en procesos térmicos (como los que se requieren para regenerar un catalizador en diversos procesos de transformación de hidrocarburos), como el craqueo catalítico de hidrocarburos.

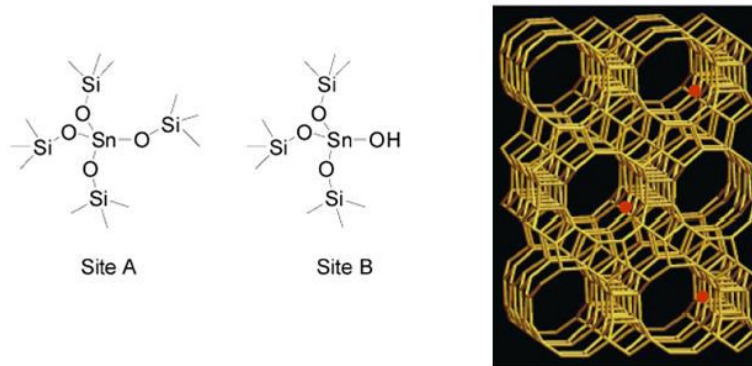
La acidez de la zeolita beta, y en general de los aluminosilicatos cristalinos, está asociada a la presencia de la carga negativa neta presente en cada átomo de aluminio incorporado a la estructura [26]. Si ésta se compensa mediante un protón enlazado al átomo de oxígeno que forma el puente entre un átomo de silicio y otro de aluminio (-Si-O-Al-), el enlace O-H (-Si-OH-Al-) producido es mucho más lábil que el existente cuando se unen a través del oxígeno que forma el puente entre dos átomos de silicio (-Si-O-Si-). Esta peculiaridad lo convierte en un centro ácido de tipo Brønsted por su posibilidad de ceder el protón. Por otro lado, las zeolitas no sólo pueden presentar acidez asociada a la presencia de centros tipo Brønsted, ya que también presentan

centros de tipo Lewis, capaces de aceptar pares de electrones [27]. Estos centros se generan por pérdida de una molécula de agua a partir de dos centros Brönsted (el agua se encuentra adsorbida o en forma de hidroxilos en la superficie de los cristales o en los defectos de la estructura). La formación de éstos depende de la cantidad de aluminio que posea la estructura. Por ejemplo, para elevadas relaciones Si/Al predominan los centros Brönsted, mientras que para bajas relaciones se forman un mayor número de centros Lewis. La formación de sitios ácidos de Lewis está ligada al proceso de desaluminización, debido a que su formación depende de la cantidad de aluminio que posee la estructura. A elevadas relaciones Si:Al predominan los centros Brönsted, mientras que para bajas relaciones se forma un número mayor de sitios Lewis. Si la síntesis se realiza en presencia de cationes alcalinos, es necesario realizar un intercambio catiónico para obtener la forma ácida activa [2,25].

La acidez de la zeolita beta también puede ser ajustada por la incorporación de átomos trivalentes y tetravalentes, como el boro, vanadio, titanio, estaño, cromo, hierro, etc., dentro de la red. Cuando existe una sustitución isomórfica de un átomo tri o tetravalente por el aluminio, las zeolitas se conocen como zeotipos. Con una sustitución isomórfica se crean varios sitios ácidos Brönsted-Lewis. Los sitios Brönsted están presentes tanto en la superficie interna como en la superficie externa. Los sitios Lewis predominan en toda la red. La naturaleza de los sitios ácidos creados por sustitución isomórfica juega un papel crucial en el entendimiento de algunas reacciones importantes de oxidación y reducción [28,29].

Recientemente, se demostró que la sustitución isomórfica de Si por Ti dentro de una zeolita (Ti-BEA) mejora las propiedades catalíticas en la oxidación de compuestos orgánicos y esto se atribuye a una mayor fuerza de los sitios ácidos de Lewis del Ti. La sustitución de Sn por Si en zeolitas beta (Sn-BEA), ha mostrado una mejor actividad catalítica que Ti-BEA, debido principalmente a un mayor tamaño atómico y mayor electronegatividad del Sn sobre el Ti, lo cual incrementa la fuerza de los sitios ácidos Lewis, que cuando se combina con un tamaño de poro grande. Este hecho, hace de la zeolita Sn-BEA un catalizador estereoselectivo activo para muchas reacciones de oxidación y reducción. En la fig. 2.3 se muestra esquemáticamente la sustitución isomórfica de Sn por Al en la estructura Beta. Se ha demostrado que esta actividad se debe también a que el estaño se encuentra dentro de la red en una coordinación tetraédrica en forma de Sn, y no en la superficie en forma de SnO<sub>2</sub> [29].

Los zeotipos al igual que las zeolitas son sintetizados mediante tratamiento hidrotérmico convencional como se describió previamente. Sin embargo, debido a la naturaleza del metal a sustituir, los procesos son en general más endotérmicos, lo que ocasiona un aumento en los tiempos de cristalización ligados al periodo de inducción. Así por ejemplo, el zeotipo Sn-Beta ha sido cristalizado en 17 días a 140°C y presión autógena [30]. Por otro lado, se reportó recientemente un proceso rápido para la obtención de zeotipos. Z- Kang et al [31] lograron sintetizar Sn-Beta en un periodo de cristalización de 6 hrs. Esta metodología hace uso de vapor de agua para transformar el gel precursor amorfo a Sn-Beta altamente cristalina. Son claras las ventajas asociadas a la reducción de costos utilizando estos procesos de síntesis planteados.



**Figura 2.3** Zeotipo Sn-Beta con los sitios en la red y en la superficie. Sustitución isomórfica de estaño.

En este capítulo se muestra la síntesis y caracterización de una serie de materiales microporosos con la estructura beta a base de silicio, aluminio, estaño e itrio. Estos materiales son estructuras cristalinas con un sistema tridimensional de canales y cavidades como se describió previamente. La síntesis de estos materiales se realizó en un reactor especialmente diseñado para la obtención de la estructura beta mediante el método de conversión asistida por vapor (HT-SAC), lo que permitió reducir los tiempos de cristalización, consumos energéticos y por ende los costos asociados en la síntesis de estos materiales. Con esto se busca establecer metodologías de síntesis mejoradas para la obtención de materiales estructurados con propiedades deseables para aplicaciones catalíticas.

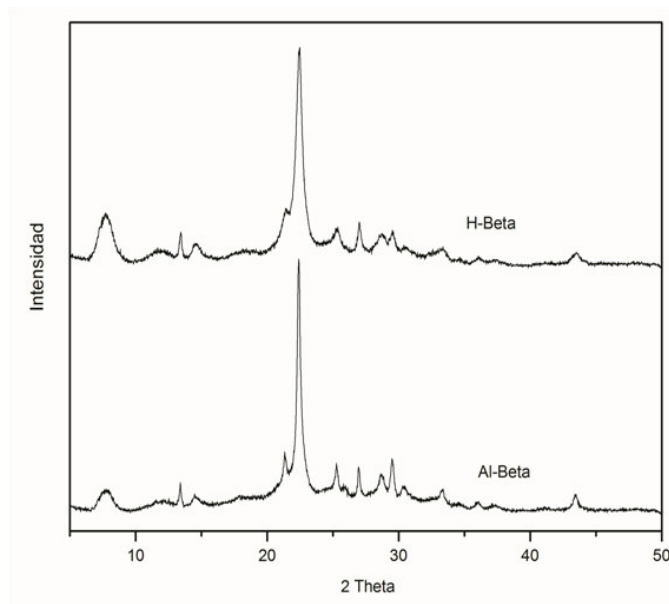
## 2.2 RESULTADOS

### 2.2.1 Síntesis y caracterización de Al-Beta

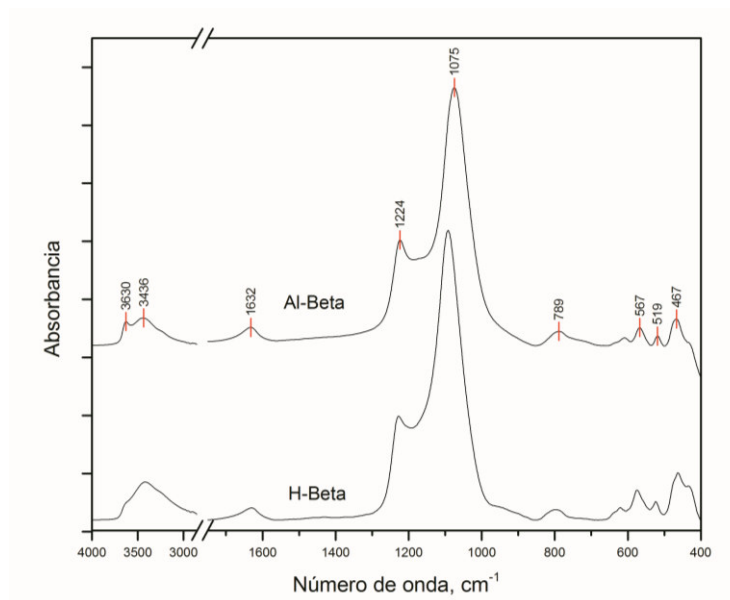
Zeolita beta con una relación molar Si/Al = 20 fue sintetizada por tratamiento hidrotérmico en medio básico a 150°C y presión autógena por 216 hrs. En la fig. 2.4, se muestra el difractograma de la muestra calcinada y de una muestra de zeolita beta comercial. La posición de los picos de difracción coincide entre ambos difractogramas, por lo que se obtuvo una zeolita de estructura beta pura. La intensidad de la muestra sintetizada Al-Beta, muestra una mayor intensidad en los picos de difracción a 22.4° y 21.3° comparada con la muestra comercial. Sin embargo, el pico de difracción a 7.7° es más intenso en el material H-Beta.

En la fig. 2.5 se muestran los espectros de infrarrojo de Al-Beta y de la muestra comercial. Las bandas a 567 y 519  $\text{cm}^{-1}$  son características de la estructura BEA [32]. La banda a 567  $\text{cm}^{-1}$  es asociada a la vibración de los anillos de cinco miembros y la banda a 519  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a dobles anillos de 4 miembros. Las bandas a 1075, 1225 y 457  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a la vibración de los enlaces Si-O-Si. El pico a 3630  $\text{cm}^{-1}$  presente en la muestra Al-Beta está asociado a  $\text{OH}$  unidos

a átomos de Al en la red. Este tipo de grupos hidroxilos son sitios ácidos Brønsted relativamente fuertes.



**Figura 2.4** Difractograma de rayos x de la zeolita beta comercial (H-Beta, Si/Al=25) y zeolita beta sintetizada por tratamiento hidrotérmico 216 hr (Al-Beta, Si/Al=20)



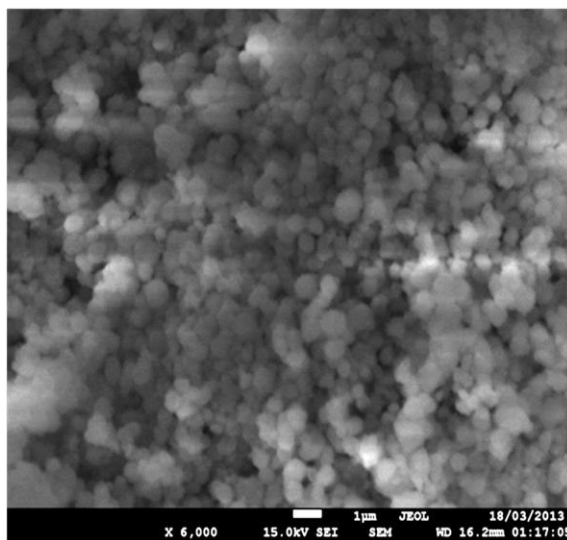
**Figura 2.4** FTIR de la zeolita beta comercial (H-Beta) y zeolita beta sintetizada (Al-Beta)

La banda presente en  $3436\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a  $\text{OH}^-$  correspondientes a silanoles internos que interaccionan con la estructura o con otros silanoles por enlace de puente de hidrogeno. Esta región presenta bandas anchas debido además a la cantidad de agua absorbida, dado que los espectros fueron tomados sin tratamiento previo de las muestras. El análisis de los diferentes tipos de  $\text{OH}^-$  y su relación con la acidez conlleva otro tipo de estudios, como la adsorción de moléculas prueba, sin embargo quedo fuera del objetivo de estudio de este material en particular.

La composición química de la muestra fue obtenida por EDS (26.1 % Si, 3.8 % de Al, 1.2 % de Na y 0.6 % de K) y la relación Si/Al calculada a partir de estos datos fue de 13, mientras que el material fue formulado a una relación Si/Al=20. La muestra presenta una alta concentración de iones alcalinos derivados del método de síntesis. La pérdida en la intensidad de la señal de difracción a  $7.7^\circ$  puede deberse a la presencia de estos metales, los cuales se encuentran estabilizando el desbalance de cargas en los sitios de la estructura beta. Esta señal de difracción se asocia a la formación de anillos dobles de cuatro miembros, correspondiente a la banda a  $519\text{ cm}^{-1}$  del espectro de FTIR mostrado en la fig. 2.5.

La variación entre la relación Si/Al del gel de síntesis y aquella determinada por microanálisis EDS, puede deberse al tipo de técnica utilizada (puntual). Además de los elementos mencionados se encontró una concentración carbono de alrededor del 10% en peso. El carbono en la muestra puede deberse a depósitos de coque derivados del método de calcinación para la remoción del agente director de estructura.

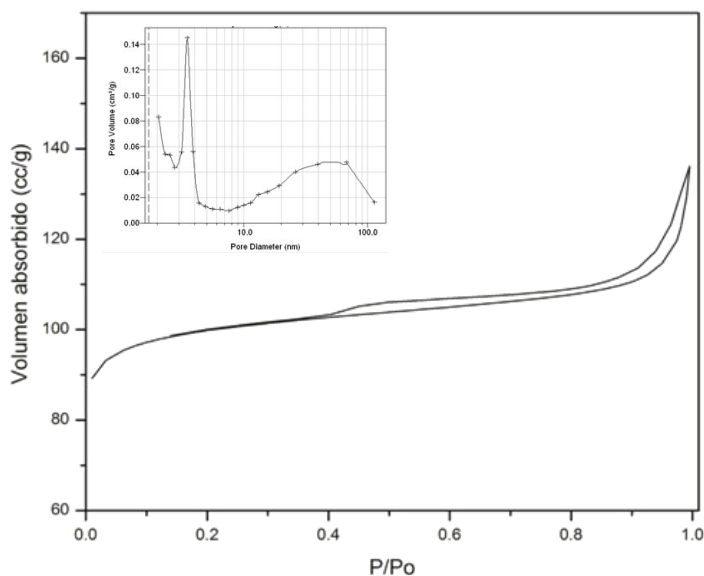
La fig. 2.6 muestra la microfografía tomada con el microscopio electrónico de barrido de la muestra Al-Beta. Se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de alrededor de  $0.5\ \mu\text{m}$ . Una morfología relativamente esférica con algunas deformaciones es observada.



**Figura 2.6** Microfotografía SEM de la zeolita beta sintetizada (Al-Beta)

Las propiedades texturales determinadas por la ecuación BET y el método t para la muestra Al-Beta, de acuerdo al análisis de fisisorción de  $N_2$ , son una área de  $320 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de microporo de  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Comparado con reportes previos, se obtuvo una muestra con área relativamente baja pues Hakan, et al [33] obtienen áreas de  $488 \text{ m}^2/\text{g}$  para el mismo material.

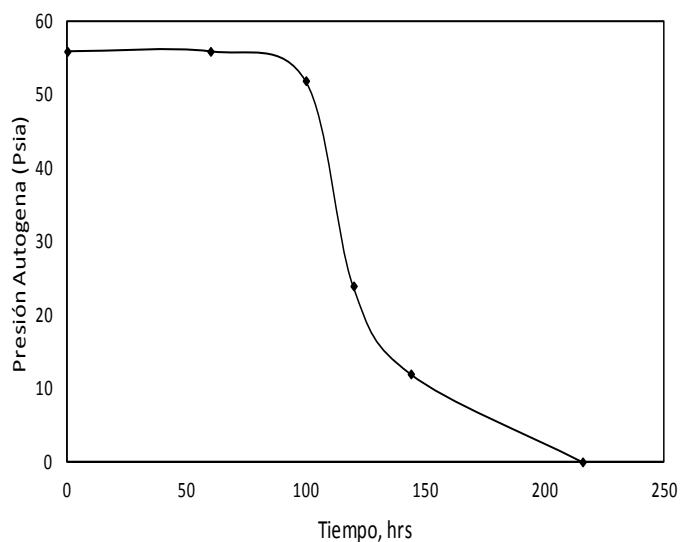
En la fig. 2.7 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de microporo de acuerdo al método BJH [34]. La isoterma corresponde al Tipo I de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, presentando un pequeño lazo de histéresis tipo H4, lo que indica la existencia de microporosidad.



**Figura 2.7** Isoterma de adsorción para la muestra Al-Beta. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BHJ.

Un hecho interesante que se observó durante el método de síntesis fue el cambio de presión autógena durante el periodo de cristalización. La fig. 2.8 muestra el perfil de presión durante la síntesis hidrotérmica de Al-Beta.

De acuerdo con la fig. 2.8, la presión permanece constante durante las primeras 100 hrs de cristalización, y a partir de ese momento empieza a decrecer hasta llegar a 0 una vez transcurridas 216 hrs. En este punto se detuvo la reacción de cristalización. Hakan, et al [33] reportan un periodo de cristalización de 288 hrs para obtener una muestra altamente cristalina. Sin embargo, el reactor utilizado por estos autores no permite monitorear la presión durante el proceso hidrotérmico. En este trabajo se logró obtener zeolita Al-Beta altamente cristalina en un periodo de tiempo considerablemente menor (72 hrs menos), al seguir el proceso de cristalización monitoreando la presión autógena.



**Figura 2.8** Perfil de presión generada durante el periodo de cristalización de Al-Beta a 150°C

La zeolita Al-Beta se sintetizó como la primera aproximación para el desarrollo de metodologías de síntesis en el laboratorio mediante procesamiento hidrotérmico. Sin embargo, los tiempos de síntesis son demasiado largos (216 hrs) comparadas con otras metodologías, como la síntesis asistida por microondas o la síntesis asistida por vapor. Por lo que el desarrollo y optimización de metodologías hidrotérmicas siguiendo este enfoque, quedó fuera del objetivo de esta investigación.

### 2.2.2 Síntesis y caracterización de zeotipos Beta modificados con Sn e Y.

La síntesis de zeolita beta sustituida con estaño en ausencia de aluminio genera un material con aplicaciones catalíticas bastante interesantes. Generalmente, la introducción de otros metales diferentes al aluminio en la red cristalina está asociada a un incremento en el tiempo de cristalización. En el caso del estaño, el proceso es más endotérmico, por lo que se han reportado tiempos de cristalización por tratamiento hidrotérmico de 17 a 25 días [35]. Algunas aproximaciones han introducido el uso de ácido fluorhídrico que actúa como agente mineralizante, reduciendo los tiempos de cristalización. De cualquier manera, los tiempos de síntesis siguen siendo mayores a 15 días.

Por otro lado, la idea de sustituir itrio en la estructura Beta, se fundamenta debido a que este elemento ha presentado resultados interesantes en catálisis. Además, el itrio presenta un tamaño atómico y un estado de coordinación similares al aluminio por lo que la sustitución isomórfica dentro de la estructura Beta es en principio factible. Como catalizador, el itrio presenta un carácter básico y un catalizador de carácter ácido-básico podría presentar resultados interesantes en



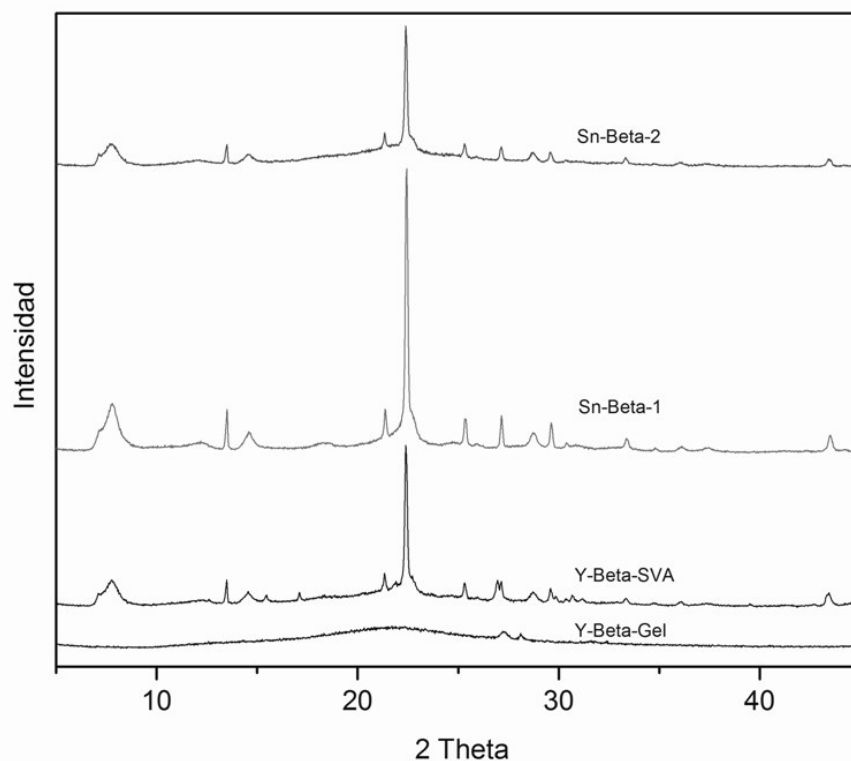
cuanto a la selectividad a ciertos productos de interés, en la reacción de transformación de celulosa microcristalina, por ejemplo.

Al mejor del conocimiento del autor, no existen reportes en la literatura sobre la síntesis directa de zeolita Beta con itrio. Si bien existen un par de patentes [36-37] que presentan la incorporación de itrio a la zeolita Beta, estos trabajos se enfocan en un proceso de intercambio iónico.

En este trabajo se exploró la síntesis reportada por Z. Kang et al [31], debido a los periodos extremadamente cortos de cristalización comparado con los periodos convencionales por tratamiento hidrotérmico.

En la fig. 2.9 se muestran los difractogramas de rayos x de los materiales sintetizados, siguiendo la metodología correspondiente a la síntesis asistida por vapor de agua reportada por Z. Kang et al [31]. Los zeotipos Sn-Beta-1 e Y-Beta fueron sintetizados a 160°C por un periodo de 6 hrs, mientras que la muestra Sn-Beta-2 se sintetizó a 180°C usando el mismo periodo de tiempo. Para el caso de la muestra Sn-Beta-2, se observaron oscilaciones de temperatura de hasta 50°C.

Mediante el análisis del difractograma de la fig. 2.9 para Y-Beta antes y después del periodo de cristalización, resulta evidente que el método de vapor asistido convierte todo el material amorfo del gel de síntesis a material cristalino con estructura Beta en tan solo 6 hrs.



**Figura 2.9** Difractogramas de rayos x de los zeotipos Sn-Beta1 y Sn-Beta-2 sintetizados por el método asistido por vapor. Tiempo de cristalización 6hrs.

Y-Beta no presenta señales diferentes a la estructura Beta, (H-Beta, fig. 2.3, estándar comercial), por lo que se logró obtener una muestra pura de la estructura microporosa. En el caso de los zeotipos modificados con estaño, Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2, ambas muestras presentan patrones de difracción correspondientes a la estructura BEA. El zeotipo Sn-Beta-1 presenta un patrón de difracción más intenso, por lo que la temperatura de síntesis es un factor importante a controlar.

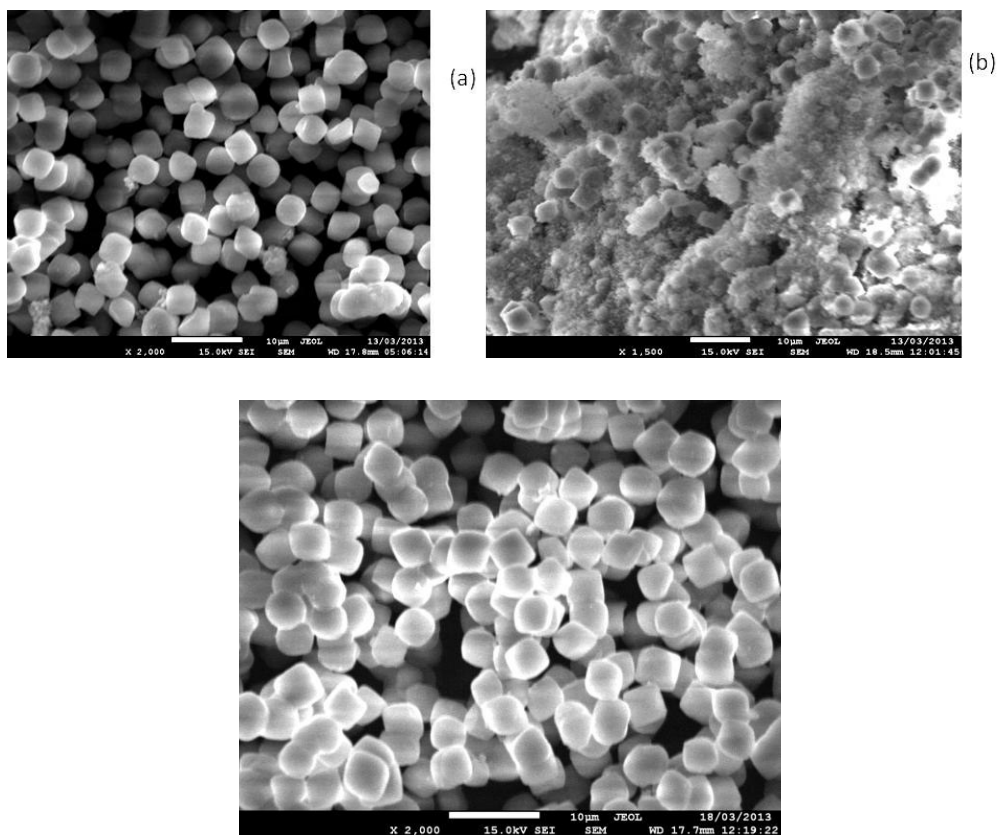
En la tabla 2.1 se muestran los resultados de la composición obtenidos por microanálisis EDS para ambas muestras. Se obtuvo una muy baja concentración de estaño incorporado a la estructura Beta de acuerdo a las relaciones Si/Sn calculadas a partir de los resultados del microanálisis. Además de las concentraciones mostradas en la tabla 2.1, se detectaron otros elementos en las muestras: aluminio en concentraciones de 0.24 y 1% en peso para Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2 respectivamente. De acuerdo al método de síntesis de estos catalizadores, no se utilizó aluminio como precursor del gel y la presencia de este metal en los resultados del microanálisis, puede deberse a impurezas o contaminación al momento del estudio EDS. Concentraciones de carbono del 5 y 12 % fueron detectadas para las mismas muestras. Estas concentraciones de carbono pueden ser debidas al método de remoción del agente director de estructura o bien, a contaminantes asociados en la determinación de microanálisis, ya que las muestras, incluso las comerciales H-Beta, presentan una alta concentración de carbono. Un análisis más exacto, como ICP o absorción atómica debe realizarse para determinar la composición química.

**Tabla 2.1** Composición de zeotipos Sn-Beta obtenida por microanálisis EDS

%Peso	Si (w/w)	M(w/w)	Si/M	
			A	B
Sn-Beta-1	37.7	0.1	125	5330
Sn-Beta-2	43.6	0.2	125	962
Y-Beta	29.8	0.4	125	514

<sup>A</sup> relación molar Si/M en el gel de síntesis; <sup>B</sup> calculada a partir del microanálisis

En la fig. 2.10 se muestran las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido. Para la muestra Sn-Beta-1 se observan partículas con forma definida y una distribución estrecha con tamaño de partícula promedio de 5  $\mu\text{m}$ . En el caso del material Sn-Beta-2 se puede observar la formación de algunas partículas definidas en una matriz de material amorfo. Este hecho corresponde a lo observado de igual manera en la fig. 2.9, pues las intensidades de los picos de difracción disminuyeron para la muestra Sn-Beta-2. Para el zeotipo Y-Beta se obtuvieron partículas con una forma bien definida tipo cubica a esférica y un tamaño uniforme promedio de 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.10** Micrografía SEM de: (a) Sn-Beta-1, (b) Sn-Beta-2 y (c) Y-Beta.

Los espectros de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR para ambas muestras se presentan en la fig. 2.11. Tres señales bien definidas pueden observarse para ambas muestras a -113, -114.5 y -117 ppm. Las bandas de resonancia correspondientes a -112, -113 y -114.5 ppm pueden asociarse a átomos de silicio tetracoordinados  $\text{Q}^4 = \text{Si}(\text{OSi})_4$  presentes en los anillos de 4 y 5 miembros de la estructura Beta. La banda de resonancia a -117 ppm no está completamente asociada a grupos  $\text{Q}^4$ . Es posible que la introducción del estaño dentro de la estructura Beta cause un desplazamiento de los grupos  $\text{Q}^4$  al modificarse por grupos  $\text{Si}(\text{OSi})\text{Sn}$ . Sin embargo, no existe evidencia contundente ni reportes en la literatura que asocien este desplazamiento o incluso que este átomo de silicio pueda presentar esta coordinación. Otra vez los resultados demuestran que la muestra Sn-Beta-2 es una combinación de material amorfo y estructura cristalina, pues las intensidades de las bandas de resonancia pueden asociarse a la concentración de grupos estructurales. De cualquier forma, debido a los tiempos de relajación que presenta el átomo de silicio en el análisis de RMN, los estudios cuantitativos no siempre reflejan usando estos resultados deben tomarse con precaución.

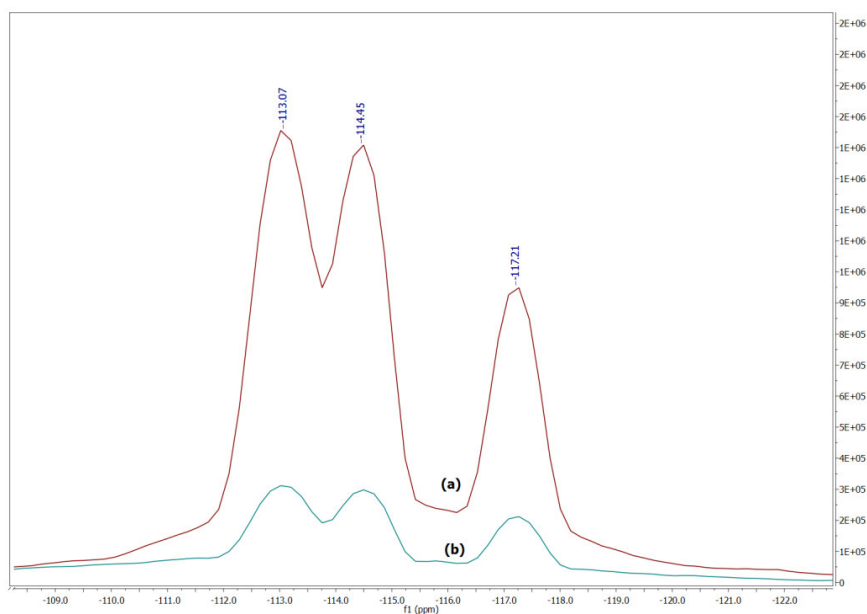
Para poder obtener la distribución de los valores individuales de cada entorno del núcleo de silicio, esto es, la distribución de valores Q, fue necesario realizar la deconvolución de los espectros obtenidos, debido a que no se identificaron en ninguna de las señales los picos correspondientes a

cada entorno. La tabla 2.2 resume la distribución de los valores de  $Q^4$  (un átomo de silicio unido a un siloxano,  $Si(OSi)_4$ ) en el rango de -110 a -120 ppm. Los materiales sintetizados bajo este esquema no presentaron grupos  $Q^3$  (grupos silanoles aislados,  $Si(OSi)_3(OH)$ ),  $Q^2$  (grupos silanoles germinales  $Si(OSi)_2(OH)_2$ ) o  $Q^1$  (que representa un átomo de silicio terminal). La deconvolución fue hecha considerando una distribución Gaussiana-Lorentziana, con una relación de distribución de 0.7, seleccionada para ajustar mejor el espectro típico de resonancia magnética nuclear de sólidos.

**Tabla 2.2** Distribución de los valores Q. Entorno de las especies de Si en los materiales Sn-Beta.

Especie		Desplazamiento Químico, ppm	Sn-Beta-1	Sn-Beta-2
$Si(OSi)_4$	$Q_{41}$	-117.0	21.2	23.7
	$Q_{42}$	-114.4	26.6	20.9
	$Q_{43}$	-113.6	12.7	6.8
	$Q_{44}$	-112.8	39.5	48.5

Otro hecho interesante sobre los espectros mostrados en la fig. 2.11, es que las señales de resonancia no están superpuestas como en el caso de la síntesis con aluminio en medio alcalino. Esto sugiere que los materiales obtenidos por el método de síntesis asistida por vapor en medio fluorado, son materiales muy ordenados, con un carácter más hidrófobo y pocos o casi nulos defectos superficiales.



**Figura 2.11** Espectros  $^{29}Si$  MAS NMR de los zeolitos sintetizados por SVA: (a) Sn-Beta-1, (b) Sn-Beta-2

Una prueba contundente de que el estaño ha sido sustituido isomórficamente dentro de la estructura Beta, es mediante el análisis del núcleo  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR [30]. En este trabajo se realizó el análisis  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR para la muestra Sn-Beta-2. En la fig. 2.12 se muestran los resultados obtenidos. Ninguna señal asociada al núcleo de estaño puede observarse. Este hecho no es decisivo para afirmar que no se logró la sustitución isomórfica del estaño en la matriz zeolítica. El núcleo  $^{119}\text{Sn}$  que puede ser analizado por RMN presenta una abundancia natural del 8% y la sensibilidad del equipo para la detección de este núcleo es baja por lo que a concentraciones del 1% no es posible obtener ninguna señal. Algunas aproximaciones reportadas en la literatura utilizan un precursor de estaño enriquecido isotópicamente con  $^{119}\text{Sn}$  para la síntesis hidrotérmica, lo cual permite la detección del núcleo a tiempos razonables de análisis [30]. La muestra Sn-Beta-2 fue incluso analizada por 72 hrs, a pesar de ser costoso, y no se obtuvieron resultados satisfactorios. Otra aproximación podría ser incrementar el contenido de estaño dentro de la red en al menos el 10%. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que la zeolita beta puede soportar relaciones máximas de Si/Sn cercanas a 80 [31, 35]. Esto representa alrededor de 3% en peso, por lo que no es posible obtener una muestra con el 10% de estaño sustituido isomórficamente, pues la estructura colapsaría.

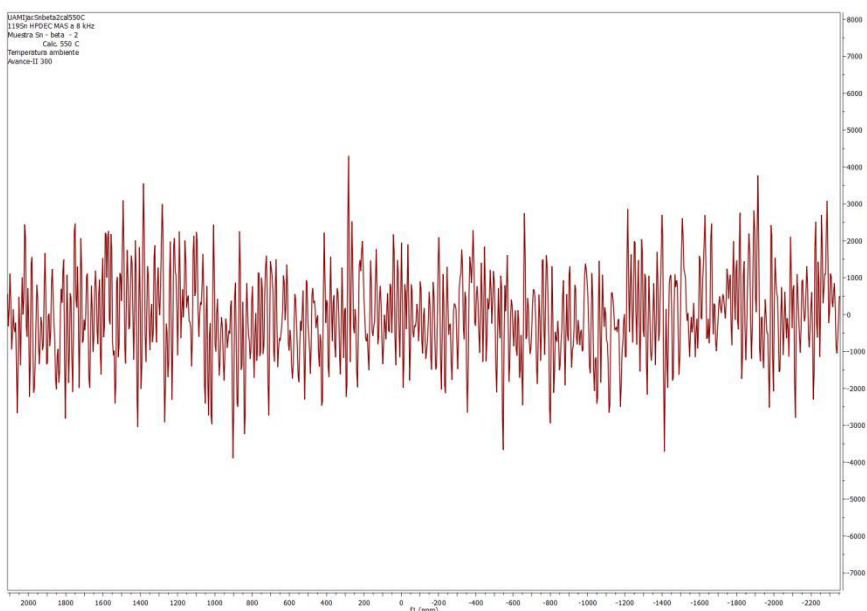


Figura 2.12 Espectros  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR para la muestra Sn-Beta-2.

Para comprobar que el itrio se logró sustituir isomórficamente en la estructura Beta, un análisis de  $^{89}\text{Y}$  MAS NMR puede llevarse a cabo; sin embargo, a pesar de tener una abundancia natural del 100%, la sensibilidad relativa es tan solo de  $1.18 \cdot 10^{-4}$ , lo que hace un núcleo muy difícil de analizar mediante NMR y más aun, considerando la concentración que se tiene en la muestra sintetizada, no es factible comprobar la sustitución del núcleo en la estructura microporosa.

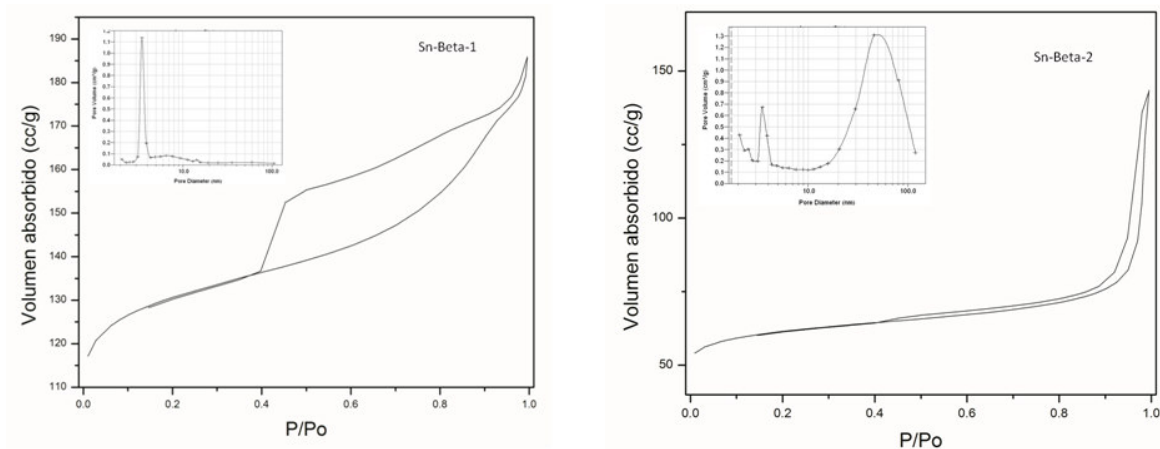
Las propiedades texturales determinadas por la ecuación BET y el método t para la muestra Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2 se resumen en la tabla 2.3. Se obtuvieron áreas que entran dentro del rango reportado para la zeolita Beta y para partículas cristalinas de tamaño micrométrico.

**Tabla 2.3** Propiedades texturales de zeotipo Sn-Beta sintetizados por SVA

Zeotipo	BET (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	ESA (m <sup>2</sup> /g) <sup>2</sup>	V <sub>microporo</sub> (cc/g)	D <sub>microporo</sub> (nm) <sup>3</sup>
Sn-Beta-1	421	88	0.2	2.59
Sn-Beta-2	199	50	0.1	3.86

<sup>1</sup>Determinada con la ecuación BET; <sup>2</sup>usando el método t, <sup>3</sup>usando el método BJH

En la fig. 2.13 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de microporo de acuerdo al método BJH. Las isothermas corresponden al Tipo I de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, presentando un pequeño lazo de histéresis tipo H4, lo que indica la existencia de microporosidad. En el caso de la muestra Sn-Beta-1 se puede observar una distribución estrecha del tamaño de poro. Esto se puede relacionar con la geometría y la distribución del tamaño de partícula mostrado en la fig. 2.6. En el caso de la muestra Sn-Beta-2, la distribución del tamaño de poro presenta dos regiones: una asociada directamente al microporo entre 3 y 4 nanómetros y la segunda asociada al espacio interparticulado, ocasionado por una amplia distribución del tamaño de partícula y la presencia de material amorfo como se muestra en las micrografías SEM de la fig. 2.6.



**Figura 2.13** Isotherma de adsorción para Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BJH.

## 2.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados se describen en el apéndice I, la metodología de síntesis de zeolita beta (Al-Beta) por tratamiento hidrotérmico y zeotipos Sn-, Y-Beta mediante la síntesis hidrotérmica de conversión asistida por vapor (HT-SAC) se muestra a continuación. Los materiales fueron caracterizados mediante XRD, FTIR, EDS-SEM, <sup>29</sup>Si HPDEC MAS NMR y fisisorción de nitrógeno. Las técnicas de caracterización son descritas detalladamente en el apéndice II.

### 2.3.1 Síntesis de Al-Beta

Zeolita beta con una relación Si/Al=20 fue sintetizada mediante tratamiento hidrotérmico en medio básico siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [33], el cual se describe brevemente a continuación (en la fig. 2.14 se muestra el diagrama de bloques de la síntesis): Se preparó una solución A disolviendo 0.919 gr de aluminato de sodio y 0.262 gr de NaOH en 8.243 gr de agua desionizada mediante agitación magnética a 70°C por 20 min. La solución A se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron lentamente 18.36 gr de TEOAH bajo vigorosa agitación. La solución resultante se agitó por 2 hrs. Una solución B se preparó mezclando bajo agitación magnética 14.102 gr de silica coloidal (Ludox al 40%) con 8.511 gr de agua desionizada. A esta solución se le añadió la solución A gota a gota bajo agitación simultánea de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner Branson 1510) y agitación mecánica (500 RPM) por 60 min. La composición final del gel resultante, formulado para obtener 5 gr de Al-Beta como producto final, fue:



La mezcla resultante se cargó en un reactor Parr de alta presión con interior recubierto de Teflón y se calentó a 150°C por 216 hrs bajo condiciones estáticas de agitación y presión autógena.

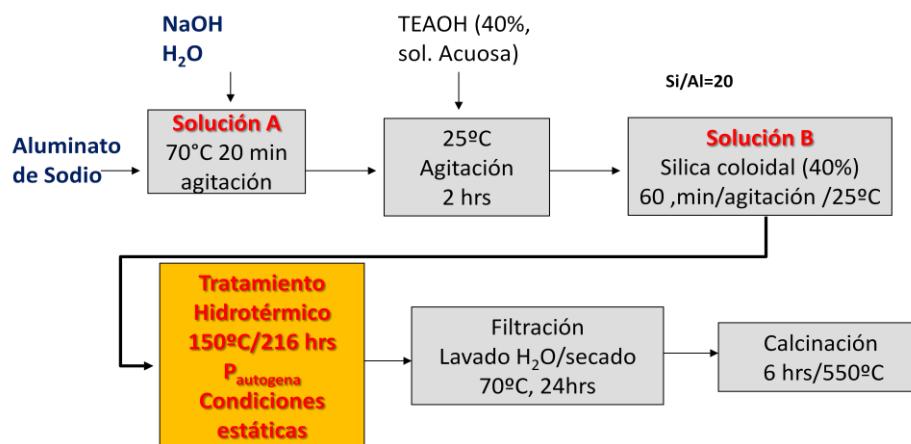
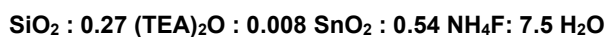


Figura 2.14 Diagrama de bloques de la síntesis hidrotérmica de Al-Beta en medio básico.

Al término del tiempo de cristalización, se obtuvo un producto sólido blanco, el cual se lavó al menos 3 veces redispersando el sólido en agua desionizada y se separó por centrifugación a 3500 rpm. El producto centrifugado se secó a 70°C por 12 hrs, y posteriormente se calcinó para eliminar el agente director de estructura usando una rampa de calentamiento de 1°C/min, en atmósfera estática de aire a 550°C por 5 hrs.

### 2.3.2 Síntesis de zeotipos Sn-Beta e Y-Beta.

El zeotipo Sn-Beta con una relación Si/Sn = 125 fue sintetizado en medio fluorado, usando una metodología de conversión asistida por vapor (SAC) descrita en la bibliografía [31]. Una solución A fue preparada a partir de 10 gr de una solución acuosa de sílice coloidal (Ludox 40%), usada como fuente de silicio, y 3.24 gr de TEOAH agregados lentamente (solución acuosa al 40%), bajo agitación magnética. La solución precursora de estaño, solución B, fue preparada disolviendo 0.015 gr de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 5 gr de TEOAH (solución acuosa al 40%) bajo agitación vigorosa. La solución B fue añadida gota a gota a la solución A manteniendo las condiciones de agitación y posteriormente a esta solución fueron añadidos 1.356 gr de NH<sub>4</sub>F en 5 gr de TEOAH (solución acuosa al 40%) disueltos previamente en un contenedor de plástico. El gel resultante, formulado para obtener 5 gr de Sn-Beta, fue agitado por 30 min y después irradiado 6 hrs a 50°C en un baño de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner Branson 1510), para obtener un gel de muy alta viscosidad. La composición final fue de:



En el caso de la introducción del itrio a la estructura beta, el zeotipo Y-Beta fue preparado siguiendo el mismo procedimiento descrito para Sn-Beta, pero utilizando Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O como sal precursora de itrio. El gel de síntesis fue formulado para obtener 5 gr de Y-Beta con un 2% en peso de itrio en el material final y una relación Si/Y = 125. La composición final del gel fue:

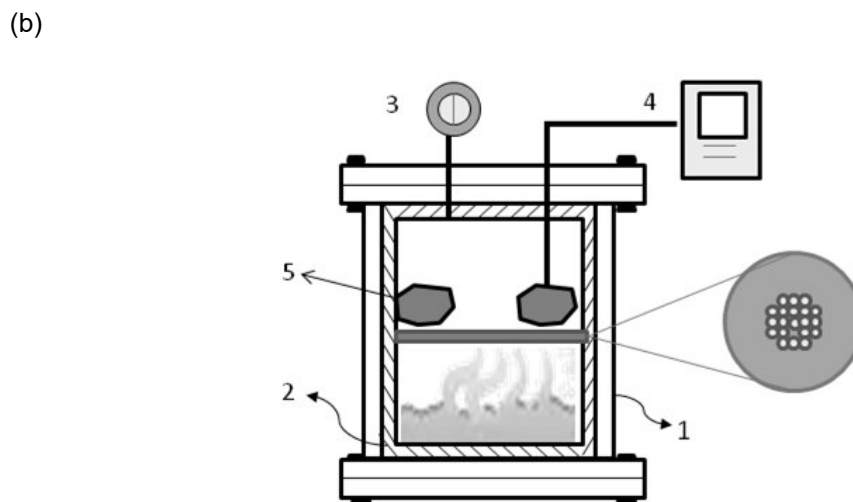
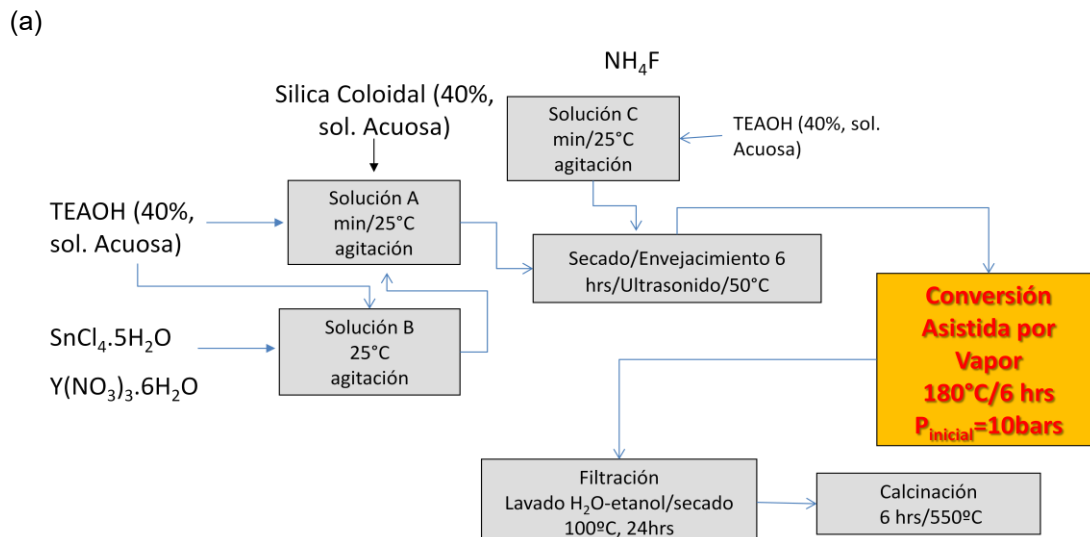


El proceso de cristalización fue llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable de alta presión con interior recubierto de Teflón, y especialmente diseñado para llevar a cabo el proceso de conversión asistida por vapor. Un diagrama de bloques del método de síntesis y un esquema del reactor utilizado se muestra en la fig. 2.15 (a) y (b) respectivamente.

Para llevar a cabo la cristalización del gel de síntesis, se carga al reactor 3 ml de agua desionizada en el fondo del recipiente de teflón. El gel de síntesis fue colocado sobre las paredes de la tapa interna media del recipiente de teflón. El termopar de temperatura fue colocado en una posición adecuada para hacer contacto con el gel de síntesis. El calentamiento del reactor fue controlado mediante resistencias eléctricas usando un controlador PID, previamente sintonizado a la temperatura de 180°C. Una vez montado el sistema, se calienta el gel de síntesis por 6 hrs a 180°C y presión autógena. Al término del tiempo de cristalización, el reactor fue colocado en un baño de agua fría para detener la reacción. El producto obtenido se lavó al menos 3 veces redispersando el sólido en agua desionizada, y se separó por centrifugación a 3500 rpm. El



producto centrifugado se secó a 70°C por 12 hrs, y se calcinó para eliminar el agente director de estructura usando una rampa de calentamiento de 1°C/min, en atmosfera estática de aire a 550°C por 5 hrs.



**Figura 2.15** Síntesis de Sn-Beta e Y- Beta. (a) Diagrama de bloques de la síntesis asistida por vapor y, (b) diagrama esquemático del reactor para la síntesis asistida por vapor: (1) Recipiente de acero inoxidable, (2) recipiente interno de Teflón, (3) sensor de presión, (4) Controlador de temperatura, (5) gel de síntesis.

## 2.4 CONCLUSIONES

Se han obtenido una serie de materiales con una estructura ordenada tipo Beta a base de silicio, aluminio, estaño e itrio mediante metodologías de síntesis hidrotérmicas (Al-Beta) y mediante la

síntesis asistida por vapor (HT-SAC). Gracias un acondicionamiento al reactor de síntesis hidrotérmica, se logró obtener los zeotipos Sn-Beta e Y-Beta altamente cristalinos en un tiempo de cristalización relativamente corto con la incorporación directa de estaño o de itrio en la estructura beta. Sin embargo, a pesar de que los análisis de EDS muestran una pequeña concentración del metal en el material final, no fue posible observar bandas de resonancia del núcleo  $^{119}\text{Sn}$  y comprobar la sustitución isomórfica en la matriz cristalina.

Los materiales obtenidos mediante la técnica de síntesis HT-SAC muestran una morfología bien definida, alta cristalinidad y una estructura ordenada en tiempos de procesamiento hidrotérmico cortos (6 hrs) comparados con los métodos convencionales mediante síntesis hidrotérmica (9 días). El  $\text{NH}_4\text{F}$  y el vapor de agua actúan como agentes mineralizantes, lo cual promueve la rápida cristalización. Esta metodología permite obtener partículas micrométricas con tamaños de 2 a 5 micrómetros.

Los materiales obtenidos muestran solamente una distribución de grupos  $\text{Q}^4$ , lo que indica que se obtuvieron materiales sin defectos superficiales debido a la ausencia de grupos silanoles y otros defectos estructurales asociados a una distribución de grupos  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^1$  de los análisis de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.

El análisis de las propiedades texturales demostró que estos materiales tienen las características adecuadas para ser usados como soportes o catalizadores heterogéneos.

## Bibliografía

- 1 D.W. Breck. Zeolita Molecular Sieves. New York: Wiley, 1974.
- 2 P. Cubillas and M. W. Anderson, In Zeolitas and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications, Ed. J. Cejka, A. Corma and S. Zones, Wiley-VCH, 2010, ISBN: 978-3-527-32514-6.
- 3 H.V. Bekkum , E.M. Flanigen. J.C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- 4 L. Tosheva and V. P. Valtchev, Chem. Mater., 2005, **17**, 2494.
- 5 A. Corma, Journal of Catalysis, 2003, **216**, 298.
- 6 R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, US Pat. 3 308 069, 1967.
- 7 J.M. Newsam, M.M. Treacy, W.T. Koestler, CB de Gruyter, C.B., Proc.R.Soc.London A, 1998, **420**,375.
- 8 J. Peres-Pariente, J. A. Martens, P. A. Jacobs, Applied Catalysis,1987, **31**, 35.
- 9 O. Bergada, E. Boix, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J. E. Sueiras, Applied Catalysis A: General, 2009, **368**, 163.
- 10 S. Valencia, M.A. Cambor, A. Corma, J. Perez-Pariente, Pat. Española 2 124 142, 1999.
- 11 K.v.v. Krishna-Mohan, N. Narender, S.J. Kulkarni, Green Chem., 2006, **8**, 368.
- 12 B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Chem. Rev. 2004, **104**, 3893.
- 13 B. Modhera, M.Chakraborty, P.A. Parikh, R.V.Jasra, Cryst. Res. Technol, 2009, **44**, 379.
- 14 M.A. Cambor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, S. Valencia, Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, **105**, 341.
- 15 M.L. Kantam, B.P.C. Rao, B.M. Choudary, K.K. Rao, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, T. Sasaki, J. Mol. Catal. A-Chemical, 2006, **252**, 76.

- 16 S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Kuoizinger, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **90**, 237.
- 17 L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, and J. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006, **94**, 227.
- 18 M. Chakraborty, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *Cryst. Res. Technol.*, 2009, **44**, 379.
- 19 K.K. Rao, B.P.C. Rao, B.M. Choudary, L.K. Mannepilli, V.R. Kondapuram, *US Pat.* 6 827 924 B2, 2004.
- 20 D.S. Kim, J. Chang, J. Hwang, J.S. Park, J.M. Kim, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **68**, 77.
- 21 W. Xu, J. Dong, J. Li, F. Li, J. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, 755
- 22 M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R.H. Rao Prasad, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.*, 1999, **9**, 77.
- 23 M. Matsuka, T. Osaki, M. Ogura, E. Kikuchi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **56**, 1.
- 24 P. J. Kunkeler, B.J. Zuurdeeg, J.C. van der Waal, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsber and H. van Bekkum, *J. Catal.*, 1998, **180**, 234.
- 25 M.T. Olguín-Gutiérrez, *Zeolitas, características y propiedades*. Online pub
- 26 G. H. Kuehl, H. K. C. Timken, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, **35**, 521.
- 27 M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. F. Alvarez, J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, **8**, 1661.
- 28 A.Corma, M.E. Domine, L. Nemeth, S. Valencia, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 3194.
- 29 S. Shetty, S. Pal, D. G. Kanhere, A. Goursot, *Chemistry*, 2005, **12**, 518.
- 30 M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen and L. Nemeth, *Chem.-Eur. J.*, 2002, **8**, 4708.
- 31 Z. Kang, X. Zhang., H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung, *Chemical Engineering Journal*, 2013.
- 32 H. G. Karge, in *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, ed H. Robson, Elsevier, 2001
- 33 N. Hakan Tamer, MSC Thesis, Middle East Technical University, 2006.
- 34 . P. Barret, L. S. Joyner, P. P. Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373.
- 35 S. Valencia, A. Corma, *US Pat.* 5 968 473, 1999.
- 36 C. F. Lochow and D. B. Kovacs, *US Pat.* 4 664 780, 1987.
- 37 G. K. Chitnis and J. A. Kowalski, *US Pat.* 5 908 548, 1999.

## CAPITULO 3

### **Síntesis hidrotérmica de materiales mesoporosos MCM-41 modificados con estaño e itrio (Sn-MCM-41 e Y-MCM-41), mediante tratamiento hidrotérmico convencional (HT) y remoción de surfactante mediante un método novedoso a baja temperatura**

---

---

#### **3.1 INTRODUCCIÓN**

##### **3.1.1 Materiales Mesoporosos MCM-41**

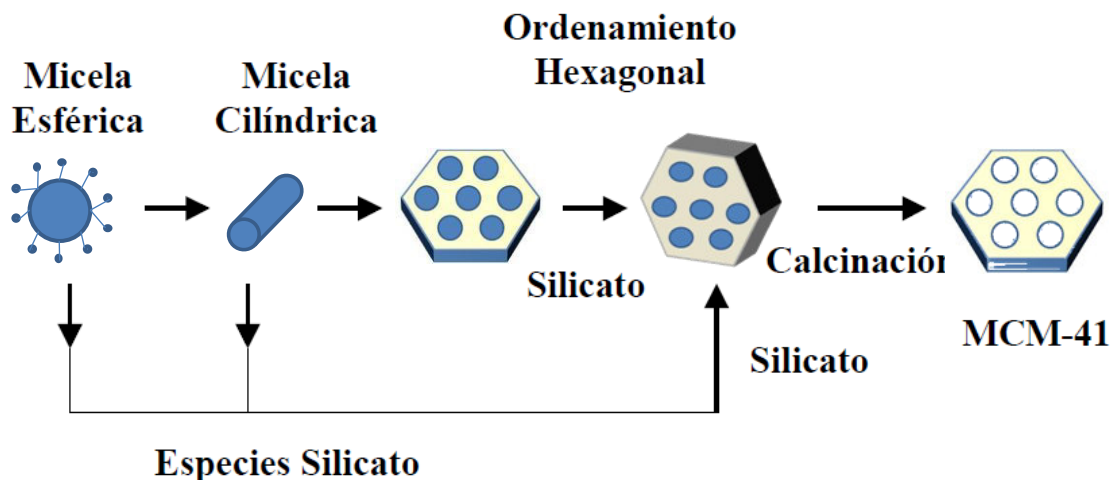
Aunque las zeolitas presentan excelentes resultados en actividad y selectividad catalítica para una serie de reacciones, sobre todo en petroquímica y refinación, el diámetro de sus canales y cavidades obstruye la difusión de ciertos reactivos más voluminosos, como en el caso de sustratos orgánicos. En este sentido, la disminución del tamaño de cristal en las estructuras zeolíticas (nanozeolitas) ofrece, además del aumento del área superficial externa, sitios activos con mayor accesibilidad a reactivos de mayor tamaño. Sin embargo, las zeolitas nanométricas presentan el problema de una difícil separación del lecho de reacción como la mayoría de los materiales nanométricos contenidos en soluciones coloidales.

Otra alternativa que evita los problemas difusivos en los microporos de las zeolitas ( $d < 2$  nm), y los problemas asociados a las nanopartículas, es mediante el aumento del tamaño de poro, es decir, mediante el uso de materiales mesoporosos (2 a 50 nm) [1].

De manera general se cree que la sílice mesoporosa con estructura ordenada es producto de la invención de investigadores de Mobil Oil Corporation. Sin embargo, la historia de los materiales mesoporosos ordenados empieza con la publicación de la patente americana US *Pat.* 3 556 725 por Chiola et al [2] en 1971, donde se reporta la síntesis de un material a base de silicio de baja densidad obtenido mediante una serie de reacciones de hidrólisis y condensación de un precursor de sílica usando un surfactante catiónico. Después, en 1990 se desarrolló en Japón la mesoestructura conocida como FSM 16 por Inagaki et al [3], un material a base de silicio con una estructura altamente ordenada en forma de "panel". La FSM 16 fue obtenida mediante tratamiento hidrotérmico utilizando un catión alquil amonio. En la misma década de los 90's y de manera casi paralela, Mobil Oil Corporation sintetiza una serie de materiales mesoporosos que fueron denominados M41S [4-5]. Desde entonces se ha desarrollado una serie de nuevos métodos de síntesis y modificación de estos materiales debido a la versatilidad de sus aplicaciones [6].

La estructura MCM-41 presenta un arreglo hexagonal de poros unidimensionales y sin interconexión entre ellos. Uno de los principales atractivos de la MCM-41 es su estrecha distribución del tamaño de poro, el cual además puede ser controlado en el rango de 2 a 10 nm. Esto permite obtener áreas superficiales superiores a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro mayor de  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

La formación de la estructura mesoporosa MCM-41 es al igual que las zeolitas y zeotipos, un proceso asistido por un agente director de estructura, típicamente se utiliza el bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB por sus siglas en ingles) como surfactante. Después del proceso de cristalización, generalmente llevado a condiciones hidrotérmica, el CTAB debe ser retirado de la estructura silícea para generar porosidad. En la fig. 3.1 se esquematiza de manera general la formación de estas estructuras.



**Figura 3.1** Esquema general de la preparación de materiales mesoporosos tipo MCM-41.

### 3.1.2 Métodos de síntesis de mesoestructuras tipo MCM-41 asistida por surfactantes

Atendiendo a la naturaleza de la interacción entre sus grupos polares y la forma hidrolizada de los precursores de silica utilizada, los surfactantes más comúnmente utilizados en la síntesis de estructuras mesoporosas ordenadas se clasifican en: aniónicos (ácidos grasos, laurilsulfato, etc.), catiónicos (alquilamonios, alquilsulfonios, etc.), neutros (alquilaminas, etc.), o no iónicos (como los formados por unidades de óxido de etileno polimerizadas y de polióxido de propileno) [7].

Con una adecuada selección del surfactante (naturaleza química), de las especies inorgánicas (precursores de silice) y las condiciones de síntesis (pH, temperatura, tiempo) es posible controlar las características del material mesoporoso a sintetizar.

Los surfactantes catiónicos son los agentes directores de estructura más eficientes debido a la fuerte interacción iónica entre su grupo catiónico y la carga negativa de los precursores de silica en la síntesis hidrotérmica a condiciones básicas. Esta ruta de síntesis se representa generalmente como  $S^+I^-$  donde  $S^+$  es el surfactante catiónico y  $I^-$  los grupos aniónicos de los precursores [4]. El surfactante más utilizado bajo esta ruta de síntesis es bromuro de Cetil tri-metil amonio (CTABr). La obtención de las estructuras tipo MCM-41 son generalmente llevadas a cabo bajo este esquema de síntesis. Los primeros estudios fueron motivados por la similitud del proceso hidrotérmico para

la obtención de zeolitas microporosas usando sales cuaternarias de amonio. El rango de temperatura se exploró de 100 a 150°C a condiciones de presión autógena [4].

Por otro lado, la utilización de surfactantes neutros (alquil aminas) se ha reportado en la síntesis a condiciones de pH neutro [8]. En este caso, los mecanismos de síntesis involucran la formación de puentes de hidrogeno entre las aminas primarias y las especies inorgánicas neutras. Esta ruta de síntesis puede representarse como  $S^0I^0$ , donde  $S^0$  son los surfactantes no iónicos y  $I^0$  las especies neutras de los precursores de silica. Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo esta ruta de síntesis son de pH ácido fuertes.

La estabilización de la interfase también se puede llevar a cabo vía la formación de los puentes de hidrogeno entre el ácido silícico y los oxígenos de los grupos éter de una cadena de polietilenos en los surfactantes no iónicos. Esta ruta de síntesis puede ser representada como  $S^0H^+XI^+$ , donde  $X^-$  representa un ion cuaternario introducido en el gel de síntesis debido al ácido utilizado. Ejemplos pueden ser el  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  o  $NO_3^-$ . Bajo esta ruta de síntesis, el tamaño de poro puede ser modificado y controlado debido a la gran variedad de surfactantes de diferentes tamaños y composición disponibles. Los poli-óxidos de etileno-co-alquil fenoles o ácidos alquílicos, ester de sorbitan y copolímeros de bloque a base de polietileno son comúnmente utilizados. Esta ruta de síntesis presenta además, la ventaja de obtener materiales mesoporosos a menores tiempos de tratamiento hidrotérmico y menores relaciones molares de surfactante/silice e incluso pueden obtenerse materiales a condiciones de temperatura ambiente [9].

Finalmente, de acuerdo a la naturaleza química de los surfactantes, la ruta de síntesis a condiciones básicas utilizando surfactantes de carácter aniónico también ha sido reportada [10]. Esta metodología puede ser representada como  $S^-N^+I^-$ , donde  $S^-$  representa a los surfactantes aniónicos,  $I^-$  las especies de silica y  $N^+$  los grupos aminos de carácter catiónico. Esta metodología usa generalmente precursores de silicio que incluyan ambos grupos,  $I^-$  y  $N^+$  como organoalcoxisilanos. Debido a la naturaleza de los precursores de silica utilizados, esta ruta de síntesis incrementa los costos de los materiales mesoporosos sintetizados [10].

Una vez obtenida la estructura mesoporosa, el surfactante queda ocluido dentro de los poros y con el objetivo de generar porosidad y por ende materiales con propiedades catalíticas o de absorción es necesario remover el surfactante de la silica mesoporosa. La remoción del agente director de estructura debe ser de manera adecuada y cuidadosa, para evitar la destrucción de la mesoestructura, y se da generalmente por calcinación a alta temperatura [4], aunque existen métodos a baja temperatura que se discutirán más adelante.

La elección del tipo de surfactante está relacionada, además de las propiedades finales de la mesoestructura, con una serie de aspectos que abarcan criterios ambientales, de toxicidad y de costos de la materia prima. Así por ejemplo, se comprobó que la toxicidad y baja degradabilidad de las sales de amonio cuaternarias de ácidos grasos como los surfactantes catiónicos (CTAB) es muy alta con respecto a los surfactantes neutros o aniónicos [11].

La generación de desechos es otro criterio a considerar en la síntesis de materiales mesoporosos a base de sílice usando surfactantes. La consecuente cantidad de CO<sub>2</sub> generado durante el consumo de productos derivados de la petroquímica y la toxicidad están generando líneas de investigación enfocadas a la búsqueda de nuevos materiales surfactantes derivados de fuentes renovables [12].

### **3.1.3 Sustitución Isomórfica de metales en sílice pura estructurada tipo MCM-41.**

A pesar de los valores particularmente atractivos de área superficial alcanzados por materiales mesoporosos a base de sílice, debido a su nula actividad superficial, su aplicación se encuentra limitada. Sin embargo, la modificación estructural incrementa su potencial aplicación en muy diversas áreas debido a que se pueden modificar en su superficie para obtener materiales con propiedades ácidas, básicas o redox.

Al igual que en las zeolitas, la sustitución isomórfica de un heteroátomo ( $M^{4+/3+}$ ) por un núcleo de sílice ( $Si^{4+}$ ), crea un sitio específico con propiedades deseadas. El primer heteroátomo que fue sustituido en la matriz de sílice pura MCM-41 fue el aluminio  $Al^{3+}$  [4]. La introducción de heteroátomos como el aluminio, produce un desorden en la estructura, sin embargo, gracias a la sustitución isomórfica se pueden obtener propiedades ácidas (Brønsted y Lewis) con sitios estructurales similares a los que presentan las zeolitas, pero con un carácter ácido mucho menor [13]. Además del aluminio (Al-MCM-41), se han reportado una serie de materiales M-MCM-41 conteniendo metales de transición (M) incorporados en su estructura para fines catalíticos [14-18].

El Titanio fue isomórficamente incorporado (Ti-MCM-41) por Corma et al [14] mediante síntesis directa usando la sal metálica precursora directamente en el gel de síntesis mediante tratamiento hidrotérmico a 100°C por 48 hrs y presión autógena.

El vanadio fue exitosamente incorporado en la estructura mesoporosa MCM-41 por Neumann et al [15] a temperatura ambiente y presión atmosférica por 24 hrs. A pesar de obtener una sustitución isomórfica, el vanadio presentó migración de las especies metálicas (*leaching*) cuando fue utilizado en reacciones de oxidación de fase líquida. A pesar de lo anterior, su aplicación en reacciones de fase gas usando oxígeno como oxidante no mostraron este problema.

El cerio es otro elemento metálico que ha sido ampliamente estudiado y que se ha logrado sustituir isomórficamente en la matriz de sílice MCM-41 [16] por tratamiento hidrotérmico a 100°C y 48hrs a presión autógena o 80°C y 48 hrs a condiciones de presión atmosférica mediante reflujo de los gases condensables. El material mesoporoso Ce-MCM-41 reportado por Laha et al [16] presentó características interesantes debido a que los defectos ocasionados por las vacancias de oxígenos en su estructura permiten que pueda ceder y tomar oxígenos de manera relativamente sencilla, siendo buen material para ser utilizado como agente oxidante o reductor [17], además de las propiedades ácidas que puedan proporcionarle los grupos silanoles a las superficies de estos materiales.

El estaño es otro de los elementos que una vez introducidos en estructuras ordenadas presenta sitios aislados con características útiles en catálisis. Gaydhankar et al [18] presentan un estudio sistemático de las condiciones de síntesis y factores involucrados en las propiedades finales de Sn-MCM-41. Dependiendo de las relaciones molares: surfactante/SiO<sub>2</sub>, de la SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O/silica, además de los tipos de precursores de los metales (silicio y estaño), el tiempo requerido para obtener una estructura altamente ordenada mediante tratamiento hidrotérmico a 110°C y presión autógena fue investigado en rangos de 48 a 96 hrs. La incorporación de estaño a concentraciones de entre 1 y 3 % requiere tiempos de tratamiento hidrotérmico mayores a los presentados por otros procesos que involucran heteroátomo. Es decir, la sustitución isomórfica del estaño en la matriz de sílice es un proceso más endotérmico, lo que demanda más consumos energéticos y tiempos de cristalización.

Recientemente, el itrio es otro metal perteneciente a los metales de transición, químicamente similar al grupo de los lantánidos y por ello, ocasionalmente considerado dentro del grupo de tierras raras, que ha sido utilizado para modificar las propiedades texturales de materiales ordenados. La introducción del itrio en zeolitas fue reportada utilizando zeolita Y [19-20], para ser usada como catalizador en el craqueo de hidrocarburos. El proceso de modificación propuesto se llevó a cabo mediante intercambio iónico, lo que promueve una modificación mediante estabilidad de cargas de los sitios ácidos (SiO)<sub>3</sub>(OAl)<sup>-</sup> o la deposición de nanopartículas de óxido de itrio sobre los canales y cavidades de las microestructuras. La incorporación de itrio en la mesoestructura MCM-41 fue reportada por Xuegui et al [21] mediante procesamiento hidrotérmico a 100°C y presión autógena por 48 hrs.

A pesar de que mediante síntesis directa es posible modificar las propiedades superficiales de las estructuras MCM-41, no siempre se obtienen las características deseadas en estos materiales, por lo que es necesario recurrir a metodología de tratamiento post-síntesis. La modificación post-síntesis de MCM-41 se logra mediante la incorporación de grupos alquilsilano, los cuales promueven una modificación de las propiedades hidrofílicas/lipofílicas de la superficie silíceas. Adicionalmente, una gran cantidad de grupos funcionales pueden ancharse en los grupos alquilsilanol o silanoles libres [22].

#### **3.1.4 Remoción de surfactante**

Una vez obtenida la mesoestructura por tratamiento hidrotérmico, con el objetivo de generar porosidad y liberar el espacio ocupado por las moléculas de surfactantes contenidas en los mesoporos, es necesaria una etapa de proceso que permita lograr este propósito. El método tradicional de remoción de surfactante es por calcinación. La calcinación es un proceso eficiente que consiste en un incremento de temperatura controlada, donde el material mesoporoso es sometido a calentamiento gradual para alcanzar temperaturas de hasta 600°C. Este proceso involucra la combustión de las moléculas orgánicas del surfactante contenido en los mesoporos. Si el proceso de calcinación es violento y rápido, un incremento en la presión dentro de las estructuras porosas debido a la generación de gases de combustión, provoca cambios



estructurales que aumentan el grado de desorden en el material. Además, este proceso involucra la generación de residuos contaminantes debido a la generación de gases tóxicos y gases de efecto invernadero. Otro hecho muy importante que está involucrado en el proceso de calcinación, es la pérdida total de la molécula de surfactante, la cual representa hasta un 70% de los costos de producción de las estructuras mesoporosas MCM-41 [12]. En este sentido, la búsqueda de nuevas metodologías que permitan reducir la generación de contaminantes y más aun, el reciclado de dichas moléculas con el objetivo de disminuir costos del producto es fundamental en el desarrollo de nuevos materiales.

El proceso de calcinación para la remoción de surfactante no sólo está ligado a los costos y generación de residuos tóxicos del proceso, sino que también afecta de manera considerable las características texturales del material, como la contracción térmica y la deshidroxilación de la superficie de los materiales mesoporosos. El fenómeno conocido como contracción térmica puede ser referido como una reducción en la celda unitaria debido a la deshidroxilación (pérdida de agua) de la superficie y la formación de enlaces siloxanos por el efecto térmico [23].

Con el objetivo de evitar daños estructurales y abatir las ventajas asociadas al proceso de calcinación, diferentes metodologías que implican procesos a baja temperatura se han desarrollado para la remoción del surfactante de los mesoporos de la MCM-41 [24-31].

Los métodos desarrollados a baja temperatura implican la degradación a baja temperatura de la molécula anfifílica [24-27] o la remoción por extracción química usando un solvente polar, como etanol o metanol [24, 28-31]. La degradación de la molécula orgánica se ha reportado mediante tratamiento con  $H_2O_2$  [24], utilizando descargas en barrera dieléctrica [25], degradación usando irradiación de microondas [26] y degradación oxidativa utilizando la química Fenton ( $Fe/H_2O_2$ ) [27].

Entre los métodos de remoción a baja temperatura, se han reportado métodos de extracción de la molécula de surfactante del material sintetizado mediante fluidos supercríticos como el  $CO_2$  [28], usando ácidos como HCl en solventes alcohólicos [24,29], mediante intercambio iónico con sales metálicas y amoniacales [29-30] y la incorporación de radiación de ultrasonido en solvente alcohólico [31].

Los procesos a baja temperatura mencionados previamente presentan ventajas asociadas a la reducción de la contracción térmica producida por la calcinación. Los procesos que permiten la remoción del surfactante sin su degradación abren la posibilidad mediante métodos de separación/recuperación posteriores, de que el surfactante pueda ser reutilizado. Por otro lado, una adecuada selección de los métodos de extracción usando solventes orgánicos debe ser llevada a cabo, debido a que se ha probado que ciertos procedimientos extractivos mediante alcoholes en condiciones muy ácidas pueden conducir a una esterificación indeseada de la superficie [29].

Son varios los factores involucrados en la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41 y que afectan de manera directa en aspectos ambientales y económicos, lo que presenta oportunidades

en el estudio y desarrollo de nuevas y mejoradas aproximaciones para la producción de estos materiales.

Por otro lado, a pesar de las excelentes propiedades catalíticas que se han reportado para ciertas aplicaciones usando el zeotipo Sn-Beta [32], una de sus principales desventajas es que el tamaño de poro limita su uso como catalizador de reactivos más voluminosos, como ciertas moléculas orgánicas. Además, la síntesis hidrotérmica directa de Sn-Beta reportada por Valencia et al [33] consumía alrededor de 17 días para obtener materiales cristalinos con la incorporación directa del estaño en la microestructura. Esta gran cantidad de tiempo y energía suponían la obtención de materiales con un alto costo. En ese sentido se empezaron a explorar otras alternativas para obtener los mismos sitios catalíticos presentes en la estructura Sn-Beta pero en materiales con propiedades mejoradas.

La estructura mesoporosa MCM-41 mejoró en cierta manera algunos problemas de difusión e impedimento estérico presentes en las zeolitas microporosas. Por ello se empezó a explorar la introducción de ciertos metales para modificar el carácter casi neutro de la estructura silícea.

La introducción de estaño en la MCM-41 se ha reportado exitosamente en la literatura como se mencionó previamente [18], y su aplicación en algunas reacciones ha presentado resultados superiores a los obtenidos con Sn-Beta [34]. En el caso del itrio, existen muy pocos reportes de su incorporación en estructuras silíceas.

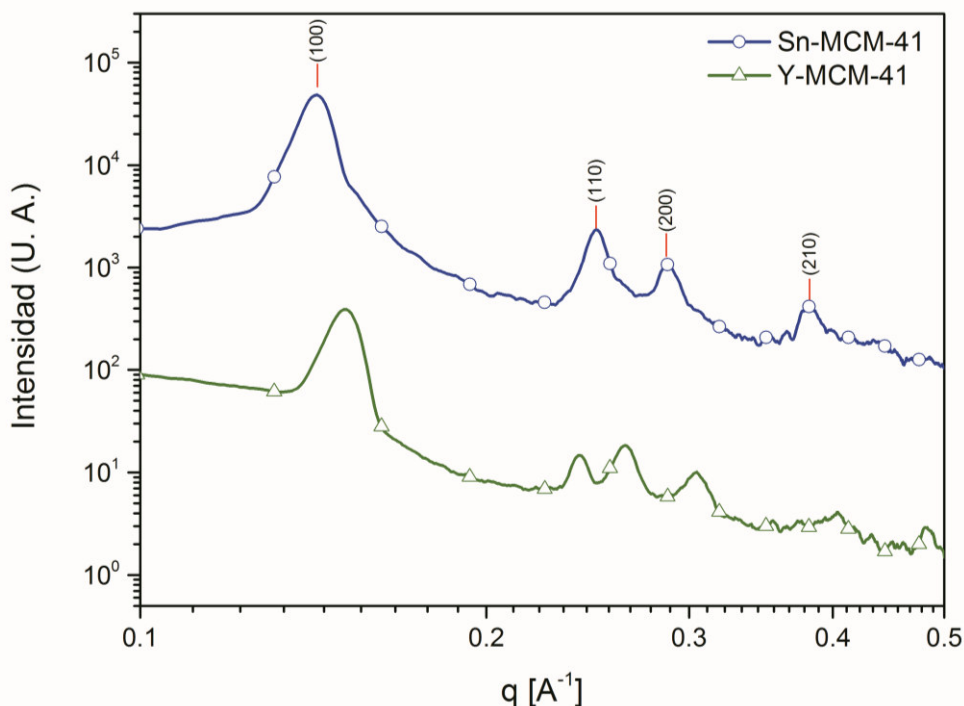
Con el objetivo de desarrollar metodologías de síntesis para la obtención de materiales mesoporosos a base de silicio, estaño e itrio, una serie de factores involucrados en las etapas del proceso de síntesis de estos materiales se discuten en este capítulo. Debido a que alrededor del 70% de los costos de las estructuras mesoporosas MCM-41 están relacionados con la cantidad y uso del surfactante CTAB, un nuevo método de remoción a baja temperatura que permita la separación y recuperación del CTAB y su potencial uso posterior es presentado. Esta nueva aproximación se estudió utilizando materiales sustituidos con estaño e itrio los cuales son sintetizados debido al interés de su aplicabilidad en catálisis. La síntesis de Sn-MCM-41 e Y-MCM-41 fue conducida mediante tratamiento hidrotérmico y después de ser sometidos a la remoción del surfactante mediante la metodología desarrollada, los materiales presentan propiedades texturales similares o incluso mejoradas con respecto a los métodos tradicionales de calcinación.

## **3.2 RESULTADOS**

### **3.2.1 Síntesis y caracterización de Sn-MCM-41 e Y-MCM-41**

En la fig. 3.2 se muestra el patrón de dispersión de rayos x de ángulo bajo, para los materiales sintetizados de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.3.1. Para el caso de la muestra sustituida con estaño, Sn-MCM-41, es posible observar 4 señales principales, localizadas en los valores del vector de dispersión  $q$ , correspondientes a 0.14, 0.25, 0.29 y 0.38  $\text{\AA}^{-1}$ , que pueden ser indexadas a las reflexiones de los planos cristalográficos (100), (110), (200) y (210) respectivamente, del sistema cristalino hexagonal, grupo espacial  $p6mm$  [4]. Para el caso de la

muestra Y-MCM-41, las señales correspondientes a las reflexiones de los mismos planos ( $hkl$ ), se encuentran desplazadas hacia la derecha en valores del vector  $q$  de 0.145, 0.27, 0.31 y 0.40  $\text{\AA}^{-1}$ . Una señal alrededor de 0.24  $\text{\AA}^{-1}$  puede asignarse a la fase lamelar del surfactante utilizado. Este desplazamiento a valores superiores indica una reducción en la magnitud de los parámetros de red. Los valores típicos ( $hkl$ ) asignados a los tres primeros planos para una estructura tipo MCM-41 sin sustitución metálica, se observan alrededor de los valores del vector de dispersión  $q$  de 0.15, 0.27 y 0.31  $\text{\AA}^{-1}$  respectivamente [35].



**Figura 3.2** Patrones de dispersión de Rayos X de ángulo bajo para las muestras Sn-MCM-41 y Y-MCM-41 sintetizadas.

Los valores de los parámetros de red  $d_{100}$  y  $a_0$ , se muestran en la tabla 3.1. La distancia interplanar ( $d_{100}$ ) se calculó por interpolación de las reflexiones mostradas en la fig. 3.2. El valor de la celda unitaria,  $a_0$  fue calculado usando la ley de Bragg. Los valores típicos para un material de silice puro (Si-MCM-41) se han reportado entre un rango para  $d_{100}$ =4.0-5.0 nm y  $a_0$ =4.5-5.5 nm [5]. La incorporación de átomos de mayor radio iónico que el silicio, como el estaño o el itrio puede causar un aumento en el valor de los parámetros de red. Si se considera que el estado de oxidación más estable y necesario para la sustitución isomórfica es  $Y^{3+}$  (0.93  $\text{\AA}$ ) >  $Sn^{4+}$  (0.71  $\text{\AA}$ ) >  $Si^{4+}$  (0.41  $\text{\AA}$ ), y asumiendo que a medida que los enlaces de menor longitud Si-O-Si son sustituidos por enlaces de mayor magnitud tipo Si-O-M, tanto el estaño como el silicio producirán un ensanchamiento en la red hexagonal debido a sus radios iónicos superiores, comparados con el del silicio. El incremento

en los parámetros de red sugiere una incorporación isomórfica efectiva en la estructura de la MCM-41.

La composición química se determinó por microanálisis. Los resultados de la espectroscopia EDS-SEM se resumen en la tabla 3.1. A diferencia de los materiales Sn-Beta-1 y Sn-Beta-2, se logró obtener una buena concentración de estaño en el material final. En el caso del itrio, la incorporación del metal en la estructura se da en menor proporción. Interesantemente, el átomo que logra ser incorporado de manera más exitosa en la estructura de la MCM-41, es el estaño, pues la relación Si/M obtenida es bastante cercana a la relación molar nominal del gel de síntesis, comparada con la relación Si/Y, que apenas alcanza a ser la mitad de la concentración en el gel de síntesis. Debido a que tanto la estabilidad como la formación de la estructura M-MCM-41 dependen de la concentración y del tipo de heteroátomo sustituido, la dificultad de incorporar un átomo de forma isomórfica aumenta a medida de que se incrementa la disparidad entre el tamaño del radio iónico del heteroátomo y del silicio.

**Tabla 3.1** Composición de Sn-MCM-41 obtenida por microanálisis EDS y parámetros de red de la estructura hexagonal

Material	Si (w/w)	M(w/w)	Si/M		d <sub>100</sub> nm	a <sub>0</sub> nm
			A	B		
Sn-MCM-41	35.10	1.40	125	107	5.08	5.9
Y-MCM-41	36.68	1.03	225	133	4.79	5.5

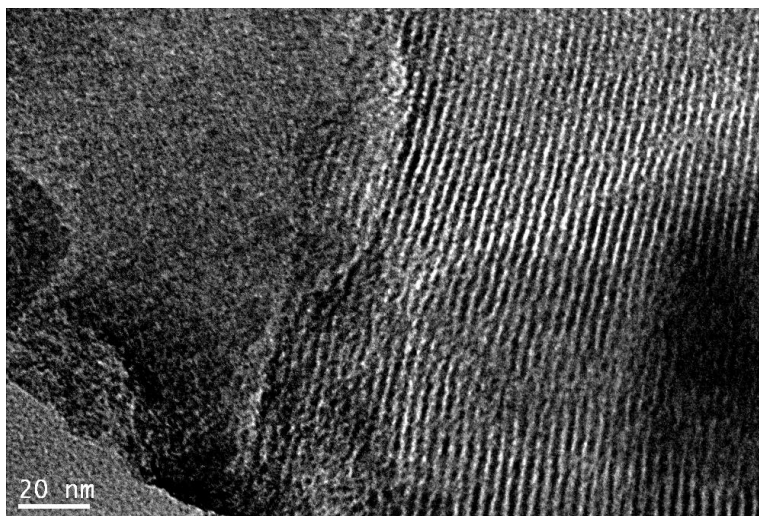
<sup>A</sup> relación molar Si/Sn en el gel de síntesis; <sup>B</sup> calculada a partir del microanálisis

En la fig.3.3 se muestra la estructura de los canales de la muestra Sn-MCM-41 obtenida por HR-TEM en campo claro. En esta micrografía es posible apreciar con claridad un corte longitudinal de los canales que conforman la estructura ordenada. El arreglo hexagonal se forma en dos dimensiones y posteriormente evoluciona a manera de sistemas tubulares, creciendo de manera perpendicular al eje de la estructura. Un corte al área de sección transversal en esta misma presentaría la estructura hexagonal característica de la sílice MCM-41 (no mostrado)

Como alternativa al proceso de remoción de surfactante mediante calcinación, se propuso una novedosa metodología a un nivel de temperatura bajo para remover el componente tensoactivo de las cavidades de la estructura MCM-41 sustituida con Y y Sn. Esta metodología considera el uso de irradiación por ultrasonido (debido a que su longitud de onda no produce cambios químicos en

el material), en una solución de metanol con una concentración mínima de una sal amoniacal como agente de intercambio iónico, tomando en cuenta la naturaleza catiónica del surfactante a remover.

Si bien el etanol es considerado como el solvente de uso más recurrente en procesos extractivos, la extracción con metanol presenta varias ventajas con respecto a este primero, entre las que destaca un punto de ebullición más bajo ( $10^{\circ}\text{C}$  inferior al del metanol), lo que permite un ahorro energético considerable en el proceso de recuperación de metanol posterior, así como una mayor solubilidad del surfactante utilizado en el proceso de síntesis, pues la solubilidad del CTAB es superior a 1.5 M comparada con 1 M para el caso de la solución CTAB/Etanol.



**Figura 3.3** Micrografías HR-TEM en campo claro para Sn-MCM-41.

El agente de intercambio iónico elegido fue el nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Aunque muchas otras sales monovalentes han sido utilizadas como donadores de cationes, es necesario considerar ciertas características para la elección óptima del agente de intercambio iónico de manera que se incremente la eficiencia de la remoción manteniendo las propiedades estructurales sin cambio. El proceso de intercambio iónico puede describirse como una reacción química reversible, donde una especie en solución ( $\text{NH}_4^+$ , para la metodología planteada), se intercambia por un ión con carga similar ( $(\text{CH}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ), unido a la estructura de la MCM-41 mediante un enlace con un grupo  $\text{O}_3\text{SiO-}$  u  $\text{O}_3\text{MO-}$ . Así, contraiones diferentes y de inferior tamaño producen la remoción del surfactante con eficiencia variable. El contraión más pequeño ( $\text{Na}^+$ ), podría ser más efectivo debido a un acceso mejorado a los sitios de intercambio sin resistencias a la difusión aparentes. Sin embargo, en el caso particular de esta metodología, el uso de irradiación por ultrasonido incrementa la dinámica del proceso de intercambio, así que el tamaño del catión intercambiado no debería ser un factor crítico. Adicionalmente, esquemas de extracción de surfactante que han hecho uso de sales de metales alcalinos ( $\text{NaNO}_3$  en EtOH), han presentado i) una baja área

superficial, ii) menor volumen de mesoporo en comparación con muestras detempladas con solvente puro o en medio ácido, y iii) son inestables cuando son sometidas a tratamientos de calcinación posteriores [29-30]

Por otra parte, el uso de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) parece ser la opción ideal debido a que es posible generar sitios tipo Bronsted en materiales M-MCM-41 al calentar la forma amoniaca del material resultante [29]. Además, el uso de esta sal ocasiona una interacción mínima entre los iones amonio en solución con los diferentes grupos presentes en la superficie de la MCM-41 [30], lo que resulta en una condensación posterior simple para producir grupos silanol o sitios activos. Esta característica es bastante deseable para las aplicaciones finales del material sintetizado.

Para investigar el efecto de tres parámetros ( $x_1$ , concentración amoniaca,  $x_2$ , amplitud de ultrasonido y  $x_3$ , tiempo de extracción en contacto con el solvente extractivo), en el porcentaje total de remoción de surfactante se hizo uso de un diseño experimental de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, asignando valores superiores inferiores e intermedios igualmente espaciados para los parámetros de estudio. La variable de respuesta fue la remoción total de surfactante, calculada mediante el área integrada bajo los picos asignados a las señales del surfactante en el espectro de infrarrojo de la muestra detemplada (FTIR), y considerando como 100% al material tal como fue sintetizado. La tabla 3.2 muestra los valores de área total calculada y el porcentaje de remoción, así como los valores codificados para cada una de las corridas del diseño experimental Box-Behnken. Esta optimización de valores locales se realizó para encontrar las condiciones óptimas para el detemplado de la muestra tipo Y-MCM-41. Los valores reales de los factores investigados se muestran en la tabla 3.5 de la sección 3.3.2.1.

**Tabla 3.2.** Valores obtenidos para la variable de salida (% remoción) de la corridas experimentales correspondientes al diseño Box-Behnken.

Corrida	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Área total <sup>A</sup>	% Remoción
1	-1	-1	0	11.9	69.2
2	0	+1	-1	1.2	96.9
3	+1	-1	0	1.9	95.1
4	+1	0	-1	2.3	94.1
5	0	0	0	2.1	94.5
6	-1	+1	0	14.3	63.1
7	0	-1	+1	1.7	95.7
8	-1	0	-1	14.5	62.4
9	0	-1	-1	2.0	94.9
10	+1	+1	0	0.9	97.8
11	+1	0	+1	0.3	99.3
12	0	0	0	1.9	95.1
13	0	0	0	2.0	94.9
14	0	+1	+1	0.5	98.8
15	-1	0	+1	12.0	68.9

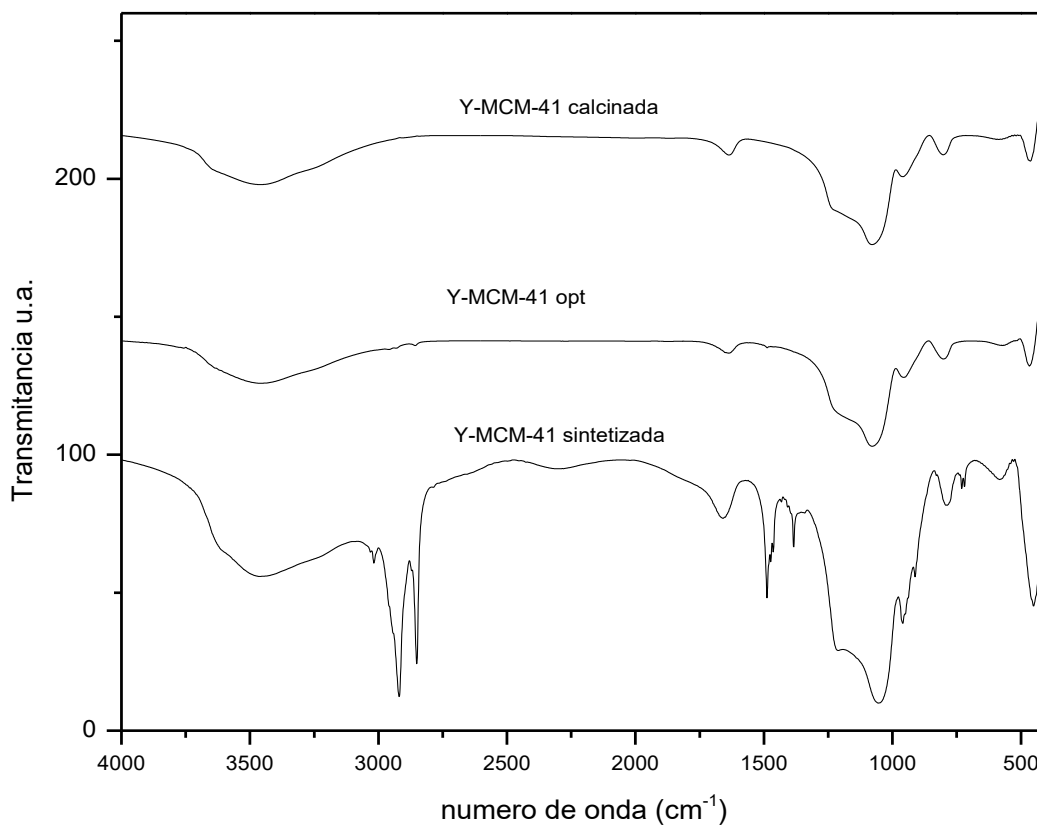
<sup>A</sup> Calculada de la integración del área los espectros de FTIR; <sup>B</sup> calculado usando como referencia el área del espectro de FTIR de la muestra Y-MCM-41 sintetizada como 100%

El fenómeno cavitativo producido por la radiación de ultrasonido parece producir una disrupción de los agregados de partículas y una consecutiva disrupción micelar que acelera el intercambio iónico entre la solución amoniacal y el CTAB, liberando éste al seno del líquido, y acelerando por consecuencia la cinética global de detemplado debido a la sinergia entre la sal utilizada y el ultrasonido. Los porcentajes de remoción (tabla 3.2, entrada 6: %Remoción) varían entre 62.1% hasta llegar al valor más alto obtenido de 99.3% (tabla 3.2, corrida 11) después de un ciclo único de tratamiento. De acuerdo con el análisis de varianza (ANOVA), la concentración de sal amoniacal ( $x_1$ ) muestra el mayor efecto en la variable de respuesta y por consecuencia en la metodología de intercambio iónico y extracción en metanol asistida por ultrasonido propuesta ( $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{CH}_3\text{OH}$ ). El nivel de concentración inferior de la sal de amonio genera una remoción baja, en tanto que el nivel superior elegido, produce un efecto negativo, sugiriendo que debe existir un valor óptimo en el intervalo explorado.

Tanto la amplitud de ultrasonido como el tiempo total de contacto con el solvente en el proceso de extracción, no mostraron efectos considerables por sí solos. Sin embargo, la interacción entre los parámetros US y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ( $x_3$  y  $x_1$  respectivamente), tiene un efecto significativo de manera positiva. A partir del mismo análisis de superficie de respuesta, los valores óptimos locales que maximizan el porcentaje total de remoción de surfactante encontrados, fueron iguales a  $x_1=0.6$ ,  $x_2=1$  y  $x_3=1$ , que corresponden a los valores decodificados de 40 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 60% de amplitud de ultrasonido y 15 minutos de tratamiento semi-adiabático. La máxima temperatura observada fue de 50°C y depende de la combinación de los factores estudiados y sus niveles. Las condiciones óptimas encontradas fueron aplicadas al material con sustitución isomórfica de estaño. El porcentaje de remoción total alcanzado para la muestra Sn-MCM-41 fue de 92.1%, lo que indica que además de los factores estudiados, el tipo de metal sustituido tiene un efecto en el proceso de detemplado. Una optimización de la remoción de surfactante para esta muestra no fue realizada debido a que está más allá del objetivo de este trabajo presentar condiciones de detemplado individuales, sin embargo la versatilidad de la metodología propuesta permite encontrar condiciones óptimas dependiendo del material tipo M-MCM-41 que se desee detemplar.

Lang y Tuel [30], propusieron un esquema de detemplado de estructuras tipo MCM-41 sustituidas con Aluminio, utilizando 250 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a 60°C en etanol. Ellos sugieren que la eficiencia en la remoción del surfactante depende de la concentración de metal en la muestra, ya que para concentraciones superiores de Al en el aluminosilicato se obtuvo un mayor grado de detemplado. En la metodología presentada, la concentración de sal de amonio fue reducida a 40mM (hasta seis veces inferior) para relaciones molares Si/Y superiores, lográndose un detemplado total (hasta 99.3%). La reducción en la concentración de sal utilizada y la mayor eficiencia mostrada comparada con el esquema propuesto por estos autores, se debe a la sinergia mostrada por la cavitación producida por el ultrasonido y los cationes presentes en el solvente de extracción. La formación e implosión repentina de burbujas en el seno del líquido puede estar contribuyendo a facilitar el transporte de los cationes  $\text{NH}_4^+$  al interior de los canales de la MCM-41. Similarmente, el uso de ultrasonido fue reportado por Jabariyan y Zanjanchi [31], en un proceso de remoción de

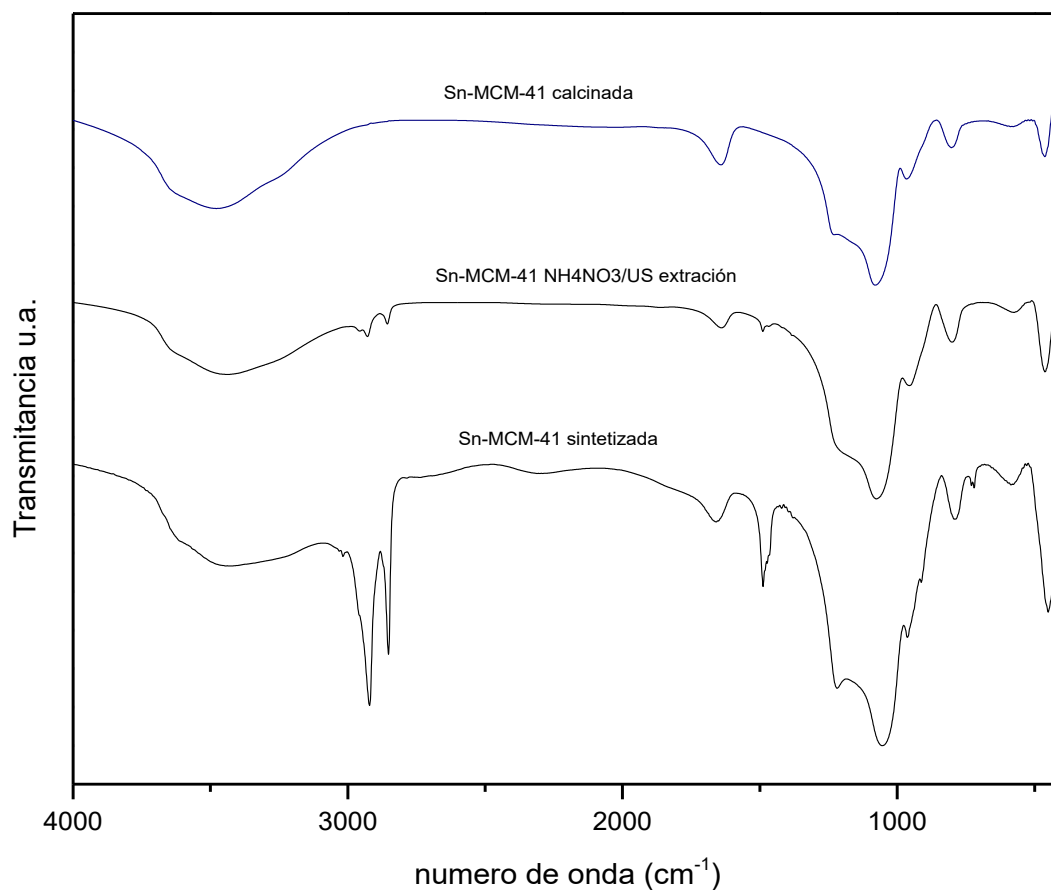
surfactante con una eficiencia de 93% para muestras MCM-41 compuestas por silicio únicamente. Para alcanzar mayores porcentajes de detemplado, los autores recurrieron al uso de ciclos adicionales con sonicación. Esa metodología se centra únicamente en sílice MCM-41 y el efecto del protocolo de detemplado cuando se tiene un metal sustituido no fue explorado. En la fig. 3.4 se muestra el espectro de infrarrojo de los materiales tipo Y-MCM-41 tal como fue sintetizado, la muestra detemplada mediante la metodología propuesta y el material calcinado. En el espectro del material como fue sintetizado, es posible identificar varias banda asociadas a la presencia del surfactante ocluido en los mesoporos: i) las bandas centradas en valores de 2924 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones producidas por las flexiones (-CH) de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  en la cadena alifática de  $\text{C}_{16}$  de longitud de la molécula de CTAB, respectivamente; ii) la vibración del estiramiento del grupo  $-\text{C}-\text{H}$  y la vibración del alquil amonio son asignadas a las bandas localizadas en la región comprendida entre 1490  $\text{cm}^{-1}$  y 1380  $\text{cm}^{-1}$ ; iii) Una señal débil centrada en valores de número de onda cercanos a 725  $\text{cm}^{-1}$  también puede ser asignada a la vibración en el plano (tipo rocking). Para las muestras calcinadas, estas bandas no están presentes. Una vez que la muestra es sometida al proceso de extracción de surfactante en  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ , las bandas asignadas al bromuro de hexadeciltrimetilamonio desaparecen casi completamente.



**Figura 3.4** Espectro infrarrojo para las muestras tipo Y-MCM-41 calcinada, detemplada mediante los valores óptimos y como fue sintetizada.



En la figura 3.5 se muestra el espectro de infrarrojo para las muestras Sn-MCM-41 calcinada, detemplada y tal como fue sintetizada. Con respecto a la fig. 3.5, la muestra Sn-MCM-41-Opt, presenta señales localizadas en valores de número de onda de 2924 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a las flexiones -CH de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  del surfactante, así como una señal alrededor de 725  $\text{cm}^{-1}$ , todas de menor intensidad, se deben a la presencia parcial del surfactante en los mesoporos de la estructura, debido a que el porcentaje de detemplado alcanzado fue cercano al 93% para este material. En ambos casos, para los materiales Y-MCM-41 y Sn-MCM-41 sometidos a las condiciones óptimas encontradas, es posible advertir bandas en valores cercanos a 1090, 970 y 465  $\text{cm}^{-1}$ , que se deben a los estiramientos asimétricos, el estiramiento del grupo Si-OH y los estiramientos simétricos de los tetraedros de silicio en la estructura ( $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_{\text{OH}}(\text{Si-OH})$  y  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , respectivamente).



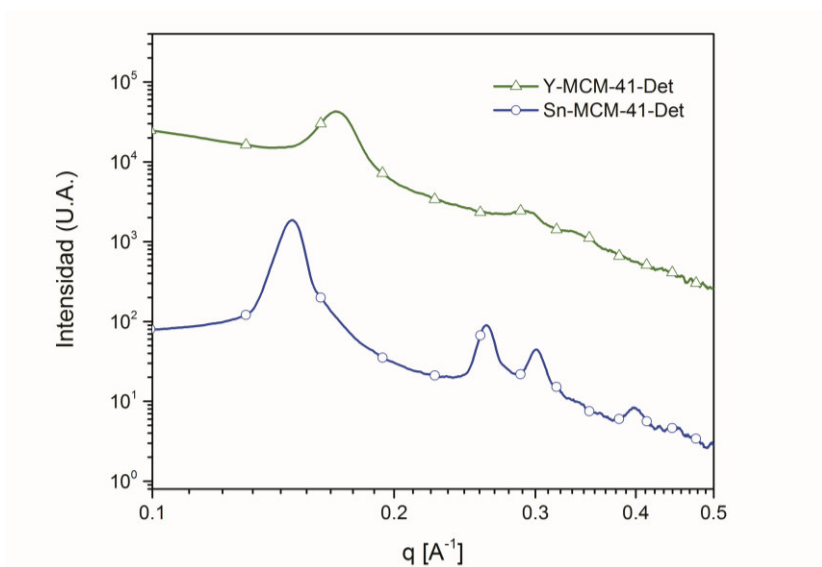
**Figura 3.5** Espectro infrarrojo para las muestras tipo Sn-MCM-41 calcinada, detemplada mediante los valores óptimos y como fue sintetizada.

Independientemente de la muestra tratada, la metodología de remoción mediante extracción e intercambio iónico con  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$  no produce cambios o desplazamientos en las bandas,

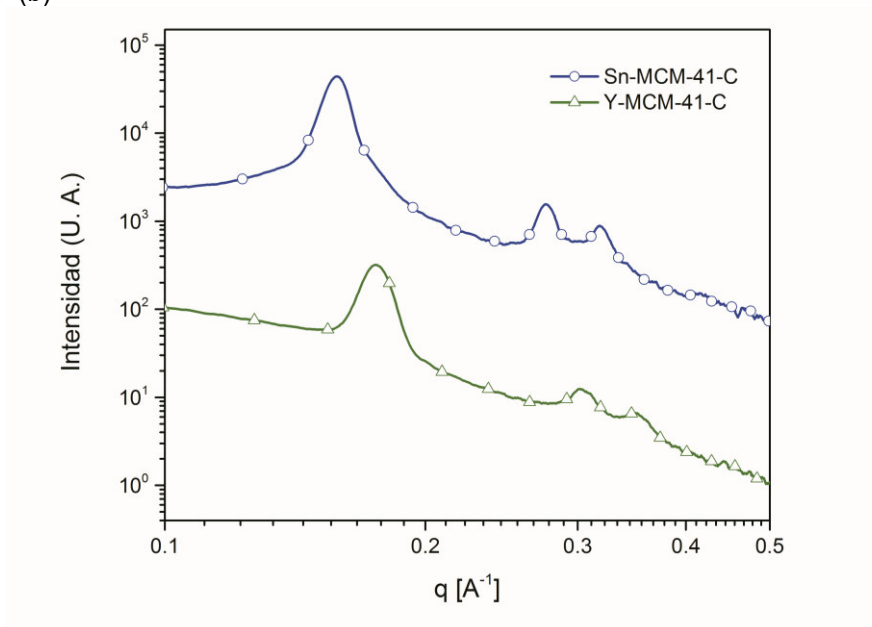
ya que los picos se mantienen idénticos a aquéllos de las muestras tal como fueron sintetizadas. Es importante hacer notar que para las muestras detempladas, no existen señales en el intervalo de 1400 a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , donde se identifican típicamente los grupos  $\text{NH}_4^+$ , lo cual sugiere que la interacción entre estos iones y los grupos silanoles superficiales  $-\text{Si}-\text{OH}$  es bastante débil a pesar de que éstos tienden a ser reactivos.

Los patrones de dispersión de rayos X de ángulo bajo para las muestras tipo M-MCM-41 sometidas a la metodología de detemplado y calcinados, se muestran en la fig. 3.6.

(a)



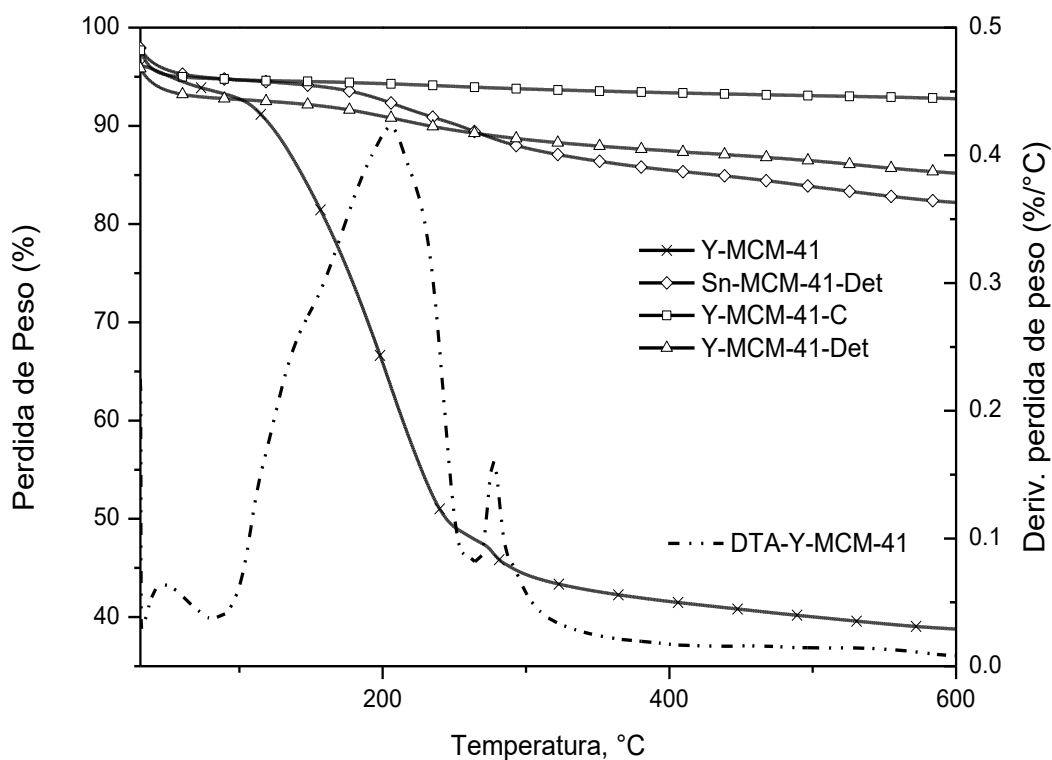
(b)



**Figura 3.6** Patrones de dispersión de Rayos X de ángulo bajo para las muestras Sn-MCM-41 y Y-MCM-41 (a) detempladas, y (b) calcinadas.

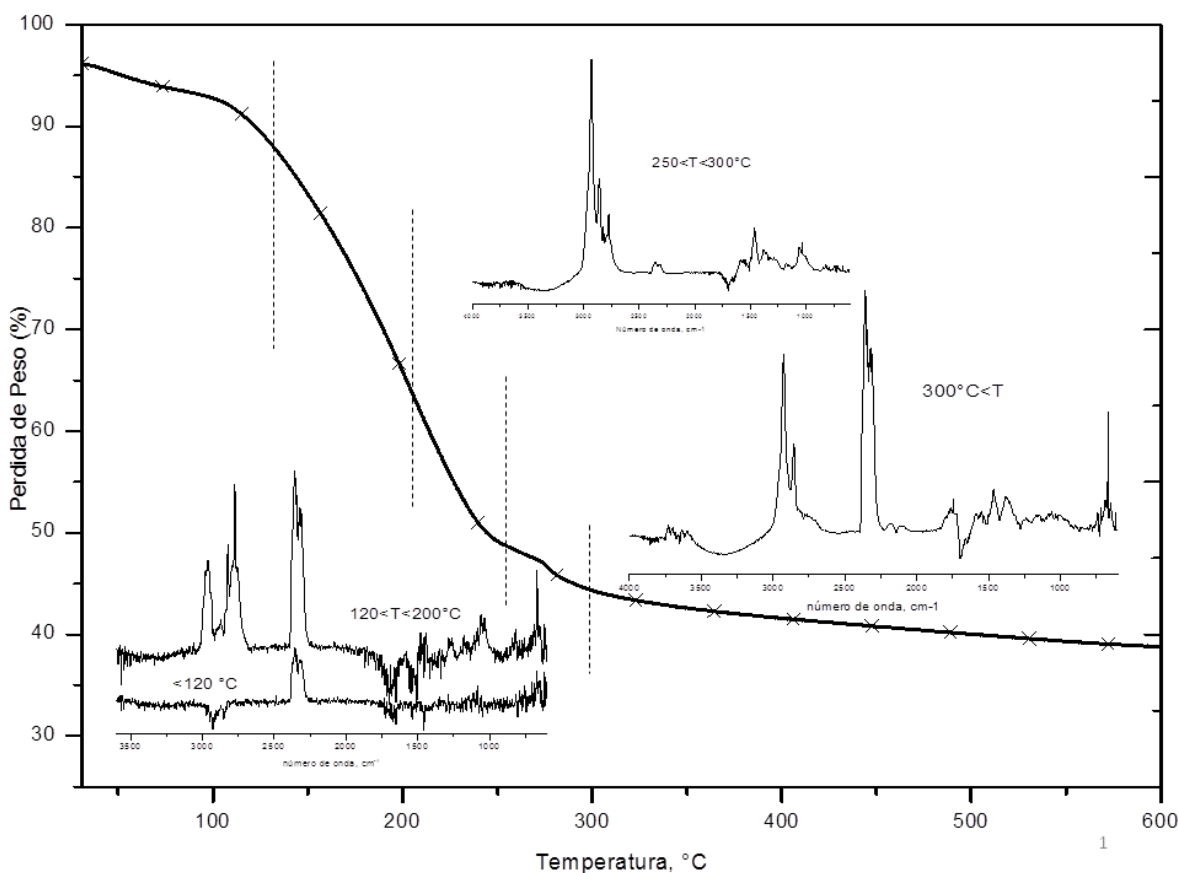
Los desplazamientos de las señales correspondientes a las reflexiones de los planos ( $hkl$ ) encontrados en las muestras tal como se sintetizaron, indican una contracción en los valores de la distancia interplanar  $d_{100}$  y la celda unitaria  $a_0$ . Para el caso de la muestra Y-MCM-41, una disminución en la intensidad del patrón de difracción está asociada al alto grado de detemplado alcanzado en la muestra, y la señal correspondiente a la fase lamelar del surfactante ya no es identificable ( $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ ). Para el caso de la muestra Sn-MCM-41, las reflexiones de los planos (110), (110), (200) y (210) son casi idénticas a las del material original siendo la muestra que presentó menor respuesta al protocolo de detemplado propuesto, lo que hace suponer que tal material presenta valores propios de los parámetros  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  estudiados.

Para validar los resultados obtenidos mediante la integración de las áreas bajo las señales correspondientes al surfactante por medio de espectroscopía de infrarrojo, se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras. La región de temperaturas en el cual el surfactante es degradado fue explorada usando espectroscopía de infrarrojo acoplada al equipo de TGA. Los experimentos se llevaron a cabo bajo utilizando un flujo de aire y no en flujo inerte ( $N_2$ ) de manera que fuese posible emular el proceso de calcinación. El análisis térmico diferencial de la muestra Y-MCM-41 tal como fue sintetizada permite observar distintas regiones de pérdida de masa y se muestra en la fig. 3.7.



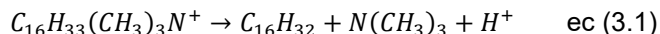
**Figura 3.7** Análisis termogravimétrico y térmico diferencial para las muestras Y-MCM-41 detemplada, calcinada y como fue sintetizada y para la muestra Sn-MCM-41 detemplada

El primer evento observable ocurre a temperaturas por debajo de 120 °C y corresponde a la eliminación del agua fisisorbida en los mesoporos de la estructura. En el intervalo de 120 °C a 270 °C, el CTAB es exitosamente removido de la estructura. Desde 270 °C y hasta 350 °C, tiene lugar la reacción de combustión de la molécula de TMAOH que fue utilizada como co-surfactante en la síntesis de estos materiales. La pérdida másica ocurrida a temperaturas superiores a 350 °C se debe al agua producida por la condensación de los grupos silanoles existentes en la superficie y también debido a la oxidación del carbón residual producto de una combustión incompleta del surfactante. Ambos materiales son térmicamente estables a temperaturas por encima de 600 °C. Los resultados obtenidos por termogravimetría respaldan los resultados cuantitativos obtenidos mediante FTIR de las muestras detempladas. En la fig. 3.8 se muestra la evolución de los espectros de infrarrojo correspondientes a los gases de combustión del CTAB. Los espectros fueron obtenidos en cuatro tiempos distintos durante el análisis termogravimétrico.



**Figura 3.8** Análisis de los gases de combustión obtenidos durante el análisis térmico diferencial mediante FTIR acoplado. Los espectros insertados corresponden a diferentes eventos identificados en la degradación del CTAB.

La eliminación del CTAB es generalmente llevada a cabo a través de la reacción de eliminación Hoffman:



Tres diferentes espectros FTIR están insertados en la fig. 3.8. El primer evento de degradación de la molécula del surfactante es la evaporación de la amina terciaria  $N(CH_3)_3$  y la liberación del grupo hexadecil como hexadeceno ( $C_{16}H_{32}$ ). Las bandas asociadas a la insaturación terminal  $=CH$  ( $3050 \text{ cm}^{-1}$ ) del alqueno, las vibraciones producidas por las flexiones ( $-CH$ ) de los grupos  $-CH_2$  ( $2924 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $-CH_3$  ( $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) en la cadena alifática de  $C_{16}$  y la vibración del  $CO_2$  ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ), se observan en los espectros correspondientes a temperaturas de entre  $120^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ . A partir de  $250^\circ\text{C}$  la fragmentación de las cadenas alifáticas por la oxidación parcial reduce la intensidad de las señales de los grupos  $-CH_3$  y  $-CH_2$ . Finalmente la oxidación total a  $CO_2$  y  $NO_2$ , además de oxidaciones parciales ( $CO$ ,  $NO$ ) se presentan en el último rango de temperaturas ( $>300^\circ\text{C}$ ). Este mecanismo de degradación está de acuerdo con lo reportado en la literatura [36].

En la tabla 3.3. se concentran las propiedades texturales de los materiales calcinados y se comparan con las propiedades de aquellos materiales sometidos al proceso de remoción de surfactante propuesto, así como sus parámetros cristalinos (distancia interplanar y celda unitaria)

**Tabla 3.3** Parámetros cristalinos y propiedades texturales de los materiales mesoporosos Y-MCM-41 y S-MCM-41 para las muestras calcinadas y detempladas (valores entre paréntesis)

Material	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	V ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	D (nm) <sup>c</sup>	$d_{100}$ (nm) <sup>d</sup>	$a_0$ (Å) <sup>e</sup>	W (Å) <sup>f</sup>
Y-MCM-41	1077 (925)	0.94 (0.70)	2.94 (2.38)	4.2 (4.3)	48 (50)	19 (26)
Sn-MCM-41	1129 (955)	1.03 (0.88)	3.63 (2.43)	4.6 (4.9)	53 (56)	17 (32)

<sup>a</sup>BET Área superficial específica BET, <sup>b</sup>BJH volumen de poro, <sup>c</sup>BJH diámetro promedio de poro, <sup>d</sup> $d_{100}$  distancia interplanar obtenida usando los valores del vector  $q$  de los cuatro primeros planos, <sup>e</sup>celda hexagonal unitaria, <sup>f</sup>espesor de las paredes, obtenido como  $W = a_0 - D$

El diámetro de poro para materiales tipo MCM-41 se encuentra típicamente en el intervalo de 2 a 10nm [4]. Una vez que las muestras son sometidas a un tratamiento para remover el surfactante (ya sea mediante calcinación de la muestra o por extracción con  $NH_4NO_3/US/MeOH$ ), los

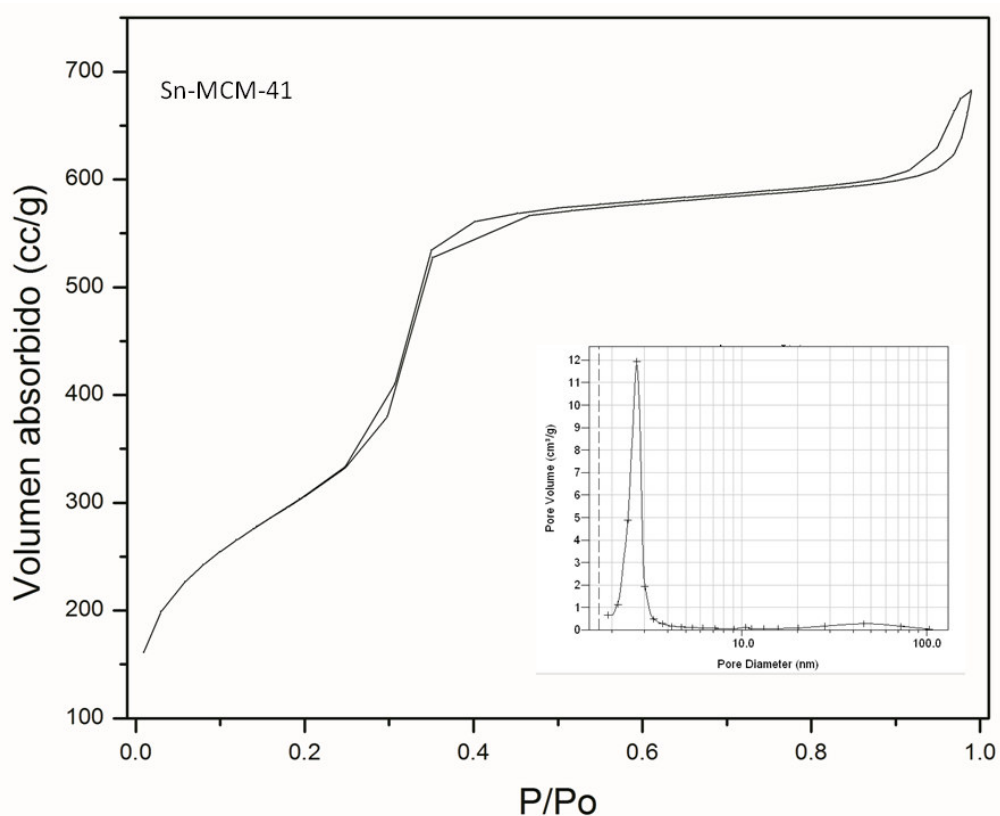
materiales exhiben una distribución de poro estrecha desde 2 hasta 4nm (tabla 3.3, columna D). El material sometido al proceso de degradación de surfactante mediante calcinación, mostró tamaños de poro superiores comparados con aquéllos de las muestras detempladas. Evidentemente, el metal incorporado tiene un efecto o contribución significativa al cambio en las propiedades texturales de estos materiales y tales cambios en las magnitudes de los parámetros obtenidos también dependen del tamaño del heteroátomo sustituido y de la cantidad efectivamente incorporada en la estructura, siendo la incorporación superior para la muestra Sn-MCM-41 y teniendo como consecuencia un valor D mayor. Por el contrario, cuando el itrio se sustituye isomórficamente, una distribución bimodal del tamaño de poro fue detectada ( $D=2.2$  y  $3.2$  nm). Esta distribución bimodal puede atribuirse a la diferencia entre los radios iónicos en el material ( $Y^{3+} \gg Si^{4+}$ ) debido a que una incorporación no homogénea puede ocurrir durante el proceso de síntesis, lo que ocasiona cambios en la periodicidad y como resultado la formación de poros con diferente tamaño. Debido a esto, el material Sn-MCM-41 muestra un arreglo ordenado superior al material Y-MCM-41.

Ambos materiales mostrarán altos valores del área superficial específica. En el caso de la estructura Y-MCM-41, la muestra calcinada mostró valores superiores de área BET que para el mismo material sometido al proceso de extracción  $NH_4NO_3/US/MeOH$ . El material con estaño, exhibió resultados similares. Sin embargo, la Sn-MCM-41 sometida al proceso de extracción contiene cerca del 8% de surfactante residual lo que puede explicar el hecho de que el material detemplado presente valores de área superficial menores a la muestra calcinada. Por otro lado, el material con itrio está prácticamente detemplado, lo que sugiere que además el metal introducido en la estructura hexagonal tiene un efecto sobre los valores del área superficial cuando se somete a la remoción del surfactante a baja temperatura.

En la tabla 3.3 se muestran también los parámetros estructurales para los materiales calcinados y detemplados. Los valores de celda unitaria para ambas muestras cambian después de aplicar la metodología de remoción de surfactante, tanto a baja como alta temperatura. El proceso de calcinación puede causar una contracción de la celda unitaria debido a la deshidroxilación y formación de enlaces siloxanos. Este fenómeno se conoce como contracción térmica [37]. La contracción térmica puede referirse como  $TS=1-a_0/a_1$ , donde  $a_0$  y  $a_1$  son los valores de la celda unitaria para el material detemplado y el material sin tratamiento respectivamente. El Y-MCM-41 presentó un valor de  $TS=14\%$ , mientras que el Sn-MCM-41 mostró una contracción térmica del 9% cuando fueron sometidos al proceso de calcinación. En este caso, el surfactante remanente en los mesoporos (8% para Sn-MCM-41) no influye en el valor de TS. Se ha reportado que para matrices de sílice pura (Si-MCM-41), la contracción térmica fue sólo del 15 al 25% [35,37]. En el caso de los mismos materiales pero sometidos al proceso de extracción a baja temperatura  $NH_4NO_3/US/MeOH$  los valores de TS se disminuyeron a 9 y 4% para el Y-MCM-41 y Sn-MCM-41, respectivamente. En el caso de la matriz de sílice sin modificar se reportaron reducciones del 1.5% [35]. Para el caso de la extracción  $NH_4NO_3/US/MeOH$ , las estructuras sustituidas pueden presentar la contracción térmica debido al mecanismo de intercambio iónico, donde los cationes  $NH_4^+$  interactúan con el

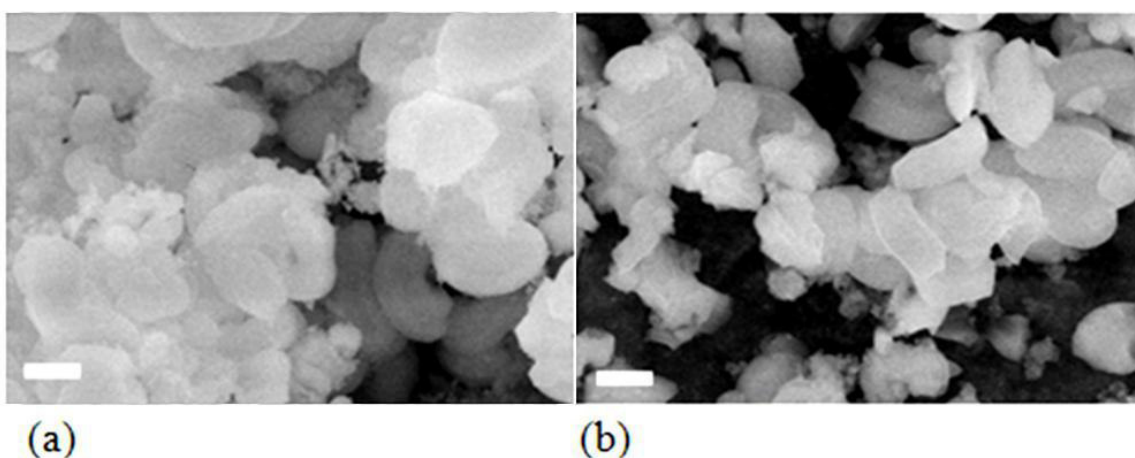
metal sustituido. La mayor TS la presentó el material sustituido con itrio. En esta estructura, debido a que el itrio es sustituido como  $Y^{3+}$ , los cationes  $NH_4^+$  deberían estabilizar la carga, sin embargo, de acuerdo a los espectros FTIR de la fig. 3.4, no hay evidencia de grupos amonio unidos a la estructura debido a la ausencia de las señales en el rango de 1400 a 1450  $cm^{-1}$  correspondientes a las vibraciones (-N-H). Esto puede indicar un rearrreglo estructural una vez que la molécula de surfactante es removida.

En la fig. 3.9 se muestra la isoterma de adsorción-desorción correspondiente a la muestra Sn-MCM-41 calcinada, la cual presenta un comportamiento de una isoterma tipo IV (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [38]) típico de materiales mesoporosos. En la fig. 3.9, se pueden identificar tres regiones bien definidas: 1) la formación de la monocapa que comprende valores de presión relativa  $P/P_0$  en el rango de 0 a 0.25; 2) la condensación capilar identificada por el cambio de inflexión en el rango de 0.25 a 0.35, y 3) la adsorción multicapa sobre la superficie externa del material en la región de 0.35 a 1.0. El mecanismo de desorción es diferente al de adsorción, con un lazo de histéresis tipo H1, lo cual sugiere poros capilares de simetría tubular, tamaño variable pero con diámetros uniformes. Los materiales detemplados presentaron comportamientos similares.



**Figura 3.9** Isotherma de adsorción para Sn-MCM-41. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BH

En la fig. 3.10 se muestran las micrografías de las muestras detempladas. El material Sn-MCM-41 (fig. 3.10, b) presenta una amplia distribución del tamaño de partícula, (de 1 a 10  $\mu\text{m}$ ) con morfologías de forma irregular, en el caso de las partículas de mayor tamaño, a forma tipo esférica (round ball) para las partículas más pequeñas. La muestra Y-MCM-41 detemplada (fig. 3.10, a) muestra morfologías tipo esféricas (round ball) y tipo gusano (worm-like) y una amplia distribución de partícula. En general ambos materiales presentan morfología y tamaños de partícula similares, sin embargo, una diferencia apreciable en cuanto a la agregación se puede observar dado que el material Sn-MCM-41 muestra menor agregación y mayor definición de las partículas individuales que el material de Y-MCM-41.

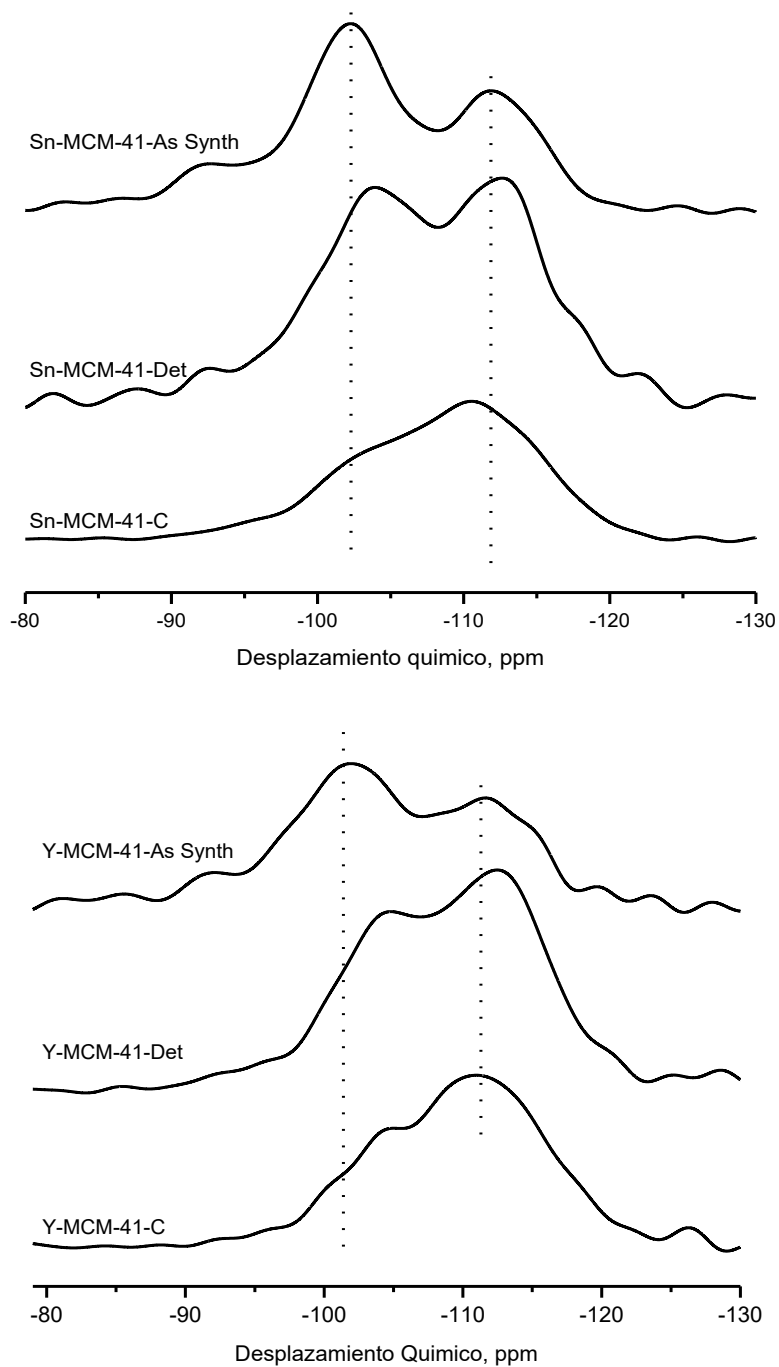


**Figura 3.10** Micrografías obtenidas por SEM para los materiales tipo MCM-41 modificados con: a) itrio (Y-MCM-41); y b) estaño (Sn-MCM-41). (Longitud de la barra: 4 $\mu\text{m}$ , intensidad 5kV)

Los análisis de resonancia para el núcleo  $^{29}\text{Si}$  se muestran en la fig. 3.11. El análisis se realizó mediante desacoplamiento de alta potencia para las muestras detempladas por  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ , calcinadas y para los materiales conteniendo el CTAB en los mesoporos. En el caso de los materiales calcinados se observa una señal en el rango de -90 a 120 ppm sin bandas definidas. Por otro lado, en los materiales detemplados y las muestras sin tratamiento se puede observar la presencia de tres núcleos de silicio y su entorno dentro del material mesoporos: grupos  $\text{Q}^4$  que se mencionaron previamente y que corresponden al átomo de silicio tetracoordinado  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , constituyen la especie más predominante en el material con una banda de resonancia centrada en -111 ppm. Otras especies como  $\text{Q}^3 = \text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  y  $\text{Q}^2 = \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$  se pueden observar a -102 y -92 ppm y los cuales pueden ser asociados a los defectos estructurales sobre todo en la superficie. Análisis cuantitativos se realizaron mediante la deconvolución de los espectros mostrados en la fig.3.11. La deconvolución fue realizada considerando una distribución

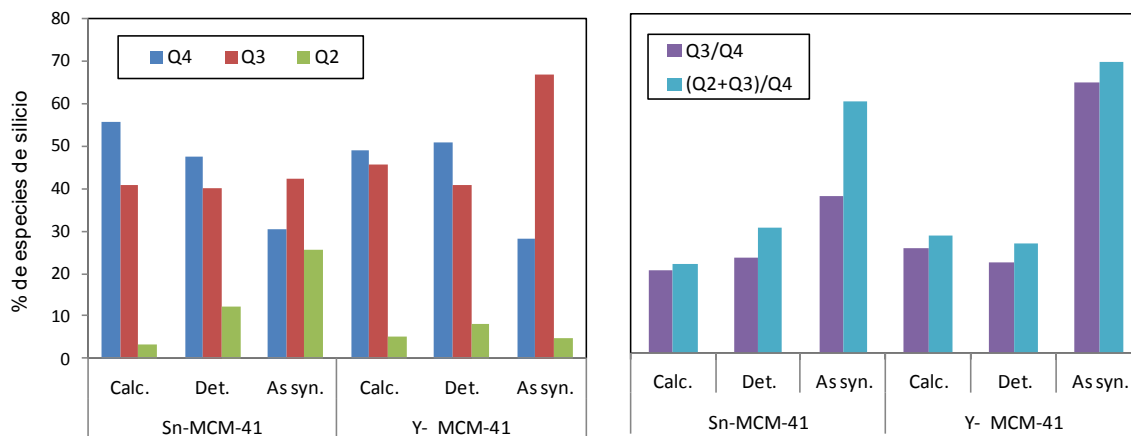


Gaussiana-Lorentziana con una relación de distribución igual a 0.7 para mejorar el ajuste a la señal de los espectros de RMN.



**Figura 3.11** espectros de  $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR de los materiales mesoporosos Y-MCM-41 y Sn-MCM-41.

En la fig. 3.12 se muestra la distribución de los grupos  $Q^n$ . Los materiales sintetizados muestran una alta concentración de  $Q^3$  correspondientes a grupos no condensados completamente, siendo notablemente mayor para el caso del Y-MCM-41. Por otro lado, el Sn-MCM-41 presenta una distribución similar entre grupos  $Q^4$  y  $Q^2$ , mientras que la concentración de  $Q^2$  para el Y-MCM-41 es muy baja. Esto sugiere un mayor arreglo estructural mostrado por el Sn-MCM-41.



**Figura 3.12** Distribución de especies de silicio en los materiales Sn-MCM-41 e Y-MCM-41: a) distribución de especies individuales, b) análisis de los defectos superficiales mediante la relación de silanoles totales y silanoles superficiales.

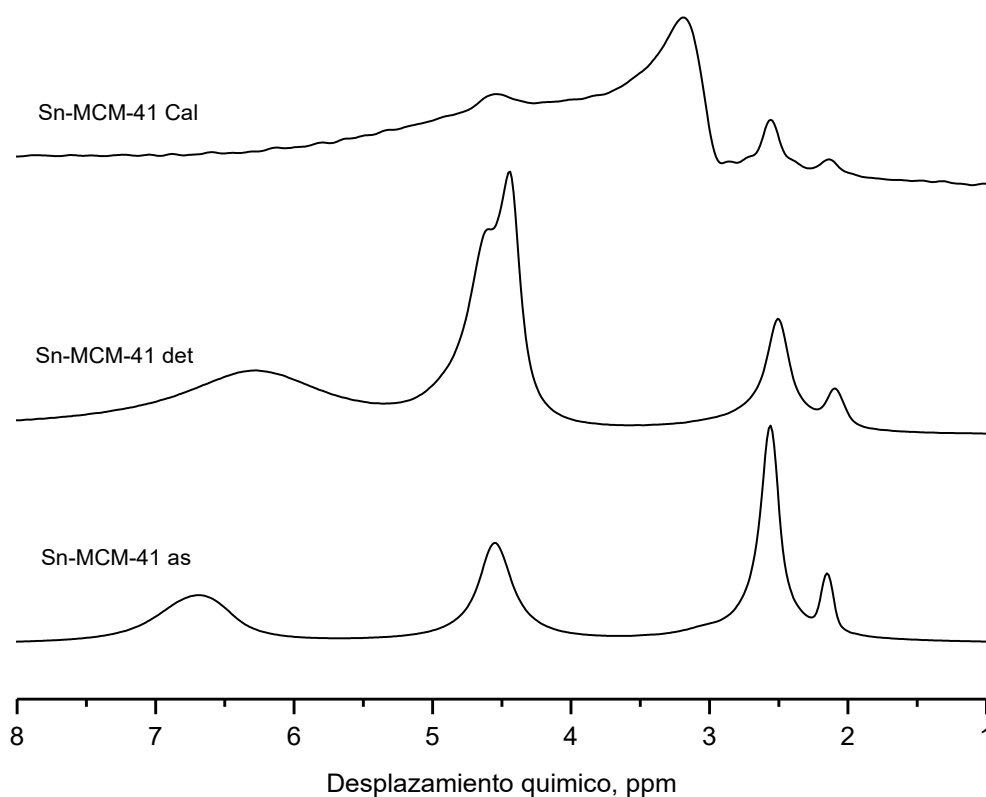
Una vez sometidos al proceso de remoción de surfactante, ambos materiales experimentan un rearrreglo estructural. En el caso de los materiales sometidos al proceso de detemplado por extracción, la concentración de especies condensadas  $Q^4$  aumenta para ambos materiales, mientras que las especies superficiales  $Q^3$  disminuyen para el Y-MCM-41. Estas especies se encuentran estabilizadas por la carga del catión, por lo que un posible rearrreglo de los silanoles o bien de los grupos  $O_3SiOY^-$  se lleva a cabo con la reducción de  $Q^3$ . En el caso de Sn-MCM-41, las especies  $Q^3$  se mantienen prácticamente iguales, sin embargo,  $Q^2$  disminuye, lo cual sugiere de manera indirecta la distorsión de los silicios unidos a un átomo tetravalente de estaño ( $Sn^{4+}$ ) lo que probaría de manera indirecta la sustitución isomórfica del metal en la estructura mesoporosa.

La cantidad de silanoles totales se observa en la fig. 3.12-(b), en el caso de los materiales sometidos a calcinación, es evidente la reducción de especies superficiales (silanoles) por el proceso de deshidroxilación y formación de siloxanos. La metodología desarrollada en este trabajo permite mantener una concentración adecuada de superficie activa mediante grupos hidrofóbicos o sitios activos, este método nos permite diseñar materiales con características controladas.

Los análisis  $^1H$  MAS NMR proporcionan información valiosa de la superficie y de las moléculas de agua enlazadas a los grupos silanoles a través de puentes de hidrógeno. Más aun, información

indirecta puede ser obtenida acerca de la influencia y ambiente de diferentes metales isomórficamente sustituidos dentro de la estructura hexagonal. Aunque el  $^{89}\text{Y}$  y  $^{119}\text{Sn}$  pueden ser analizados por MAS NMR, la sensibilidad y la concentración en los materiales hace prácticamente imposible su determinación, por lo que  $^1\text{H}$  MAS NMR es una herramienta sencilla y rápida que puede ser usada para de manera indirecta elucidar dicha sustitución.

En la fig. 3.13 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR para el Sn-MCM-41 para los materiales sintetizados, calcinados y detemplados. De acuerdo con Treboc et al [39] la molécula de CTAB dentro de los mesoporos de Si-MCM-41 muestra 3 picos bien definidos a 0.8, 1.2 y 3.1 ppm asignados a los protones de los grupos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$  en la molécula del CTAB. Por otro lado, los grupos superficiales  $\text{Q}^3$  ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) son típicamente asignados a la banda de resonancia a 1.8 ppm y son detectados para muestras degasificadas.



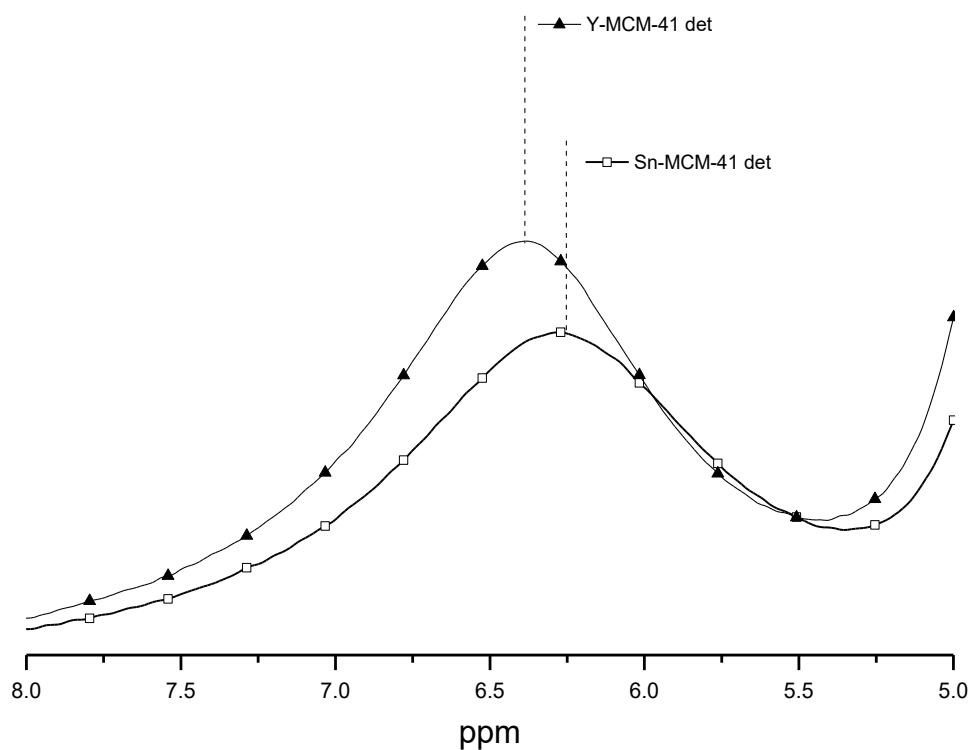
**Figura 3.13**  $^1\text{H}$  MAS NMR espectros del material Sn-MCM-41.

La presencia de agua fisisorbida en los mesoporos está bien identificada por las bandas características de  $^1\text{H}$  de la molécula del agua en muestras hidratadas de MCM-41. Grünberg et al [40] reportó tres principales estados del agua dentro de la estructura MCM-41: 1) cuando el agua está contenida en el material mesoporoso en un porcentaje del 3 al 6%, las moléculas tienden a

interactuar debido a su alta polaridad por puentes de hidrogeno con los sitios hidratados ( $-\text{SiOH}$ ) de la superficie del sólido ( $-\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{OH}:\text{OH}_2$ ) y esta señal puede ser detectada alrededor de 2.5 ppm, 2) núcleos de hidrógeno unidos a moléculas de agua pueden empezar a formarse como enlaces de moléculas de agua (a una concentración mayor del 23%) a las moléculas previamente fisisorbidas ( $-\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{OH}:\text{OH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{OH}_2(\text{OH})_2$ ) con una señal de resonancia alrededor de 4.7 ppm, y 3) otras señales menos intensas correspondientes a moléculas de agua sin interacción en la superficie pueden ser detectadas en todo el rango de 1 a 6 ppm. Los espectros de RMN para ambos materiales sintetizados (sin tratamiento, el Y-MCM-41 no se muestra) de la fig. 3.14 presentan tres principales señales químicas a 4.5, 2.6 y 2.2 ppm. Las bandas a 2.2 y 2.6 pueden ser asignadas a la molécula del CTAB contenida en los mesoporos de los materiales sin tratamiento y también debido a la remoción incompleta en los materiales tratados a baja temperatura y por calcinación, donde estas señales decrecen para ambos casos, pero más significativamente para la muestra calcinada.

Dado que las muestras fueron analizadas sin tratamiento previo (degasificación), la señal a 2.5 ppm puede ser también debida a las moléculas de agua unidas a los silanoles superficiales ( $-\text{Si}_{\text{superficie}}-\text{OH}:\text{OH}_2$ ), sobre todo para los materiales que presentan espacio vacío y el agua puede ser fisisorbida, como los materiales calcinados o detemplados. La señal química a 4.5 ppm puede ser asignada a los enlaces por puente de hidrogeno de las moléculas de agua previamente discutidas. Esta señal presenta un desplazamiento químico al rango de menores ppm para los materiales que han sido sometidos a la remoción del surfactante. Para los materiales detemplados por extracción  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ , al menos tres diferentes señales pueden ser identificadas y la interacción agua-silanol parece ser más compleja que lo discutido previamente. Las muestras calcinadas por otro lado, presentan señales entre 3 y 5 ppm que pueden ser relacionadas a las interacciones agua-silano y agua libre contenida en los mesoporos.

En la fig. 3.14 se muestra el área ampliada de los espectros  $^1\text{H}$  MAS NMR para los materiales detemplados. La señal química mostrada por ambos materiales fue detectada debido a la interacción de los iones  $\text{NH}_4^+$  introducidos en la superficie de los materiales por el proceso de intercambio iónico. Esta señal sólo se presenta en los materiales sometidos al método de remoción por extracción  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ . y presenta un desplazamiento químico debido al metal intercambiado en la región de 6.3 a 6.1 ppm ( $\text{Y} > \text{Sn}$ ). El desplazamiento químico puede ser usado como una manera indirecta de mostrar la sustitución isomórfica de los metales en la estructura mesoporosa. Estos resultados parecen indicar que la incorporación de itrio y estaño generan sitios ácidos en comparación a otros metales reportados [35].



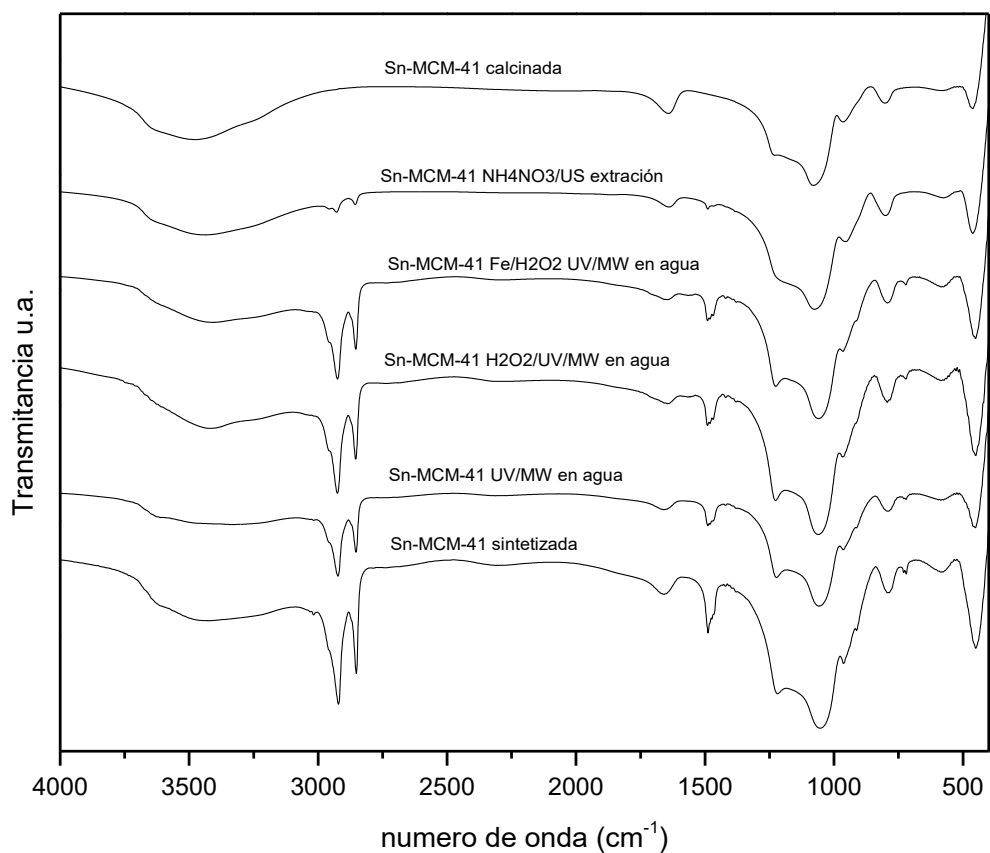
**Figura 3.14**  $^1\text{H}$  MAS en la región de 5 a 8 ppm para los materiales detemplados Y-MCM-41 y Sn-MCM-41.

Estudios comparativos de la remoción de surfactante mediante degradación de la molécula del CTAB en procesos a baja temperatura fueron realizados mediante diferentes configuraciones de carácter oxidativo sobre el material Sn-MCM-41. En la fig. 3.15 se muestran los espectros FTIR para las configuraciones mostradas en la tabla 3.5. La eficiencia de la degradación del CTAB se enlista en la tabla 3.5 y fue calculada a partir de los espectros FTIR.

**Tabla 3.4** Eficiencia de la remoción de CTAB por diferentes sistemas (degradación oxidativa y  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ ) para el material Sn-MCM-41

Sistema	Tiempo (min)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	% Remoción
UV-MW	60	95	33.6
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-MW}$	60	95	25.7
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-MW}$	60	95	30.8
$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$	15	50	92.1
Calcinado	6000	550	100.0

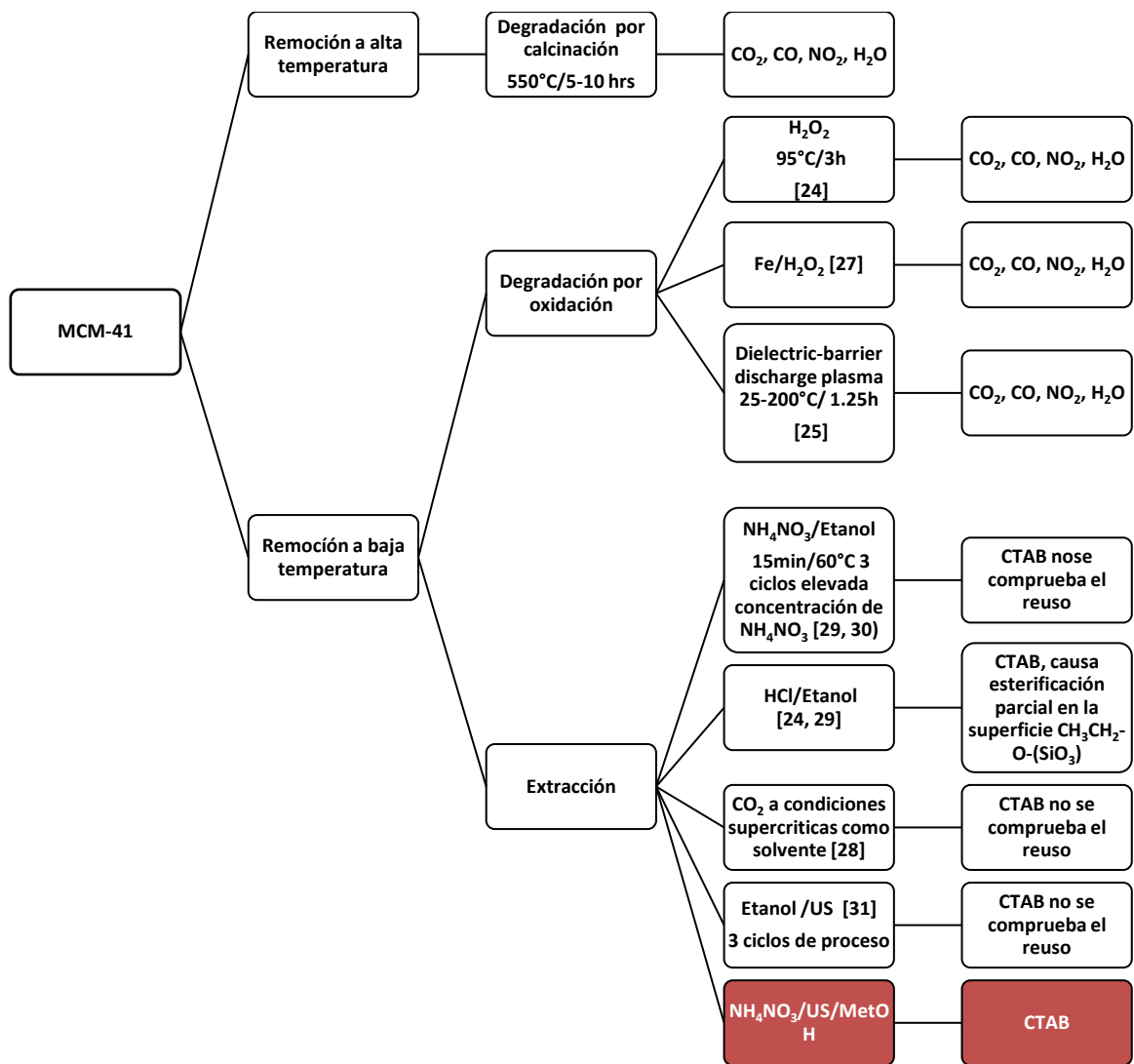
Los sistemas enlistados en la tabla 3.5 son sistemas altamente oxidantes, para llevarlos a cabo se utilizó un reactor simultáneo de irradiación de energía de microondas y ultravioleta donde la aplicación de ambas energías se produce de manera directa en el centro de la dispersión mediante tecnología coaxial. Este esquema ha mostrado ser una configuración altamente eficiente para la degradación de moléculas orgánicas complejas en tiempos relativamente cortos usando concentraciones acuosas diluidas de  $H_2O_2$  [40-41]. Valores de la eficiencia de remoción entre el 25 al 30% fueron determinados usando configuraciones suaves (UV-MW) o incluso sistemas altamente oxidantes como la química foto Fenton ( $Fe^{3+}/H_2O_2$  UV-MW). Se han reportado en la literatura [27, 37] altas eficiencias de remoción utilizando el sistema  $Fe^{3+}/H_2O_2$  a tiempos de entre 10 a 24 hrs y una alta concentración de agente oxidante. En este trabajo sólo se exploró tiempos de hasta 60 min y concentraciones diluidas de peróxido de hidrógeno debido a que estos sistemas acoplados a la irradiación simultanea de UV-MW tienen un efecto negativo en la generación de radicales OH. Sin embargo, como se discutió previamente, la principal desventaja de estas aproximaciones es la pérdida total de la molécula de surfactante, lo cual se evitó mediante la metodología por extracción  $NH_4NO_3/US/MeOH$ .



**Figura 3.15** Espectros FTIR para las muestras Sn-MCM-41 sometidos a diferentes metodologías para la eliminación del CTAB.

Los estudios de recuperación y reciclado del CTAB removido de las estructuras mesoporosas MCM-41 mediante la metodología descrita en este capítulo se describen detalladamente en la literatura [35]. Más aun, en busca de la optimización del proceso de síntesis para obtener las estructuras MCM-41 se exploró mediante el uso de la síntesis asistida por microondas, lo cual permitió reducir tiempos de procesamiento de 72-24 hrs a 1-2 hrs. Los materiales obtenidos bajo este esquema presentan claras ventajas respecto a diversas metodologías convencionales: 1) el tiempo de síntesis hidrotérmica puede ser reducido drásticamente mediante la química asistida por microondas, 2) Utilizando la metodología desarrollada en este trabajo, el surfactante puede ser removido a baja temperatura sin causar daños estructurales y pérdida de propiedades superficiales como en los procesos de calcinación, más aun, los tiempos de remoción son extremadamente cortos (15 minutos comparado con protocolos de calcinación de cerca de 24 hrs) y 3) El surfactante puede ser recuperado y reutilizado sin ningún tipo de tratamiento adicional en la síntesis de nuevos lotes de materiales mesoporosos, los cuales presentaron propiedades idénticas a los materiales del primer lote, además el solvente para la extracción es reutilizado después de su separación. Estos aspectos se discuten detalladamente en el trabajo publicado [35] y la tesis de maestría de J. Tovar-Rodríguez [42].

En la fig. 3.16 se muestra un diagrama esquemático de la nueva metodología propuesta para la remoción recuperación del CTAB de los mesoporos de materiales con estructura hexagonal MCM-41.



**Figura 3.16** Diferentes Métodos de remoción de CTAB de los mesoporos de la MCM-41. Se resalta la metodología desarrollada en este trabajo.



### 3.3 METODOLOGÍA

#### 3.3.1 Síntesis de Sn-MCM-41 e Y-MCM-41

La estructura mesoporosa MCM-41 con incorporación directa de estaño en la red cristalina fue sintetizada de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [18]. 25 gr de silica coloidal (solución acuosa al 40%) fueron añadidos lentamente a 49.93 gr de TMAOH (solución acuosa 1 M) y agitados a 300 rpm por 1 hr. En un contenedor por separado, 0.4765 gr de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 5 gr de agua desionizada y añadidos lentamente a la solución precursora de silicio a 300 rpm. A la solución resultante fueron añadidos lentamente y bajo agitación vigorosa, 14.66 gr de CTAB previamente disueltos en 8.6170 gr de agua desionizada. La composición final de la solución precursora fue:



La modificación con itrio de la estructura MCM-41 utilizando  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como sal precursora de itrio. El gel de síntesis fue calculado para obtener 20 gr de Y-MCM-41 con un 1% en peso de itrio en el material final y una relación Si/Y = 225. La composición final del gel fue:



La solución resultante se agito por 1 hr a 600 rpm bajo agitación mecánica y 1 hr bajo irradiación de ultrasonido. El proceso de cristalización fue llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable con internos recubiertos de teflón a 110°C por 72 hrs bajo condiciones de agitación estáticas y presión autógena. Al término del tiempo de cristalización, el reactor fue colocado en un baño de agua fría para detener la reacción. El producto obtenido se recuperó por centrifugación a 3500 rpm y se lavo varias veces con agua desionizada. El producto centrifugado se seco a 70°C por 12 hrs. En la fig. 3.17 se muestra un diagrama de bloques de la síntesis del proceso utilizado.

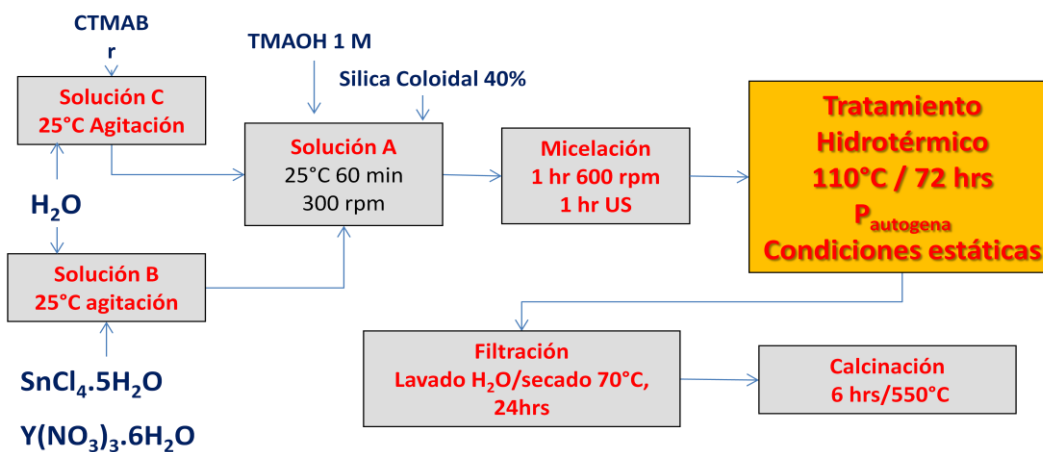


Figura 3.17. Diagrama de Bloques del proceso de síntesis de MCM-41.

### 3.3.2 Remoción de surfactante de las estructuras MCM-41

#### 3.3.2.1 Extracción por intercambio iónico asistida por ultrasonido en metanol

Se desarrollo un método de remoción de surfactante de las estructuras MCM-41 mediante un proceso a baja temperatura de remoción por extracción utilizando nitrato de amonio como agente de intercambio iónico y energía de ultrasonido a baja frecuencia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{US}/\text{MeOH}$ ). Para llevar a cabo estos experimentos, se utilizó un sonicador Vibra cell Sonics (VCX 750) con una frecuencia de 20KHz y un aplicador de 13 mm de diámetro. Los efectos de la concentración de sal de amonio ( $x_1$ ), la amplitud de ultrasonido ( $x_2$ ) y el tiempo de contacto ( $x_3$ ) fueron investigados mediante la metodología de superficie de respuesta utilizando un diseño Box-Behnken. En la tabla 3.5 se muestran los valores de frontera seleccionados para cada uno de los factores involucrados.

Las corridas experimentales se realizaron utilizando 0.5 g de Y-MCM-41. El material seco se cargó en un recipiente de vidrio donde previamente se disolvió la cantidad correspondiente de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $x_1$ ) en 80 ml de metanol. La dispersión resultante se sometió a irradiación con ultrasonido y agitación magnética a 300 rpm bajo un esquema de temperatura adiabático. El producto fue recuperado por centrifugación, lavado con metanol y secado a  $80^\circ\text{C}$  por 12 hrs.

**Tabla 3.5.** Valores de los factores a estudiar mediante el diseño Box-Behnke

Factor	Niveles <sup>a</sup>		
	-1	0	+1
$x_1$	0	25	50
$x_2$	22	40	60
$x_3$	5	10	15

<sup>a</sup>  $x_1$ =mM,  $x_2$ =%, and  $x_3$ =min

La mezcla de metanol/surfactante extraído se separó por destilación a  $70^\circ\text{C}$  hasta obtener una cantidad mínima en los fondos del matraz de destilación. El CTAB se recuperó mediante la evaporación controlada a  $40^\circ\text{C}$  de la solución concentrada de los fondos de destilación.

#### 3.3.2.2 Estudios comparativos de la degradación de surfactante utilizando los siguientes sistemas en un fotoreactor: UV/MW, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MW}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{MW}$ .

Estudios comparativos a la extracción con metanol por intercambio iónico y asistida por microondas se realizaron utilizando la estructura Sn-MCM-41. Para estos experimentos se utilizó un fotoreactor el cual permite la irradiación simultánea de microondas y ultravioleta a una muestra líquida. La idea de utilizar este sistema es debido a la versatilidad y la eficiencia en la rápida degradación de moléculas orgánicas en soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluidas []. Se exploraron tres diferentes sistemas oxidantes: 1) oxidación por irradiación simultánea de energía ultravioleta y microondas (UV/MW), 2) oxidación usando 400ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  + irradiación simultánea de UV/MW, y 3) mediante el reactivo Fenton 20 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  + 400 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$  + irradiación simultánea de UV/MW (sistema Foto-

Fenton). Los experimentos se realizaron cargando al fotoreactor 0.5 g de Sn-MCM-41 dispersos en 90 ml de H<sub>2</sub>O. La dispersión acuosa fue agitada a 300 rpm y se aplicaron 50 W de potencia de microondas a 2.45 GHz. Se trabajó a sistema adiabático hasta el punto de ebullición del agua donde se controló la temperatura por reflujo. La dispersión acuosa se mantuvo bajo estas condiciones por 60 min. El sólido se separó por centrifugación, se lavo con agua y se seco a 80°C por 12 hrs.

### **3.3.2.3 Calcinación**

Para fines comparativos, el surfactante se removió de los mesoporos utilizando el proceso convencional de calcinación a alta temperatura. Las muestras sintetizadas se sometieron a un proceso controlado de incremento de temperatura (1 °C/min) hasta llegar a 550°C y se mantuvieron a esta temperatura por 6 horas bajo atmosfera de aire. El proceso total considerando calentamiento, estado estable y enfriamiento duro más de 15 hrs.

### **3.3.3 Caracterización**

Los materiales MCM-41 fueron caracterizados mediante FTIR, EDS-SEM, SAXS, HR-TEM, <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si MAS NMR, TGA/TGA-FTIR y fisisorción de N<sub>2</sub> mediante el procedimiento general descrito en el apéndice AII.

## **3.4 CONCLUSIONES**

Se obtuvieron materiales mesoporosos altamente ordenados con estructura hexagonal tipo MCM-41 a base silice y modificados con estaño e itrio mediante síntesis hidrotérmica. La incorporación de ambos metales causó un incremento en el valor de los parámetros de red, siendo más apreciable en el caso del Y-MCM-41, además de presentar una mejor incorporación en la estructura hexagonal.

Un proceso de intercambio iónico líquido asistido por ultrasonido fue exitosamente desarrollado para la remoción del CTAB contenido en los mesoporos de las estructuras Y-MCM-41 y Sn-MCM-41. El uso de ultrasonido produce un aceleramiento en el proceso de disrupción de agregados micelares provocando una disminución en el tiempo de extracción del surfactante de los mesoporos. La eficiencia de remoción a las mejores condiciones fue cercana al 100% para el caso del Y-MCM.41 en un tiempo de contacto de 15 min.

Las ventajas de la metodología desarrollada no sólo impactan en los tiempos totales de remoción y los consumos energéticos asociados, sino que además permite obtener materiales con menor daño estructural y sobre todo, permite preservar características superficiales altamente deseables para ciertas aplicaciones que generalmente se pierden en los procesos de calcinación.

Por otro lado, esta metodología permite la recuperación y reúso del CTAB sin ningún tratamiento adicional después de la separación del solvente, el cual también es reciclado, para la síntesis de nuevos lotes de estructuras mesoporosas. Este hecho hace altamente atractiva esta metodología

debido a los costos asociados al CTAB, lo cual implica la obtención de materiales de alto desempeño a bajo costo.

## Bibliografía

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 1972, **31**, 578.
2. Chiola, V., Ritsko, E., Vanderpool, C.D., US Pat. 3 556 725, 1971.
3. S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Studies in Surface Science and Catalysis, 1994, **84**, 125-132.
4. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, y J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 1992, **114**, 10834.
5. C. T. Kresge; M. E. Leonowicz; W. J. Roth; J. C. Vartuli; J. S. Beck, Nature, 1992, **359**, 710.
6. C. T. Kresge, W.J. Roth, Chem. Soc. Rev., 2013, **42**, 3663.
7. The Atlas HLB system Atlas Chemical Industries, Inc., Wilmington, Del., 4th printing, May1971; and Proceedings Second Int. Congr. Sur. Act. 1426, Academic Press, New York, N.Y. 1957.
8. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, Science, 1995, **256**, 5199, 865.
9. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, Science, 1998, **279**, 548.
10. S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, Nat. Mater., 2003, **2**, 801.
11. N. Vlachy, D. Touraud, J. Heilmann and W. Kunz, Colloids Surf., B, 2009, **70**, 278.
12. C. Gerardin, J. Reboul, M. Bonne, B. Lebeau, Chem. Soc. Rev., 2013, **42**, 4217.
13. A. Corma, J.L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, Chem. Commun., 1998, **17**, 1899.
14. A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, Chem. Commun., 1994, 147.
15. Neumann, R., Khenkin, A. M., Chem. Commun., 1996, 2643.
16. S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, y R. Kumar, Journal of Catalysis, 2002, **207**, 213–223.
17. C.T. Campbell and C. H. F. Peden, Science, 2005, **309**, 713.
18. R. Gaydhankar, P.N. Joshi, P. Kalita and R. Kumar, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2007, **265**, 306.
19. C. F. Lochow and D. B. Kovacs, US Pat. 4 664 780, 1987.
20. G. K. Chitnis and J. A. Kowalski, US Pat. 5 908 548, 1999.
21. G. Xuegui, S. Lei, W. Jianxin, H. Shaoyun, M. Guangwei, Journal of Rare Earths, 2005, **23**, 521.
22. B. Naik and N. N. Ghosh, *Rec. Pat. Nanotech.*, 2009, **3**, 213-224.
23. J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16742.
24. A. Marcilla, M. Beltran, A. Gómez-Siurana, I. Martinez and D. Berenguer, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, **89**, 2330.
25. Y. Liu, Y. Pan, Z. Wang, P. Kuai and C. Liu, *Catal. Commun.*, 2010, **11**, 551-554.
26. B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2002, 1186.
27. L. López Pérez, M. J. Ortiz-Iniesta, Z. Zhang, I. Agirrezabal-Telleria, M. Santes, H. J. Heeres and I. Melián-Cabrera, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4747.
28. Z. Huang, H. Miao, J. Li, J. Wei, S. Kawi and M.W. Lai, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **118**, 170.

29. S. Hitz and R. Prins, *J. Catal.*, 1997, **168**, 194-206.
30. N. Lang and A. Tuel, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1961.
31. S. Jabariyan and M. A. Zanjanchi, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, **19**, 1087.
32. A. Corma, *Nature*, 2001, **412**, 423.
33. S. Valencia, A. Corma, *US Pat.* 5 968 473, 1999.
34. A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, M. Renz, *Arkivoc*, 2005, **9**, 124.
35. J. Gonzalez Rivera, J. Tovar Rodriguez, E. Bramanti, C. Duce, I. Longo, E. Fratini, I. R. Galindo Esquivel, C. Ferrari, *Journal of Material Chemistry A*, 2014. **DOI**: 10.1039/C3TA15078J
36. F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, **44**, 95.
37. Z. Zhang, J. Yin, H.J. Heeres and I. Melián-Cabrera, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, 176, 103.
38. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, *Colloid and Surface Chemistry*, *Pure Appl. Chem.* 1972, 31, 578.
39. J. Trébosc, J. W. Wiench, S. Huh, V. S.-Y. Lin, M. Pruski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(9), 3057-3068.
40. C. Ferrari, I. Longo, E. Tombari, L. Gasperini, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 2009, 8, A72.
41. C. Ferrari, I. Longo, E. Tombari and E. Bramanti, *J. Photoch. Photobio. A: Chem.*, 2009, 204, 115.
42. J. Tovar Rodríguez, *Tesis de Maestria*, Universidad de Guanajuato, 2014.

## CAPÍTULO 4

### **Modificación química, caracterización y estudio de la interacción con microondas de zeolita beta (Al-Beta) y zeolita beta modificada con metales alcalino y alcalino térreos (K-, Sn-, Zn-Beta), y su evaluación como catalizadores heterogéneos en la reacción de descomposición de celulosa microcristalina mediante tratamiento hidrotérmico asistido por microondas**

---

---

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

##### 4.1.1 Celulosa y su importancia como nueva materia prima para procesos sustentables

La creciente preocupación por el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, el impacto de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> y los incrementos en las demandas de energía, han impulsado la exploración de nuevos procesos catalíticos para posicionar a la biomasa celulósica como la nueva plataforma para la producción de productos químicos de alto valor agregado y para fines energéticos a partir de una fuente renovable [1,2]. El desarrollo de los procesos catalíticos sustentables para el tratamiento de biomasa podría proporcionar una potencial solución a largo plazo a la dependencia industrial de los combustibles fósiles.

La celulosa es el componente más abundante de la biomasa, su rendimiento anual aproximado es cerca de 720 mil millones de toneladas, lo cual representa alrededor del 40% de la materia orgánica obtenida mediante la fotosíntesis y la convierte en el recurso orgánico de mayor disponibilidad en el mundo [3]. De esta gran disponibilidad de materia orgánica, alrededor de 200 millones de toneladas de biomasa no comestible son procesadas para la obtención de productos de consumo humano, principalmente se utiliza como la materia prima para la industria del papel y productos de empaçado [4].

Las directrices en diseño de nuevos procesos químicos utilizando celulosa como materia prima están basadas en dos elementos claves principales: la depolimerización controlada, mediante reacciones de hidrólisis y/o deshidratación, y la transformación catalítica mediante una serie de reacciones en cascada, como la hidrogenación, oxidación, isomerización, etc. Estos elementos claves conducen al diseño de nuevos procesos sustentables para la obtención de intermediarios químicos o directamente de algunos productos de alto valor agregado [5].

La estructura molecular de la celulosa se ilustra en la fig. 4.1. El hidrocarburo está constituido por unidades D-anhidroglucopirinosas, las cuales se encuentran unidas mediante enlaces covalentes de los grupos acetales y los grupos hidróxi de los carbonos C<sub>4</sub> y C<sub>1</sub> de las unidades monoméricas.

La celulosa presenta al menos 7 formas alotrópicas de acuerdo a su naturaleza cristalina. Los diferentes polimorfos de la celulosa se pueden diferenciar cristalográficamente de acuerdo a los tamaños variables de la celda unitaria, esquemas de empaçamento y las interacciones de los distintos puentes de hidrógeno presentes en las cadenas poliméricas.

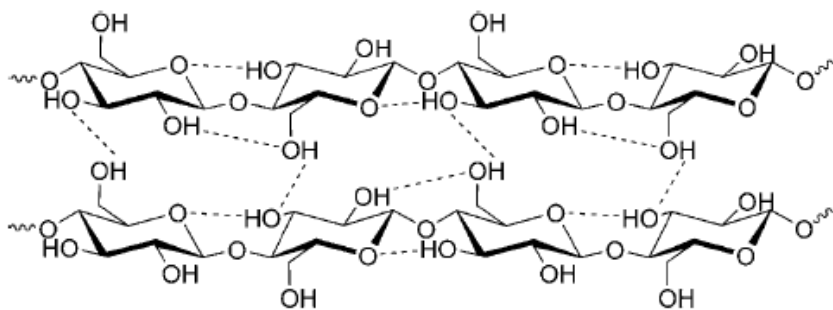


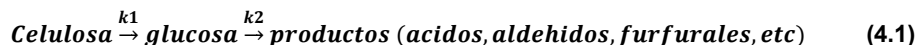
Figura 4.1 estructura molecular de la celulosa.

Además de la celulosa cristalina, un tipo de celulosa parcialmente amorfa ( $\alpha$ -celulosa) es comúnmente usada en investigación y desarrollo. La celulosa microcristalina ha mostrado los mayores desafíos en cuanto a su procesamiento. Por ejemplo, los procesos biotecnológicos requieren hasta 3 veces más tiempo de procesamiento usando celulosa microcristalina que la forma amorfa [6]. El tipo de celulosa depende de su método de purificación, en general,  $\alpha$ -celulosa es obtenida mediante la extracción alcalina de madera, y otros residuos de biomasa, mientras que la celulosa microcristalina ha sido obtenida por procesamientos enzimáticos puros [7].

#### 4.1.2 Hidrólisis de celulosa. Ácidos homogéneos

Uno de los procesos claves en el desarrollo de la química verde de la celulosa es la hidrólisis ácida, mediante la cual ocurre la transformación de los polisacáridos contenidos en la celulosa a las unidades monoméricas como la glucosa. De las azúcares obtenidas se pueden producir varios productos por procesos biológicos (fermentación), como el bio-etanol y el ácido láctico. El bioetanol es ampliamente utilizado como combustible en varios países del mundo [8], además de que se ha convertido en una materia prima para la producción de etileno.

La hidrólisis ácida de la celulosa puede ser modelada por una reacción de pseudo primer orden, seguida por la degradación de la glucosa formada:



Las constantes de reacción ( $k_1$  and  $k_2$ ) obedecen la ecuación de Arrhenius incluyendo los efectos de la temperatura (T) y la concentración del ácido ( $C_A$ ):

$$k_i = k_{i,0} C_A^{m_i} e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \quad (4.2)$$

Donde  $k_{i,0}$  es el factor pre-exponencial,  $m_i$  es el orden de reacción, R la constante de gas ideal y  $E_{a,i}$  la energía de activación. Para la descomposición de la celulosa a glucosa, la energía de activación se ha reportado en un rango de 172 a 189 KJ/mol [9]. Sin embargo, dependiendo el tipo de celulosa el modelo no puede predecir de manera confiable el comportamiento de la degradación ácida de la celulosa y sus cambios físicos durante el curso de la reacción.

La hidrólisis de la celulosa catalizada mediante ácidos homogéneos se describe como una reacción heterogénea en la cual el catalizador soluble en el solvente (agua), actúa sobre las partículas insolubles de celulosa. Por lo tanto, los efectos de transferencia de masa deben considerarse. Por ejemplo, se ha propuesto un modelo donde la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis y la longitud promedio de las cadenas cristalinas muestran una relación inversa [10].

Con el fin de abatir estos efectos, algunos métodos de pre-tratamiento, como la degradación mecánica, la degradación con vapor espontánea, etc. han sido explorados. Así, se ha demostrado que una reducción en la cristalinidad de la celulosa aumenta considerablemente su reactividad.

Algunas aproximaciones usando ácidos homogéneos para la hidrólisis de celulosa se han reportado utilizando  $H_2SO_4$  [11], HCl [12] y ácidos carboxílicos [13], además del procesamiento enzimático [6, 14].

La hidrólisis enzimática de la celulosa fue uno de los primeros procesos estudiados ya que presenta una alta selectividad. A pesar de lo anterior, éstos exhiben una serie de desventajas asociadas principalmente al costo de los biocatalizadores, largos tiempos de reacción y condiciones controladas de pH, temperatura, etc.

Por otro lado, la hidrólisis utilizando ácidos como el  $H_2SO_4$  es rápida y barata, pero otros factores como la corrosión, el uso de equipos especiales y los procesos añadidos para neutralizar el ácido residual deben considerarse, ya que generan costos asociados al manejo de residuos.

También se ha reportado el proceso de hidrólisis de celulosa sin el uso de catalizadores mediante procesamiento hidrotérmico a condiciones subcríticas y supercríticas del agua: Sasaki et al [14] desarrollaron un equipo especial para el tratamiento de la celulosa a 25 MPa y temperaturas de 290 a 400°C, alcanzando rendimientos de hasta el 75% con una distribución amplia de productos como azúcares, ácidos, etc. Sin embargo, a pesar de obtener buenos rendimientos en la reacción de hidrólisis, la implementación de este tipo de procesos no es del todo promisorio debido a los costos asociados al equipo especial utilizado.

Con el objetivo de abatir las desventajas mencionadas para los procesos enzimáticos, mediante el uso de ácidos homogéneos o el requerimiento de equipos de procesamiento especiales, en los últimos años se ha impulsado el desarrollo de catalizadores heterogéneos para el procesamiento de celulosa a condiciones menos severas que permitan generar procesos más económicos, rápidos y con menor impacto al ambiente.

#### **4.1.3 Catálisis heterogénea de celulosa. Sólidos ácidos**

Una serie de catalizadores sólidos se han reportado en la hidrólisis de celulosa para la obtención de glucosa principalmente. El trabajo de Onda et al [15] en el 2008 fue uno de los primeros estudios en reportar la hidrólisis de celulosa utilizando una serie de materiales inorgánicos sólidos, con características ácidas (Brönsted y Lewis) a base de carbón, silicio, aluminio, etc. Después de un pre tratamiento mecánico de la celulosa microcristalina por 48 hrs, obtuvieron un rendimiento



del 41% y una selectividad del 95% de glucosa en un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 24 hrs a 150°C usando un catalizador a base de carbón activado sulfatado (AC-SO<sub>3</sub>H). Además de los catalizadores a base de carbón sulfatado, también reportaron el uso de otros ácidos sólidos como zeolitas (Beta, ZSM-5, modernita), alúmina activada, zirconia sulfatada y resinas de intercambio iónico comerciales. La selectividad y los rendimientos dependen de la fuerza ácida del catalizador, no obstante, los mejores resultados se obtuvieron con AC-SO<sub>3</sub>H. Más aun, el reciclado del catalizador abrió un nuevo panorama en el tratamiento de celulosa para su hidrólisis usando catalizadores que abatían las desventajas de los ácidos homogéneos, sin embargo, los tiempos de reacción eran aun demasiado largos, pero menores a los tiempos requeridos en los procesos enzimáticos. Además de la glucosa, otros productos solubles no fueron caracterizados, los cuales presentan un alto porcentaje del rendimiento total.

Otros reportes sobre el uso de carbón activado con grupos sulfónicos confirmaron un alto desempeño en la transformación de celulosa a glucosa [16]. También se han reportado buenos rendimientos (75%) mediante el uso de resinas comerciales de intercambio iónico sulfatadas (CMK-3-SO<sub>3</sub>H), en el tratamiento de celulosa parcialmente amorfa mediante un pre-tratamiento por molienda [17].

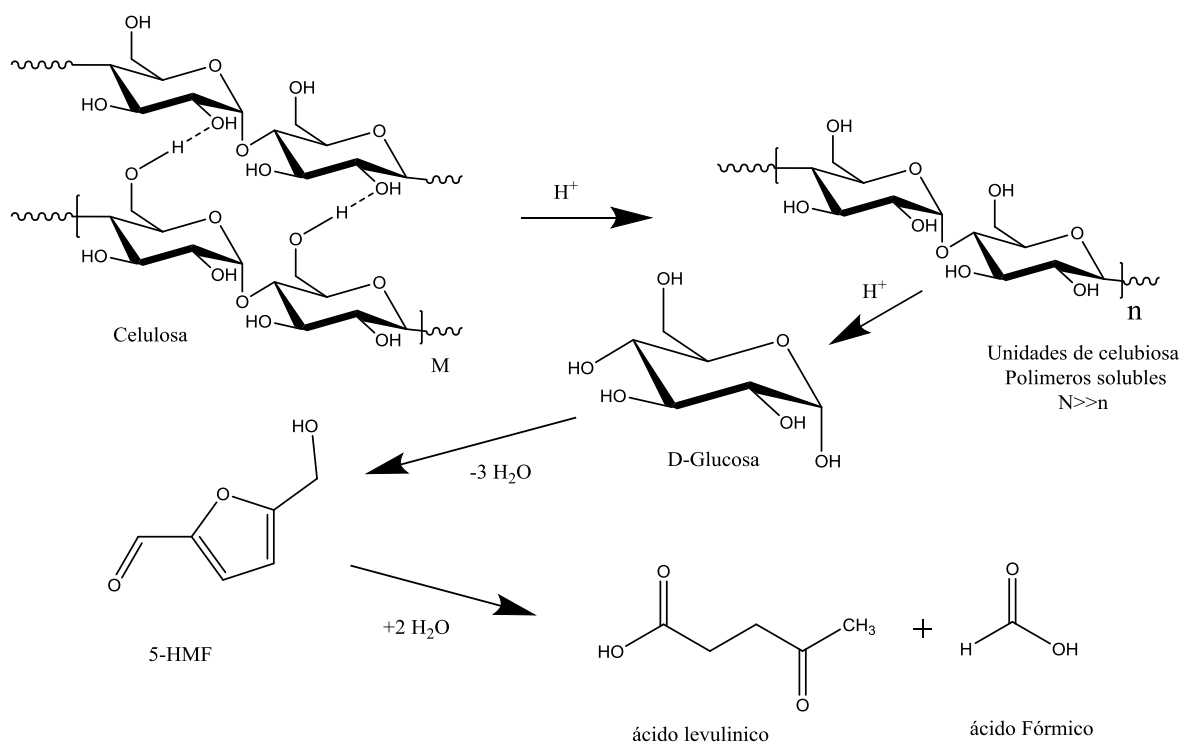
En general, la reacción de hidrólisis de celulosa se ve favorecida por pre-tratamientos mecánicos, como se menciono previamente en el caso del uso de ácidos homogéneos, y por la fuerza ácida de los sólidos utilizados.

Sin embargo, la modificación de la fuerza ácida (Brønsted y Lewis) no sólo influye en el rendimiento a glucosa, sino que también es posible modular la distribución de productos solubles obtenidos mediante el tratamiento hidrotérmico y catalizadores sólidos heterogéneos.

Se han reportado una serie de esquemas a partir de los cuales y mediante la modificación de condiciones de proceso y el uso de una gran gama de catalizadores heterogéneos, como zeolitas y zeotipos, resinas de intercambio iónico, sílices mesoporosas y sus modificaciones con diferentes metales de transición, es posible obtener además de la glucosa, el ácido levulínico, el ácido láctico, el 5-hidroximetil furfural, furfurales, ácido acético, y otros productos importantes en la nueva industria química sustentable. En la fig. 4.2 se muestra el esquema general aceptado del procesamiento ácido de celulosa y la distribución de productos intermedios, como el 5-HMF. El ácido levulínico es el compuesto referido como el último producto derivado de la hidrólisis ácida de la celulosa.

Aunque los catalizadores heterogéneos son deseables, también se ha reportado la obtención de una serie de productos de interés cuando ciertas sales de metales alcalino y alcalino térreos se han utilizado como catalizadores en el procesamiento de celulosa [18-19]. Por ejemplo, se ha reportado la obtención de algunos productos importantes como el ácido láctico, el ácido levulínico o el 5-hidroximetil furfural cuando se usaron sales de cromo, zinc, aluminio, hierro, cobre, et., en el procesamiento de celulosa. No obstante, el uso de sales metálicas (catalizador homogéneo)

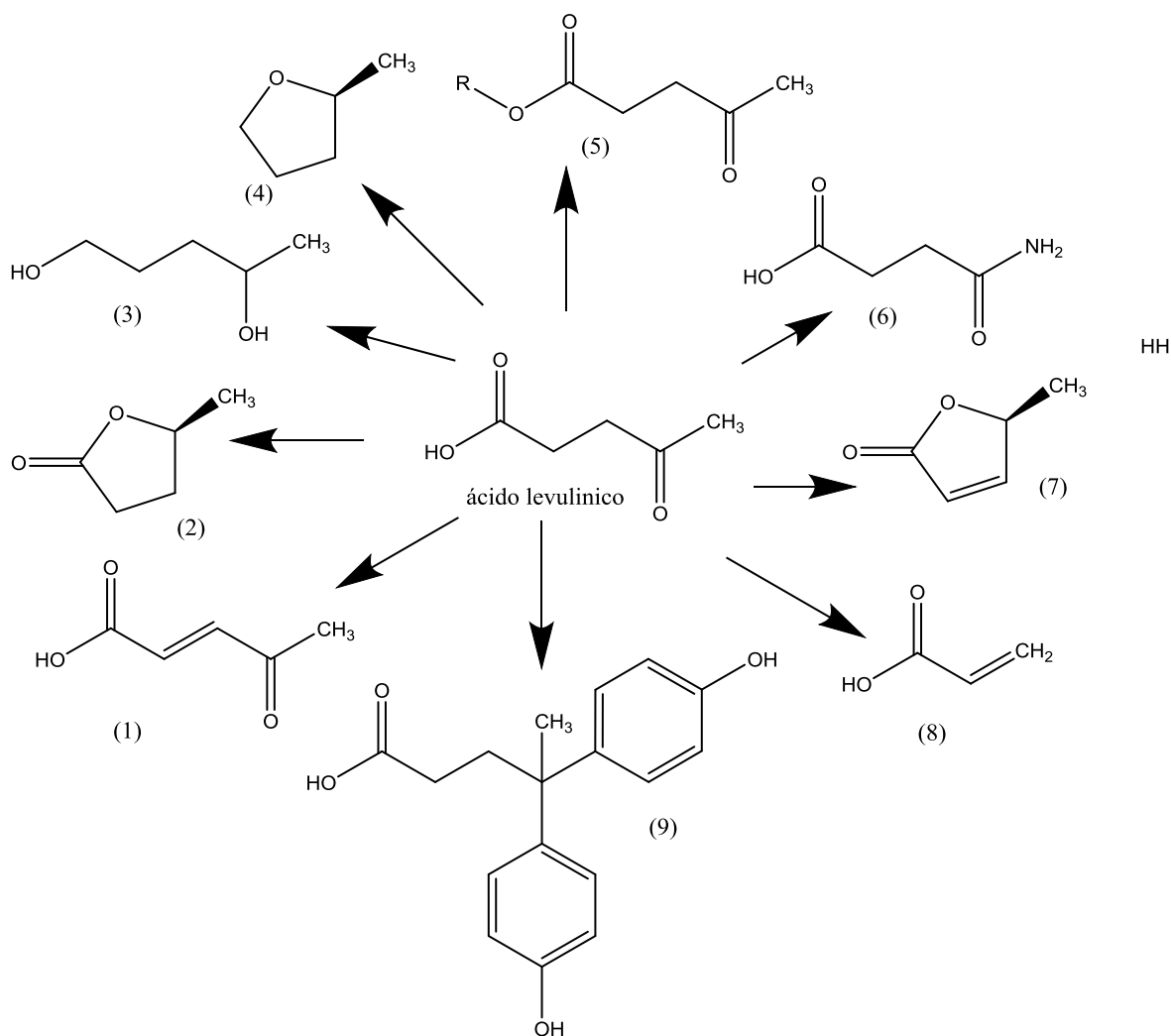
involucra otros factores, como un incremento en costos por la difícil o nula recuperación del catalizador, incremento en procesos de purificación y consideraciones ambientales y de seguridad.



**Figura 4.2** Hidrólisis ácida de celulosa. Mecanismo general

Para el diseño de nuevas estrategias selectivas y eficientes en el procesamiento de celulosa mediante catalizadores heterogéneos, se debe considerar además del tipo de sustrato (cristalinidad), el tipo de reacción que involucra la estructura molecular del sustrato y su interacción con el catalizador. Por ejemplo, los carbohidratos presentan un alto contenido de oxígeno en las moléculas. Las moléculas oxigenadas son difíciles de tratar mediante catálisis heterogénea. En este sentido se pueden identificar tres principales maneras de remover el oxígeno. La primera, es la búsqueda de alternativas que remuevan pequeñas moléculas de carbono altamente oxidadas, como el  $CO_2$ , el formaldehído y el ácido fórmico. Un ejemplo es la fermentación de carbohidratos como celulosa para la obtención de alcoholes (etanol) y  $CO_2$ . La segunda opción es mediante el proceso de gasificación de biomasa o el proceso Syngas, este proceso remueve oxígeno de las moléculas de carbohidratos con la formación de agua a expensas del consumo de una molécula de hidrógeno por cada átomo de oxígeno. La tercera opción y la que cobra relevancia en este trabajo, es mediante la depolimerización de celulosa mediante reacciones de deshidratación/isomerización que permita la obtención de compuestos, como el 5-HMF o ácido levulínico [20].

El ácido levulínico o ácido 4-oxopentanoico es un intermediario químico usado para la producción de algunos compuesto importantes, por ejemplo: el ácido  $\delta$ -aminolevulínico, el cual es un herbicida con una producción de 90 a 130 mil toneladas anuales y precios de 4 a 5 dólares/kg [21]; el ácido  $\beta$ -cetil acrílico, con una producción anual cercana a mil millones de toneladas con un precio proyectado de 3 dólares/kg y que es utilizado como monómero en la industria de los polímeros solubles en agua [22];y el ácido difenólico, con una producción cercana a 1800 millones de toneladas anuales y precios de 5 dólares/kg [23]. El ácido difenólico ha encontrado uso como un monómero sustituto del bis-fenol A en la producción de policarbonatos [24]. En la fig. 4.3 se muestran los principales productos obtenidos a partir del ácido levulínico [23].



**Figura 4.3** Compuestos derivados del ácido levulínico: (1) ácido B-cetil acrílico, (2)  $\gamma$ -valerolactona, (3) 1,4-pentanodiol, (4) 2-metil-tetrahydrofurano, (5) ésteres de levulinato, (6) d-aminolevulinato, (7) angelilactonas, (8) ácido acrílico y (9) ácido di-fenólico.

La formación de ácido levulínico a partir de la celulosa se describe como una serie de reacciones catalizadas por sitios ácidos que promueven la deshidratación de las hexosas formadas de la hidrólisis de la celulosa a 5-HMF, seguido por la apertura del anillo mediante la rehidratación, lo que produce ácido levulínico y ácido fórmico a la misma concentración molar. La enolización de la D-glucosa producida (transformación a fructuosa) se ha identificado como el paso clave en la formación de 5-HMF. Del mismo modo, se promueve una pequeña formación de furfural mediante la descomposición ácida de azúcares C<sub>5</sub>, como la xilosa o arabinosa.

Diversas aproximaciones se han explorado para la obtención directa de ácido levulínico a partir de celulosa. La estrategia más utilizada consiste en el uso de ácidos minerales como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en soluciones acuosas diluidas (2-5%). S.W. Fitzpatrick [25] reportó un proceso de obtención de ácido levulínico mediante dos etapas: la primera etapa involucra la formación de 5-HMF a partir de la hidrólisis de la celulosa en un reactor de flujo a temperaturas de entre 210 a 220°C y 25 MPa. La selectividad se controla mediante el tiempo de residencia, de 12 s para obtener un rendimiento elevado de 5-HMF. En la segunda etapa, el 5-HMF se convierte a ácido levulínico en un segundo reactor (tanque agitado) a condiciones menos severas (190-200°C y 1.4MPa) en un tiempo de residencia de 12 min. Mediante este proceso se han obtenido rendimientos de 0.5 kg de ácido levulínico por kg de celulosa en un proceso de planta piloto de 1 tonelada. El sustrato utilizado consta de desechos provenientes de la industria papelera.

A pesar de las notables ventajas del proceso descrito por S.W. Fitzpatrick [25], el uso de soluciones diluidas de ácido sulfúrico afecta la calidad del ácido levulínico obtenido por este proceso y se ve limitado su uso directo, debido al efecto inhibitor del ácido residual en reacciones subsecuentes donde se usan otros catalizadores heterogéneos. Más aun, los procesos para la purificación mediante extracción y/o destilación encarecen el proceso. Este hecho es algo similar a lo que ocurre en los procesos de refinación donde las fuentes de petróleo presentan un alto contenido en azufre.

En este sentido, algunos de los catalizadores sólidos heterogéneos explorados con el fin de superar estas desventajas, incluyen el uso de zeolitas (Faujasita) [26], resinas de intercambio iónico [27], zirconia sulfatada [28] o polímeros solubles en agua híper-ramificados con grupos sulfónicos [29]. Las ventajas asociadas a estos procesos son un recuperación sencilla del catalizador así como su reciclaje lo que implica ahorros en el proceso de producción.

El ácido láctico es otro producto de especial importancia en la industria química sustentable. El ácido láctico se usa en la industria alimenticia y debido a las características especiales que presenta el poli(ácido láctico), como su biodegradabilidad, se ha incrementado el interés de su obtención por procesos biotecnológicos [30].

Otros productos, como el 5-HMF son la base de una gran gama de compuestos con importancia industrial y de consumo [31]. Industrias tan variadas como la industria de los polímeros, donde el 5-HMF puede ser convertido a diversos monómeros [32], en la química fina, como intermediario para

aplicaciones en la industria alimenticia, cosmética y farmacéuticas y en cuestiones energéticas como la base para la producción de combustibles líquidos [33].

#### **4.1.4 Catálisis heterogénea de celulosa. Zeolitas y energía de microondas**

A pesar de las ventajas en actividad y eficiencia catalítica presentadas por las resinas de intercambio iónico en la hidrólisis de la celulosa, su estabilidad térmica se limita a temperaturas de hasta 130°C, lo que limita su potencial aplicación en el desarrollo de estos procesos. En este sentido, los materiales a base de sílice presentan un potencial considerable como catalizadores en el procesamiento de carbohidratos.

Como se mencionó en los capítulos 2 y 3, los materiales a base de sílice, como las zeolitas y zeotipos, o las estructuras mesoporosas MCM-41 presentan valores grandes de área superficial y volumen de poro, además una alta estabilidad térmica.

Debido al carácter ácido de las zeolitas, su estructura tridimensional de un sistema de poros y cavidades ordenadas que actúan como mallas moleculares, y su implementación en petroquímica, ha mejorado el suministro mundial de energía enormemente. La producción de gasolinas se incrementó desde el uso de zeolitas en los procesos catalíticos de la refinación del petróleo [34]. Así, las zeolitas son hoy en día una parte integral de cualquier refinería de combustibles fósiles, por lo que estos catalizadores son muy promisorios en el desarrollo de nuevas bio-refinerías.

Las zeolitas se pueden utilizar para la producción de combustibles líquidos a partir de fuentes renovables como el biogás (gasificación de biomasa), bioetanol (obtenido por fermentación) y compuestos oxigenados (pirolisis de biomasa) [35]. A pesar de ello, la versatilidad de estos materiales no sólo radica en la producción de compuestos líquidos para fines energéticos, sino que también es posible obtener compuestos de valor agregado a partir de fuentes renovables. Las zeolitas pueden ser utilizadas para la producción de olefinas, ya sea a partir de metanol, en el proceso MTO, o por deshidratación de etanol, propanol y butanol [36]. Otro proceso de relevancia en la química sustentable es la obtención de lactatos a partir de azúcares [37].

Por otro lado, los zeotipos como los stannosilicatos (Sn-Beta) y titanosilicatos (TS-1, Ti-Beta) han demostrado ser catalizadores altamente activos y selectivos para la conversión de carbohidratos. Estos materiales tienen diferente comportamiento catalítico que las zeolitas convencionales (aluminosilicatos) y debido al modulamiento de la fuerza ácida, parecen ser más compatibles con la naturaleza química de los carbohidratos [34]. Por lo que existe actualmente un gran interés en el desarrollo de estos materiales y su potencial aplicación dentro de la conversión de biomasa en el futuro [35, 38-39].

Una de las desventajas que puede eventualmente limitar el uso de las zeolitas en el procesamiento de celulosa, es la restricción del tamaño de poro, limitando su uso en el procesamiento de moléculas voluminosas como la celulosa. Por otro lado, los materiales mesoporosos como la MCM-41 pueden abatir eventualmente este hecho, sin embargo, su pobre estabilidad hidrotérmica los hace menos atractivos que las zeolitas, ya que éstas son estables en medios acuosos.

En el sentido de superar las limitaciones de las zeolitas o zeotipos a moléculas voluminosas como la celulosa, otros factores pueden entrar en juego, como un pre-tratamiento usando ácidos homogéneos o procesamientos mecánicos, con el fin de reducir cristalinidad. El uso de energía de microondas, también puede considerarse como una alternativa para el procesamiento de la celulosa. Debido al entrecruzamiento de las cadenas de celulosa, cierta cantidad de agua se encuentra fisiorbida en la molécula orgánica, un calentamiento rápido de los compuestos polares, puede ocasionar el rompimiento de las cadenas debido al incremento de presión por el cambio de fase del agua fisiorbida. En este sentido, el uso de energía de microondas para activar los procesos químicos en el tratamiento de celulosa es prometedor. No sólo en el hecho de disminuir los tiempos de procesamiento, sino que además puede abatir los problemas asociados a la cristalinidad del sustrato.

La activación química por irradiación de microondas en la hidrólisis catalizada por ácidos o bases diluidas, de materiales lignocelulósicos ha sido investigada. Por ejemplo, en la producción de etanol a partir de paja de trigo pre-tratado en medio alcalino asistida por microondas [40]. Wu et al reportaron la hidrólisis catalizada por ácidos sólidos de celulosa en agua bajo irradiación de microondas. [41]. En ese trabajo discute el efecto de la irradiación de microondas que implica la destrucción de las estructuras cristalinas de la celulosa. Los autores obtuvieron un rendimiento de 24% de azúcares reductores a 90°C después de 60 min de reacción. Sin embargo, se reportó una pérdida significativa del desempeño del catalizador en los estudios de reciclado, lo cual se asoció a la pérdida de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  (resina de intercambio iónico) promovida por la irradiación de microondas.

De manera general, los efectos observados al activar reacciones orgánicas usando microondas se han identificado como la disminución de los tiempos de reacción, incremento en los rendimientos de los productos, reacciones limpias y con fácil procesamiento, además de reducción en los efluentes residuales [42].

Hoy en día la química asistida por microondas está experimentando un crecimiento exponencial y es llevada a cabo generalmente usando una cavidad metálica cerrada, es decir, un horno de microondas [43]. Estos sistemas presentan una serie de limitaciones, pues los reactores químicos tradicionales conectados con componentes auxiliares no pueden ser introducidos en un horno y la mayoría de dispositivos auxiliares útiles no están permitidos por razones de seguridad. Además, el calentamiento local en el horno se produce en un modo impredecible y los resultados no siempre son reproducibles. Las aberturas de las paredes del horno de microondas son muy limitadas y el control visual y accesos manuales durante el proceso, no son posibles. Aplicaciones multidisciplinarias (diferentes dispositivos o detectores, sistemas acoplados o de flujo) son complicadas o incluso imposibles. Por lo tanto, el escalamiento industrial no es del todo promisorio y demanda altos costos de los proyectos y de inversiones directas. Por lo que los mayores inconvenientes para el escalado industrial, son las limitaciones de la pared de los equipos, las restricciones del volumen y la seguridad relacionada con la presencia de puntos calientes y las descargas dentro del equipo de reacción [43-44].

Por otro lado, los efectos de las microondas sobre el medio reaccionante están asociados con la polaridad o polaridad inducida de las moléculas reaccionantes y de los solventes, además de sus propiedades dieléctricas. El calentamiento generado por la energía de microondas no es similar al calentamiento convencional, donde los mecanismos de transferencia de energía ocurren por convección y conducción, sino que es debido a la pérdida dieléctrica. El calentamiento dieléctrico por la irradiación de microondas depende de la capacidad de un campo eléctrico a polarizar cargas en un material y su incapacidad de seguir cambios rápidos en un espacio de campo eléctrico. La polarización total depende de una serie de componentes, siendo los efectos principales que influyen en el calentamiento dieléctrico: la polarización dipolar, iónica e interfacial comúnmente [45]. La polarización dipolar se presenta cuando la energía de microondas pasa a través de la materia y las moléculas que presentan momento dipolar rotan y tratan de alinearse con el campo eléctrico. Las moléculas polares tienen una fuerte interacción con el campo eléctrico, donde la parte polar de la molécula tiende a alinearse por sí sola y oscila al ritmo de las oscilaciones del campo eléctrico de las microondas. Entonces, las colisiones y fricciones entre las moléculas en movimiento resultan en el calentamiento. Por ejemplo, en el caso de moléculas polares, como el agua, el campo eléctrico de las microondas provoca que tanto los dipolos permanentes como los inducidos roten al intentar alinearse con el campo oscilante, si se están empleando microondas en la frecuencia de 2.45 GHz, la molécula rotaría 2450 millones de veces por segundo siguiendo el campo eléctrico. Este movimiento molecular genera fricción entre las moléculas en rotación y se disipa energía en forma de calor. En general las moléculas polares responden mejor a las microondas. La polarización iónica es similar a la polarización dipolar. Si existen especies iónicas bajo un campo eléctrico, estas especies tienden a migrar de una a otra dirección dependiendo del campo eléctrico. Durante la migración se transfiere energía del campo eléctrico causando una interacción iónica que aumenta la velocidad de calentamiento de la solución. La conductividad iónica incrementa con la temperatura permitiendo que las soluciones iónicas sean fuertes absorbedores de la energía de microondas [46]. La polarización interfacial se presenta cuando una fase conductora se encuentra en contacto con un medio no conductor, lo que ocasiona una mezcla no homogénea con una constante dieléctrica dependiente de la frecuencia. Las pérdidas relacionadas a las interacciones de las cargas en la interfase se conocen el efecto Maxwell-Wagner [46].

Para obtener ventajas adicionales del uso de microondas en el diseño de procesos catalíticos heterogéneos, es necesario considerar la interacción del medio de reacción con el campo electromagnético. Existen tres maneras de interacción de los materiales con las microondas, 1) materiales que reflejan las microondas, por ejemplo, los metales son buenos conductores por lo que tienden a reflejar la energía de microondas y no se calientan debido a este hecho, 2) materiales que son transparentes a las microondas, por lo tanto no se calientan bajo la irradiación de la energía electromagnética, estos materiales sirven como buenos aislantes, y 3) materiales que absorben microondas y se calientan bajo su irradiación.

Dependiendo del tipo de material, se pueden construir equipos o sistemas con calentamiento selectivo. Este hecho puede ser ventajoso en catálisis heterogénea donde las microondas en

muchos casos no se absorben en los compuestos orgánicos pero interactúan directamente con los sitios metálicos en la superficie del catalizado y se pueden crear sitios calientes.

En este sentido, los efectos de la irradiación de microondas sobre un lecho de reacción, depende de la interacción de los materiales involucrados con las microondas, mientras más polares sean las moléculas, más significativa será el efecto de las microondas en el incremento de la temperatura. En términos cinéticos y de reactividad, el calor específico tiene que ser considerado de acuerdo a al mecanismo de reacción y, en particular, en como la polaridad del sistema de reacción es alterada con el progreso de la reacción [47].

Debido a la presencia de campos electromagnéticos en el dominio de los microporos, se ha reportado que las zeolitas son buenos absorbedores de las microondas, además de la interacción con los sitios metálicos en ciertas zeolitas soportadas [48]. Su estabilidad térmica y su tolerancia a los tratamientos hidrotérmicos, aunado al hecho de ser buenos absorbedores de microondas, hace a las zeolitas más atractivas que las resinas de intercambio iónico (materiales transparentes a las microondas y limitada estabilidad térmica) y las estructuras mesoporosas (sensibles a tratamiento hidrotérmico) en el diseño de procesos catalíticos heterogéneos asistidos por microondas para la conversión de celulosa mediante tratamiento hidrotérmico por ejemplo.

Finalmente, al considerar el uso de microondas como una herramienta poderosa para la transformación de celulosa en diversos compuestos de valor agregado, las limitaciones relacionadas a los reactores tradicionales tipo horno de microondas se pueden abatir mediante el uso de tecnologías donde la fuente de microondas pueda ser inmersa directamente en el centro del lecho de reacción [49]. Esta tecnología se conoce como aplicación coaxial de microondas y hace uso de una antena que mediante un cable conductor, permite transportar las microondas generadas desde la fuente, típicamente un magnetrón, al lecho de reacción [50]. Esta tecnología permite el diseño de equipos de proceso que abate las desventajas y restricciones de la tecnología tradicional en la química asistida por microondas.

El uso de zeolitas acoplado a la irradiación de microondas parece ser una aproximación ventajosa en el diseño de procesos para el tratamiento de carbohidratos. Más aun, debido al rápido calentamiento sobre las moléculas polares, la sinergia presentada por estos factores hace atractivo el procesamiento de celulosa microcristalina bajo este enfoque. Por lo que, en este capítulo se describe la reacción de hidrólisis de celulosa microcristalina mediante procesamiento hidrotérmico usando la forma ácida de la zeolita beta y su modificación con metales alcalinos y alcalino térreos (Zn, K, Sn) como catalizadores heterogéneos. Se presenta también una caracterización de las zeolitas mediante diversas técnicas analíticas, incluyendo el estudio de la interacción de las zeolitas con las microondas. La reacción se investigó bajo calentamiento convencional y mediante irradiación de microondas, donde las microondas son introducidas al reactor especialmente diseñado mediante una antena coaxial. Este sistema permite el control de factores como la presión, la potencia aplicada y reflejada y la temperatura, lo que lo hace un sistema muy versátil, incluso para el estudio de la interacción del campo electromagnético con los diferentes componentes de la reacción (solventes, sustrato, catalizador, productos). Los estudios de reciclo



del catalizador, los altos rendimientos alcanzados en cortos tiempos de reacción, hacen de este enfoque un aproximación atractiva para el procesamiento de celulosa microcristalina.

## 4.2 RESULTADOS

El análisis de resultados y la discusión de este trabajo se han dividido en 2 partes principales:

1. La primera parte de este trabajo reporta los resultados de la caracterización de zeolita beta comercial y sus modificaciones con potasio, zinc, y estaño mediante un proceso de intercambio iónico. Incluyendo la interacción de estos materiales con las microondas.
2. En la segunda parte se muestra el rendimiento y los productos obtenidos en la evaluación catalítica de estos materiales en la reacción de celulosa microcristalina asistida por microondas, incluyendo estudios de reciclaje de catalizador, así como la comparación del proceso llevado a cabo mediante calentamiento convencional.

### 4.2.1 Intercambio iónico y caracterización de zeolita Beta comercial con Potasio, Zinc y Estaño

Con el objetivo de modular las propiedades catalíticas de la zeolita Beta. La muestra comercial fue sometida a un proceso de intercambio iónico líquido convencional usando soluciones acuosas de potasio, zinc y estaño. Debido a que la combinación de las propiedades superficiales ácidas (Lewis y Brønsted), la valencia del catión estabilizante en la estructura y/o la presencia de partículas metálicas depositadas sobre la superficie, hacen de las zeolitas catalizadores bifuncionales.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis elemental obtenido por microanálisis EDS. Cuando la zeolita comercial  $\text{NH}_4$ -Beta se sometió al proceso de activación por calcinación para obtener la forma ácida H-Beta, un ligero incremento en la relación Si/Al es observado. Esta variación puede ser atribuida a la pérdida de aluminio de la estructura zeolítica debido al proceso de activación a alta temperatura. Se ha reportado que al no controlar el espesor de la capa catalítica a calentar, el catalizador pierde ciertas especies de aluminio, sin embargo, se encontró también un incremento en la actividad derivado del proceso de calcinación [51].

En el caso de la muestra Sn-Beta-IE, se utilizó un proceso simultáneo de desaluminización e intercambio iónico debido a que se ha reportado que el uso simultáneo de HCl y  $\text{SnCl}_4$  promueven la sustitución isomórfica de  $\text{Sn}^{4+}$  por aluminio tetracoordinado dentro de la estructura [52]. Al realizar este proceso, se obtuvo una alta concentración de estaño (21.7%), sin embargo, el estaño presente en la estructura Beta no presenta coordinación tetraédrica ( $\text{Sn}^{+4}$ ). Esto se comprobó con el análisis de la muestra Sn-Beta-IE por  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR, donde el análisis no mostró banda de resonancia a -450 ppm atribuida a los núcleos tetracoordinados de  $\text{Sn}^{+4}$  [53]. Estos resultados sugieren que el estaño está presente en forma de partículas de  $\text{SnO}_2$  depositadas sobre la superficie de la zeolita. El microanálisis para esta muestra, también mostró ciertas impurezas de cloruros. La presencia de cloruros en la muestra puede ser debido a que el  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se precipita parcialmente a bajos pH. En comparación con el tratamiento realizado a Sn-Beta-IE, se logró una

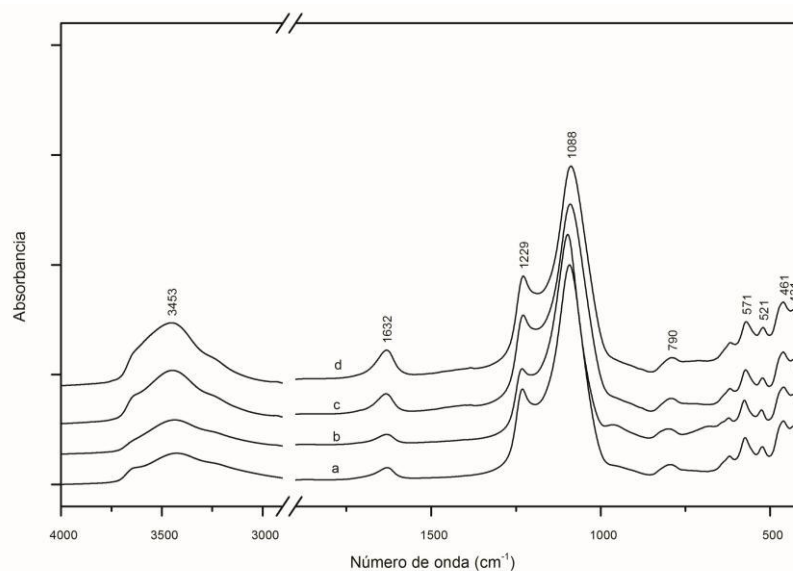
menor incorporación de cationes  $K^+$  y  $Zn^{2+}$  dentro de las estructuras K-Beta y Zn-Beta. Los cationes intercambiados muestran comportamiento básico en catálisis [54] y fueron introducidos para modular las propiedades ácido-básicas de la zeolita H-Beta.

**Tabla 4.1** Composición de Zeolitas intercambiadas obtenida por microanálisis EDS

Zeolita	Si (w/w)	Al(w/w)	M % w	Si/Al	% Cristalinidad <sup>c</sup>	
					571 cm <sup>-1</sup>	521 cm <sup>-1</sup>
H-Beta <sup>a</sup>	52.9	3.0	-----	32.0	100	100
K-Beta	48.4	2.9	4.5	30.3	97	87
Zn-Beta	50.5	3.1	6.5	30.1	99	90
Sn-Beta-IE <sup>b</sup>	36.0	0.9	21.7	74.8	91	90

<sup>a</sup>  $NH_4$ -Beta (Si/Al=25) datos del proveedor <sup>b</sup>0.4 w/w de Cl fue encontrado; <sup>c</sup> calculados de el área integrada de las bandas correspondientes en los espectros FTIR.

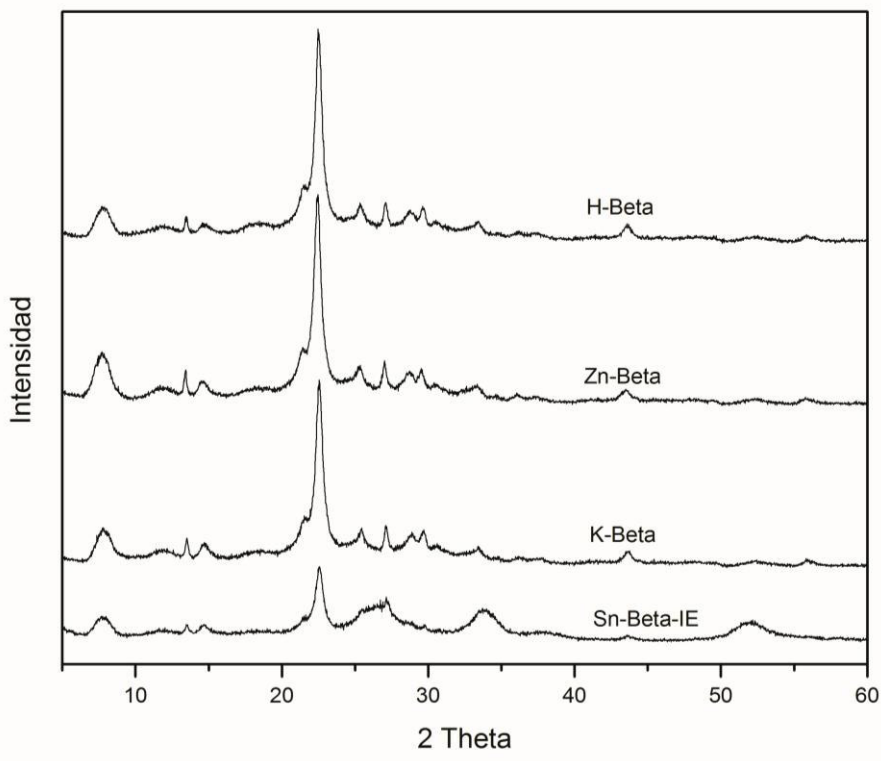
En la fig. 4.4 se muestran los espectros FTIR de las zeolitas intercambiadas. Información estructural para estos materiales puede ser obtenida a partir de la espectroscopia infrarrojo. La estructura de la zeolita Beta se asocia a las bandas a 571 y 521  $cm^{-1}$ . Cambios en la intensidad de estas bandas están asociados a cambios en la cristalinidad [55]. El porcentaje de cristalinidad mostrado en la tabla 4.1 fue determinado usando el área integrada de las bandas a 571 y 521  $cm^{-1}$  de los espectros FTIR mostrado en la fig. 4.4. Todos los espectros fueron normalizados con respecto a la banda a 1095  $cm^{-1}$ . H-Beta fue tomada como referencia (100% de cristalinidad)



**Figura 4.4** Espectros FTIR de zeolitas modificadas: (a) H-Beta, (b) Sn-Beta-IE, (c) K-Beta y (d) Zn-Beta

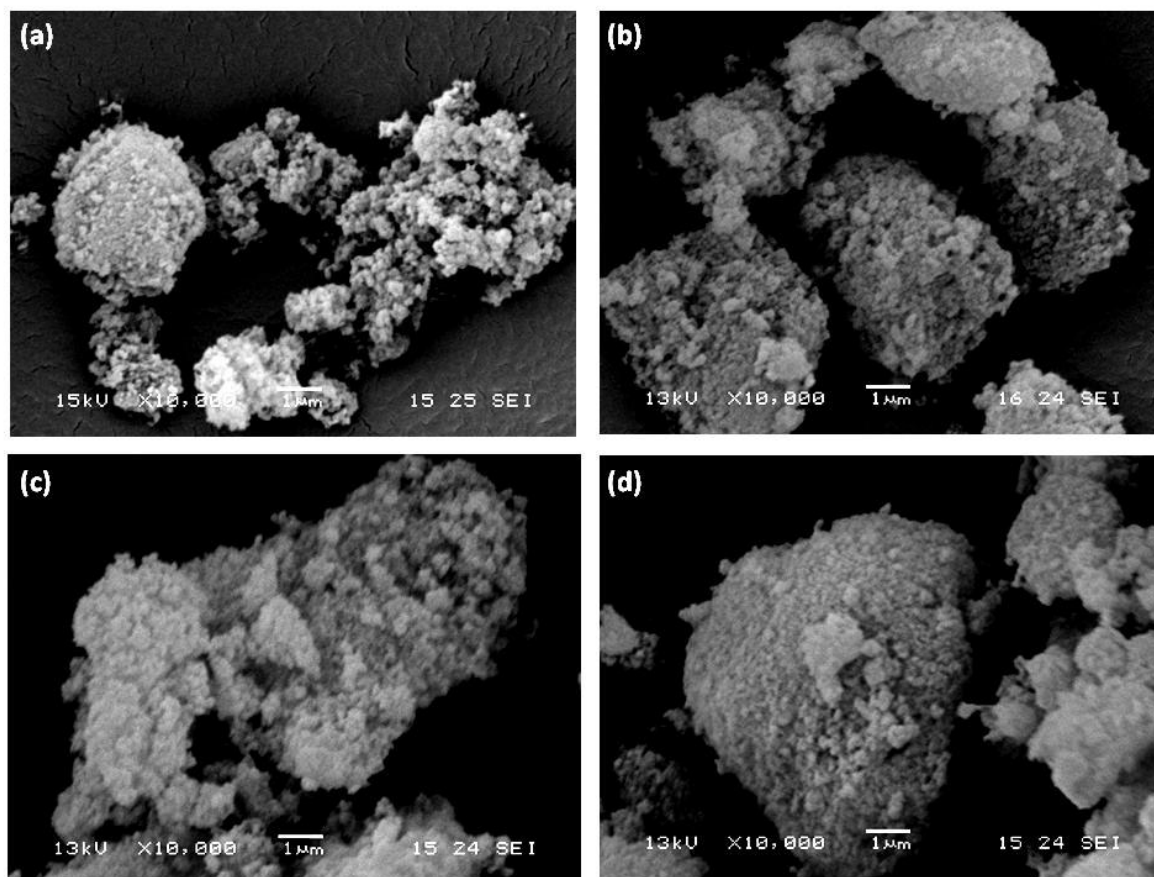
La zeolita H-Beta tratada con diferentes cationes metálicos, muestra una pérdida de cristalinidad debido a que ambas señales de adsorción decrecen en los espectros FTIR. Sn-Beta-IE muestra la mayor pérdida en cristalinidad considerando ambas bandas de adsorción. Esto puede atribuirse a la pérdida de aluminio promovida por el HCl y la presencia de partículas SnO<sub>2</sub> en la estructura. Por otro lado, K-Beta presenta mayor pérdida de cristalinidad asociada a la banda a 521cm<sup>-1</sup>. De acuerdo con la naturaleza de los metales intercambiados, los resultados sugieren que el impedimento estérico causado por la carga de los cationes puede afectar la estabilidad de los anillos dobles de 4 miembros y promover fuerte inestabilidad. En este sentido, la estructura puede parcialmente colapsar y la intensidad de la señal a 521cm<sup>-1</sup> decrece. Lo anterior puede sustentarse si además consideramos la relación entre el radio iónico, (K<sup>+</sup> (1.30 Å) > Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å) > Sn<sup>4+</sup> (0.71 Å)) y la relación Si/Al con la pérdida de cristalinidad.

En la fig. 4.5 se muestran los difractogramas de las muestras sometidas al proceso de intercambio iónico para las zeolitas modificadas. Estos resultados son concordantes con el análisis de cristalinidad realizado por FTIR. Las bandas de los espectros FTIR a 521 y 571 cm<sup>-1</sup> pueden asociarse a las señales de difracción a 7.7 y 22.4° respectivamente.



**Figura 4.5** Difractogramas de rayos x de las zeolitas intercambiadas.

Las micrografías SEM de las diferentes zeolitas modificadas se muestran en la fig. 4.6. H-Beta presenta pequeñas partículas agregadas con un tamaño de cristal de alrededor de 0.5  $\mu\text{m}$ . La morfología de todas las muestras es bastante irregular con algunas formas esféricas. Una ligera tendencia en cuanto al comportamiento en la agregación y cambios de forma se observa con la variación en la relación Si/Al y el catión intercambiado. Está establecido en la literatura que la estructura de la zeolita beta es intrínsecamente deformable debido a cambios en el contenido de aluminio y el catión intercambiado [56].

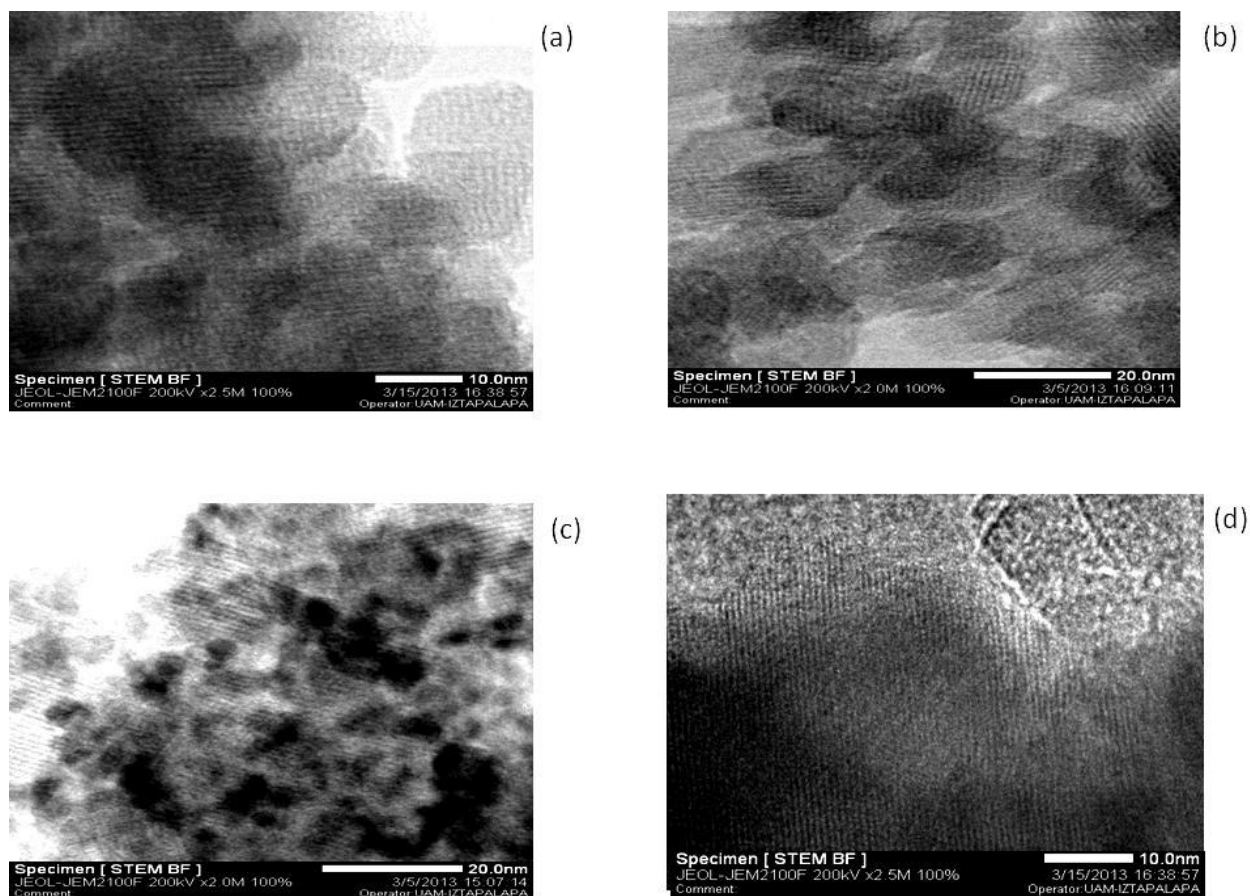


**Figura 4.6** Micrografías SEM de las diferentes zeolitas intercambiadas: (a) H-Beta, (b) K-Beta, (c) Zn-Beta, (d) Sn-Beta-IE.

La estructura microporosa de los materiales modificados se muestra en la fig. 4.7. Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de alta resolución (HR-TEM), muestran el sistema microporoso para las estructuras H-Beta, Zn-Beta y K-Beta. En el caso de la muestra Sn-Beta-IE se observa claramente la deposición de partículas de  $\text{SnO}_2$  debido al proceso de modificación y a la alta concentración de estaño alcanzado, como se muestra en la tabla 4.1. Se puede observar cómo las partículas de óxido de estaño obstruyen la entrada a la red microporosa debido al tamaño y distribución que tienen. El óxido de estaño no es activo en la reacción de interés y estos

resultados pueden correlacionarse con la actividad catalítica que se discutirá en secciones posteriores.

En el caso de los metales básicos K y Zn, no se observa daño considerable ni formación de partículas metálicas u óxidos de estos metales en la entrada de los microporos y de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X y FTIR, la estructura de la zeolita beta conserva básicamente la estructura microporosa original; Sin embargo, la actividad catalítica sí se ve modificada, como se mostrará más adelante.

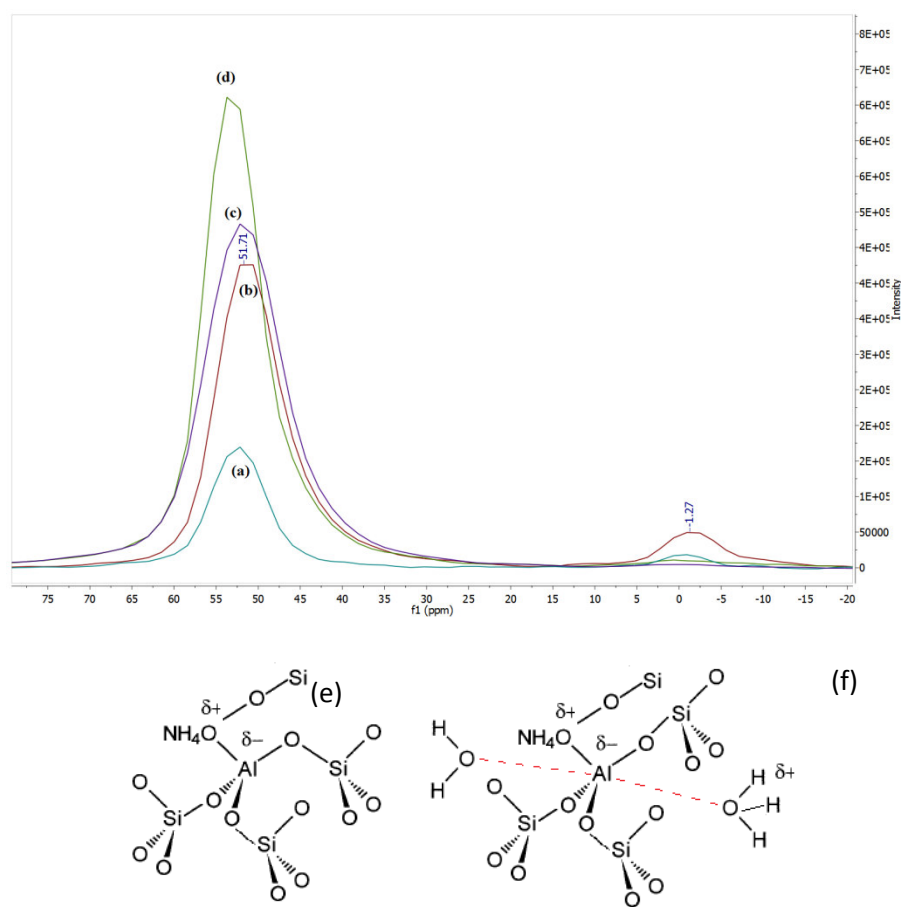


**Figura 4.7** Micrografías HR-TEM, análisis STEM para las muestras de las diferentes zeolitas modificadas: (a) H-Beta, (b) Zn-Beta, (c) Sn-Beta-IE, (d) K-Beta.

Con el objetivo de conocer las especies de aluminio presentes en la estructura de las zeolita beta y la zeolita beta modificada, se realizó la caracterización de las muestras de las zeolitas por resonancia magnética nuclear en estado sólido por la técnica de ángulo mágico (MAS-RMN) para los núcleos de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

Está bien establecido en la literatura que la técnica de MAS RMN puede ayudar a elucidar la estructura, cambios estructurales debido a modificaciones y la cuantificación de las especies de aluminio, silicio u otros núcleos de interés en la química de las zeolitas [57-58].

En la fig. 4.8 se muestran los espectros de resonancia de  $^{27}\text{Al}$  para las muestras H-Beta, Zn-Beta, K-Beta y Sn-Beta-IE. La estructura H-Beta (línea (b), fig. 4.8) exhibe dos bandas asociadas a las especies de aluminio: la banda centrada en 52.71 ppm está asociada a átomos de aluminio presentes dentro de la estructura de la zeolita  $[\text{Al}(\text{OSi})_4]$ , aluminio tetracoordinado (fig. 4.8-e). Además de aluminio tetracoordinado, las especies octaédricas o aluminio hexacoordinado se observan de acuerdo a la banda de resonancia centrada a 0 ppm y cuyos centros de aluminio corresponden a los ilustrados en la fig. 4.8-f.

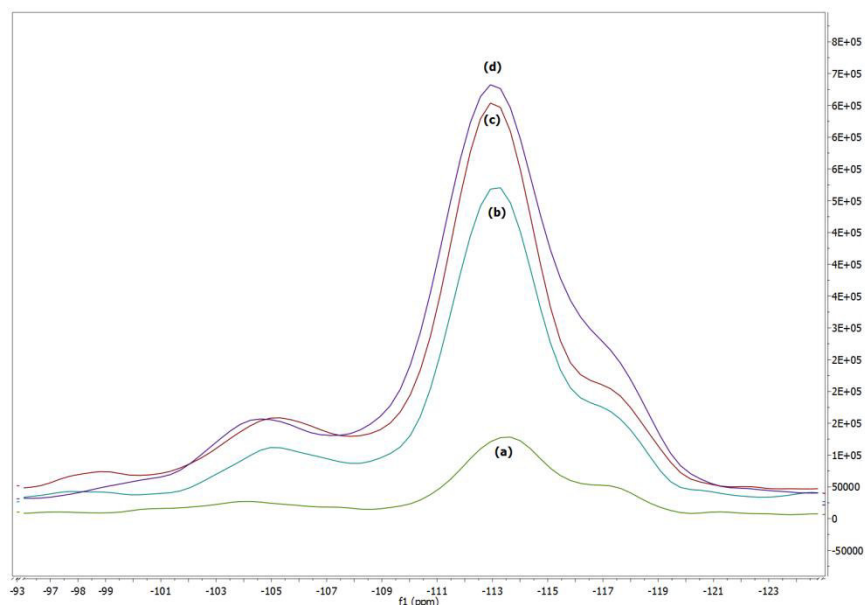


**Figura 4.8** Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las diferentes zeolitas modificadas: (a) Sn-Beta-IE, (b) H-Beta, (c) Zn-Beta, (d) K-Beta, (e) Átomo de aluminio dentro de la estructura beta (coordinación tetraédrica), (f) átomo de aluminio con coordinación octaédrica. Sitios presentes en la superficie de la estructura.

Todas las muestras de las zeolitas intercambiadas presentan una señal de resonancia alrededor de 52 ppm correspondientes a aluminio tetraédrico. La intensidad de la señal decrece en el orden: K-Beta, Zn-Beta, H-Beta y Sn-Beta-IE y puede relacionarse cualitativamente con la cantidad de especies de aluminio presentes. Debido a la interacción cuadrupolar del átomo de aluminio y a la anisotropía presentada en el análisis, los estudios cuantitativos deben ser considerados con precaución, es decir, los estudios de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR no permiten detectar todos los átomos de aluminio en la red. En este estudio se uso para fines cualitativos y considerando estos resultados siguen el comportamiento de acuerdo a la composición de átomos de aluminio mostrada en la tabla 4.1.

Las especies de aluminio hexacoordinado centradas alrededor de -1.27 ppm sólo se presentan en las muestras H-Beta y Sn-Beta-IE. La muestra Sn-Beta-IE puede presentar estas especies debido al tratamiento con HCl utilizado en el proceso de modificación.

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR se muestran en la fig. 4.9. La distribución de los valores individuales de cada entorno del núcleo de silicio se obtuvo mediante la deconvolución de los espectros obtenidos. La fig. 4.10 resume la distribución de las especies de silicio presentes en los materiales analizados: grupos  $\text{Q}^4$  (un átomo de silicio unido a un siloxano,  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ),  $\text{Q}^3$  (grupos silanoles aislados,  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ),  $\text{Q}^2$  (grupos silanoles germinales  $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ) y  $\text{Q}^1$  (que representa un átomo de silicio terminal). La deconvolución fue hecha considerando una distribución Gaussiana-Lorentziana, con una relación de 0.7, seleccionada para ajustar mejor el espectro típico de resonancia.

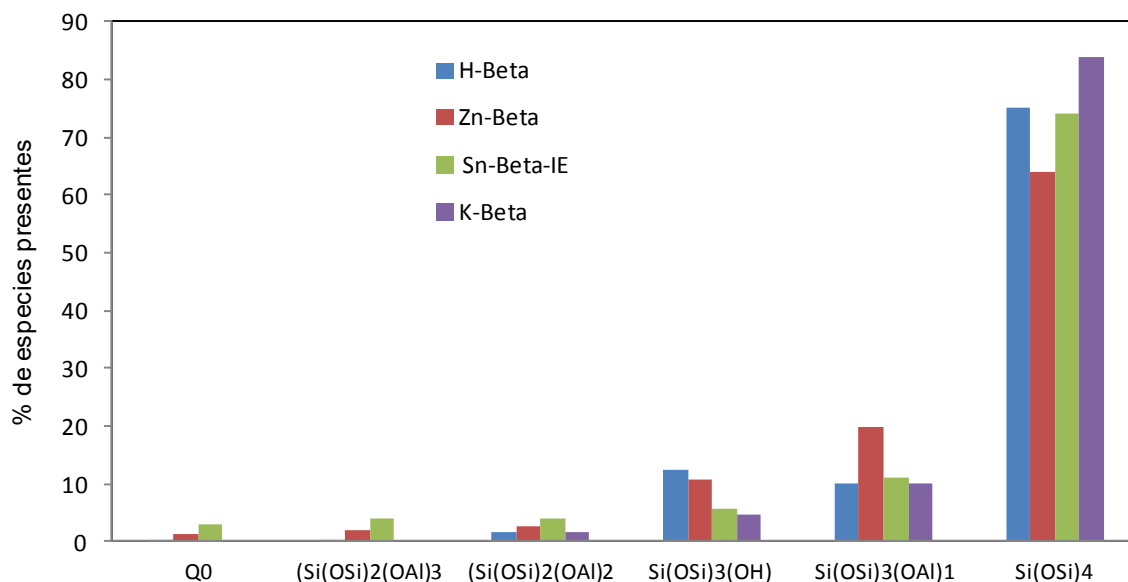


**Figura 4.9** Espectros  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las diferentes zeolitas modificadas: (a) Sn-Beta-IE, (b) K-Beta, (c) Zn-Beta, (d) H-Beta

Las especies de silicio tetracoordinado ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) presentes en la zeolita Beta se caracterizan por una banda de resonancia entre -111 y -117 ppm, y son las especies predominantes en las muestras debido a la concentración de silicio presente. La distribución de silicio tetracoordinado no se ve afectada por el proceso de modificación con estaño, lo que respalda el hecho de que el estaño se deposita sobre la superficie y no distorsiona el ambiente del silicio tetracoordinado. Por otro lado, la modificación con zinc provoca un aumento en los grupos  $\text{Q}^3$  y a la vez experimenta una disminución en la concentración de silicio tetracoordinado. Esto sugiere que las especies de zinc están distorsionando los entornos de silicio en la superficie, además de que  $\text{Q}^3$  también representa especies de aluminio estabilizadas por una carga positiva, lo que indica que el zinc se encuentra como especie iónica estabilizando cargas de los grupos  $\text{Q}^3$  con un aluminio en el entorno  $[\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1-\text{Zn}]$ . La distorsión de las especies resulta más evidente en comparación con el potasio debido al tamaño del radio iónico discutido previamente.

En todas las muestras mostradas en la fig. 4.9 se obtiene esta señal con intensidades que decrecen en el orden de: H-Beta>Zn-Beta>K-Beta>>Sn-Beta-IE. Estos valores son consistentes con los valores obtenidos para el porcentaje de cristalinidad mostrados en la tabla 4.1 y los difractogramas de la fig. 4.5. La especie más dañada estructuralmente es la zeolita que fue tratada con estaño. La concentración de silanoles se ve modificada por la presencia de metales en el orden Zn>Sn>K de acuerdo a la distribución de  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  mostrada en la fig.4.10.

Además de la coordinación del átomo de silicio, información sobre el ambiente de otras especies y su relación con átomos de aluminio puede ser obtenida a partir de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.



**Figura 4.10** Distribución de especies  $\text{Q}^n$  en las muestras modificadas mediante intercambio iónico.



Especies de silicio unida a 2 átomos de aluminio  $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2]$  presentan una banda de resonancia centrada en -98 ppm. Sólo pequeñas intensidades correspondientes a estas bandas se observan para la zeolita modificada y la concentración es evidentemente mayor para Sn-Beta-IE. Otras especies más predominantes y presentes en todas las muestras corresponden a los átomos de silicio unidos a un átomo de aluminio  $[\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1]$  o a un grupo hidroxilo  $[\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OSi})_1]$  y ambas especies generan una banda de resonancia centrada a -105 ppm. El tratamiento con HCl ocasiona que una mayor distribución de las especies de silicio en el material debido a que el proceso de desaluminización genera defectos en la superficie del material ocasionando una mayor concentración de silanoles por pérdida de sitios ácidos debidos al aluminio.

En general, las muestras intercambiadas con potasio y zinc conservan la estructura de la zeolita beta. En el caso de la muestra tratada con  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y HCl, sólo pequeñas intensidades de las especies de aluminio y silicio tetracoordinados están presentes. Esto sugiere que el tratamiento destruyó parte de la estructura y este catalizador presenta una mezcla de material cristalino con material amorfo.

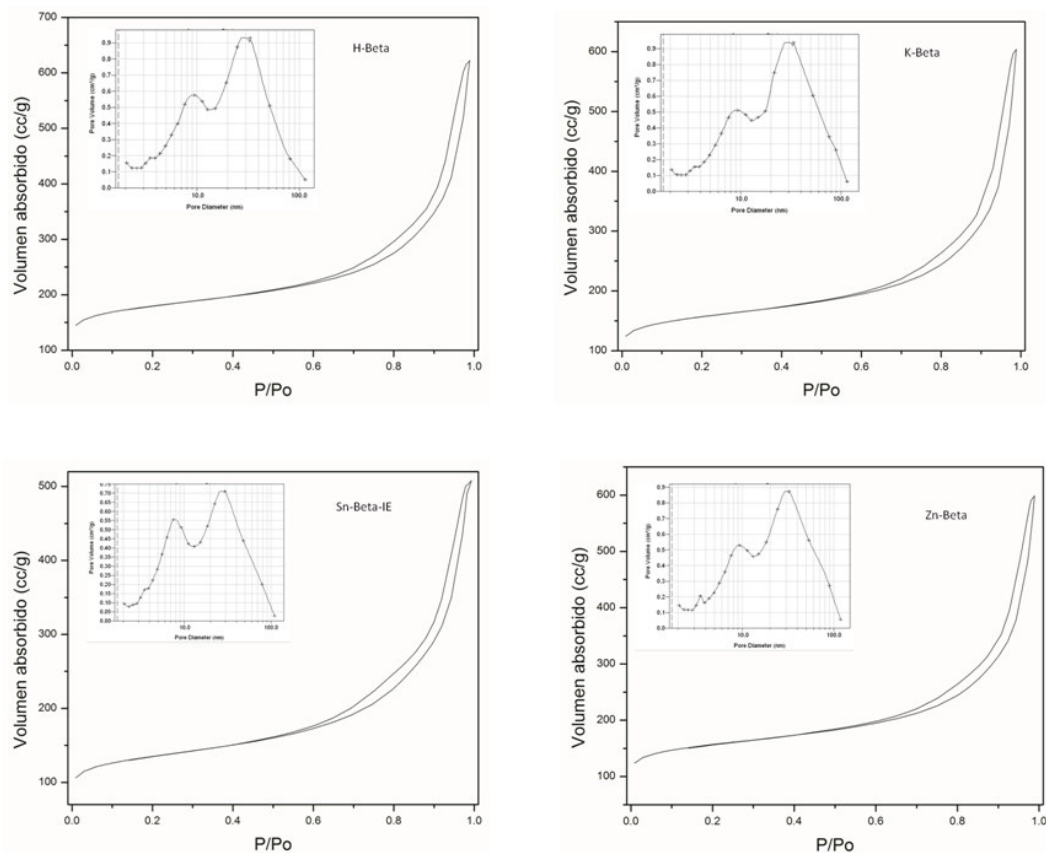
En la tabla 4.2 se muestran las propiedades texturales de la zeolita Beta y sus modificaciones por intercambio iónico. En general se observa una disminución del área superficial total cuando la zeolita fue modificada. La introducción de potasio y zinc genera una disminución del 13 % en el valor del área BET, mientras que la introducción de estaño presentó una pérdida cercana al 25%. La disminución en el área para la zeolita Sn-Beta-IE se puede deber a las partículas de estaño depositadas en la entrada del sistema microporoso mostrado en la fig. 4.7-c. En cuanto al volumen de microporo, la introducción de metales más voluminosos provoca una disminución en igual magnitud para todas las muestras analizadas. Mientras que no se observaron cambios significativos en los valores calculados del volumen de microporo.

**Tabla 4.2** Propiedades Texturales de zeolita-Beta y zeolita Beta modificada

Zeolita	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>1</sup>	ESA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>2</sup>	$V_{\text{microporo}}$ ( $\text{cc/g}$ )	$D_{\text{microporo}}$ ( $\text{nm}$ ) <sup>3</sup>
H-Beta	595	238	0.2	6.25
Zn-Beta	521	224	0.1	6.83
K-Beta	521	224	0.1	6.79
Sn-Beta-IE	449	199	0.1	6.71

<sup>1</sup> Determinada con la ecuación BET; <sup>2</sup> usando el método t, <sup>3</sup> usando el método BJH

En la fig. 4.11 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de microporo de acuerdo al método BJH. Las isotermas corresponden al Tipo I de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, presentando un pequeño lazo de histéresis tipo H4, lo que indica la existencia de microporosidad. En general las isotermas siguen el mismo comportamiento y no se observa cambio aparente derivado del proceso de modificación por intercambio iónico.



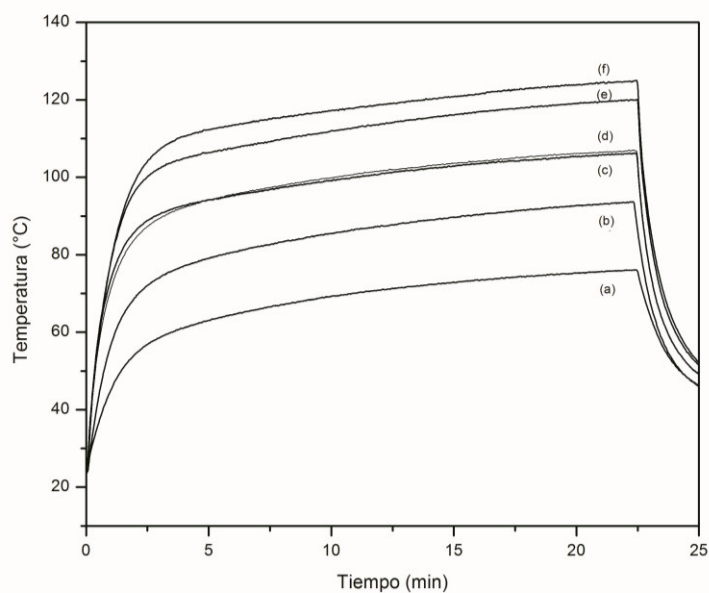
**Figura 4.11** Isothermas de adsorción para las zeolitas beta modificadas por intercambio iónico. La figura insertada corresponde a la distribución del tamaño de poro determinada por el método BJH.

Estos materiales se probaron en la reacción de conversión de celulosa microcristalina usando microondas como medio de calentamiento, por lo que el estudio de la interacción del catalizador con el campo electromagnético es un factor importante y a pesar de su relevancia en el diseño y evaluación de nuevos procesos en el procesamiento de celulosa, ha sido poco estudiado en la literatura. Como parte de la caracterización de los catalizadores, en este trabajo se investigó la interacción de las zeolitas individuales con la energía de microondas y también su interacción con el medio de reacción.

#### 4.2.2 Estudio de la Interacción de microondas con zeolitas

La interacción de las microondas con un material es usualmente determinado a través de la permitividad compleja  $\epsilon^*$ . La pérdida dieléctrica  $\epsilon''$  de un materia es un parámetro que representa la habilidad de absorber microondas y disiparlas en forma de calor.  $\epsilon''$  es una función de la temperatura, la densidad y la frecuencia de microondas y generalmente decrece con un incremento en la temperatura [42,50].

El uso de catalizadores heterogéneos en una reacción en fase líquida puede beneficiarse con el uso de microondas en una disminución en los consumos energéticos, un incremento en la velocidad de reacción, menores tiempos de residencia y ahorro en tamaño de los equipos de reacción [59]. En la fig. 4.12 se muestran los perfiles de temperatura de las diferentes zeolitas modificadas cuando fueron irradiadas con una potencia de 100 W. se ha reportado en la literatura que sitios específicos como grupos silanoles-OH y algunos óxidos metálicos en la estructura de la zeolita Beta tienen la habilidad de absorber microondas [59-60]. En este trabajo se encontró que la mayor respuesta a las microondas la presentó la zeolita intercambiada con potasio, K-Beta, mientras que la alúmina pura mostró la respuesta más baja. En general las zeolitas modificadas se comportaron como: K-Beta >> NH<sub>4</sub>-Beta >> Sn-Beta ≈ Zn-Beta >> H-Beta ≥ Alúmina. La fig. 4.12 muestra la capacidad de las zeolitas de interactuar con la energía electromagnética, además también sugiere que la naturaleza del catión intercambiado puede afectar la absorción de microondas en estos materiales.



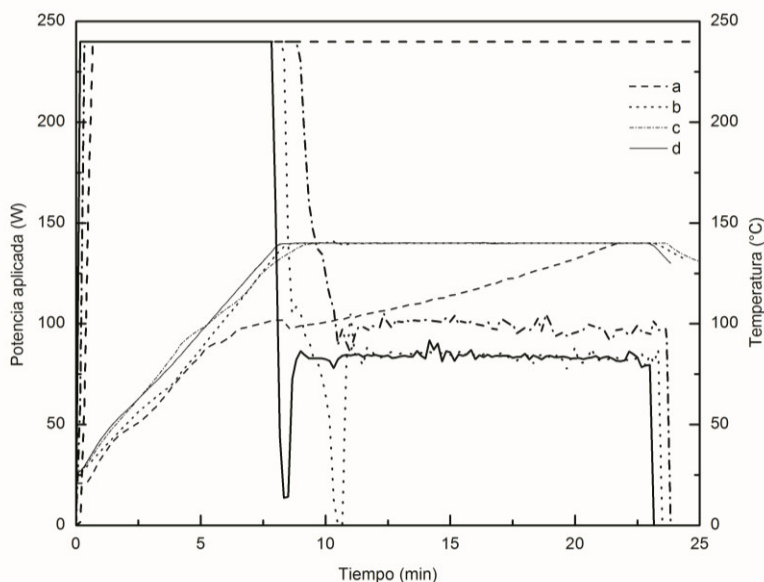
**Figura 4.12** Perfil de temperatura de las diferentes zeolitas modificadas sometidas a una potencia de 100 W por 25 min.: (a) alúmina, (b) H-Beta, (c) Sn-Beta, (d) Zn-Beta, (e) NH<sub>4</sub>-Beta, (f) K-Beta.

### 4.2.3 REACCIÓN HETEROGÉNEA DE CELULOSA MICROCRISTALINA USANDO ZEOLITA BETA Y ZEOLITA BETA MODIFICADA MEDIANTE UN PROCESO HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS

#### 4.2.3.1 Efecto de la irradiación de microondas en el sistema de reacción

Pocos datos se encuentran reportados en la literatura que involucren la interacción de las microondas con zeolitas y más aun, con el procesamiento catalítico heterogéneo de celulosa microcristalina, a pesar de su importancia en investigación de nuevas tecnologías y desarrollo de nuevos procesos en el área de la química sustentable.

En este trabajo, se estudió la interacción de microondas con el sistema de reacción (sustrato, solvente, catalizador, presión, etc.). En la fig. 4.13 se muestran los perfiles de temperatura y potencia aplicada cuando se reaccionó una dispersión al 5% en peso de celulosa microcristalina en una solución acuosa 5 mM de HCl a una presión inicial de 10 bar. Estos perfiles muestran las tres típicas regiones de un sistema de calentamiento en una reacción: calentamiento, estado estable y enfriamiento.



**Figura 4.13** Perfiles de potencia aplicada (-----, eje izquierdo) y temperatura (----, eje derecho). Condiciones de reacción: Máxima potencia aplicada: 240 W, celulosa microcristalina al 5% en 5 mM HCl, 0.5 g de zeolita, V = 70 mL, 500 RPM; (a) presión autógena usando H-Beta, (b) alta presión usando H-Beta, (c) alta presión sin catalizador, (d) alta presión con 2.0 g de H-Beta.

Cuando la celulosa microcristalina es sometida a un procesamiento hidrotérmico, la temperatura requerida es alta, por lo que las propiedades dieléctricas del medio generalmente decrecen. Lo anterior se cumple cuando solamente se usa agua como medio de reacción. En este trabajo, el medio de reacción fue agua desionizada, además de introducir HCl en concentraciones muy bajas (5mM) para promover la hidrólisis de la celulosa microcristalina, ya que es insoluble en agua y el tamaño de partícula de 50  $\mu\text{M}$  es muy superior al catalizador heterogéneo. La presencia del ion hidronio ( $\text{H}^+$ ) no solo actúa como catalizador homogéneo promoviendo la hidrólisis primaria de las partículas de celulosa, sino que también contribuye a incrementar la permitividad del medio de reacción, mejorando la velocidad de calentamiento por efecto de la conductividad iónica.

Si la presión no es controlada inicialmente (esquema de presión autógena), la velocidad de calentamiento es fuertemente influenciada por los cambios en la densidad del medio, debido a una caída de  $\epsilon''$  del medio de reacción, y por lo tanto, el tiempo calentamiento de reacción se incrementa (ver fig. 4.13 curva a).

Cuando el estado estable es alcanzado (en el esquema de reacción a alta presión inicial), la presencia del catalizador (zeolita y HCl, fig. 4.13 curva b) juega un papel importante en la demanda de energía debido a que la potencia requerida para mantener la temperatura en el estado estable decrece en un 15% con respecto al sistema sin catalizador (celulosa en agua, fig. 4.13 curva c). Este hecho también se observa cuando la cantidad de zeolita se incrementa (fig. 4.13 curva d) debido a que el tiempo necesario para alcanzar la temperatura objetivo se reduce.

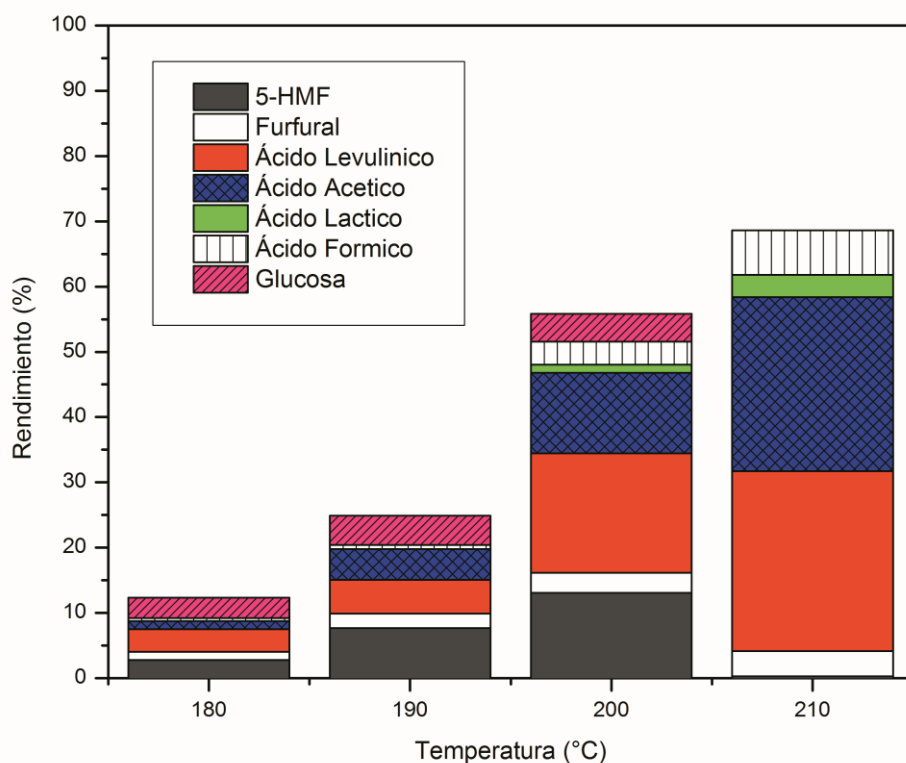
#### **4.2.3.2 Análisis cromatográfico de los productos de la reacción heterogénea de celulosa microcristalina asistida por microondas.**

El análisis de los productos obtenidos de la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina usando catalizadores heterogéneos y asistida por microondas fue realizado usando cromatografía líquida de fase inversa y se muestran en las fig. 4.14, 4.15 y 4.16.

Para determinar las condiciones de reacción que permitieran obtener los mayores rendimientos a los productos seleccionados, primero se estudió el efecto del tiempo y la temperatura utilizando la forma ácida de la zeolita comercial H-Beta. En la fig. 4.14 se muestran los resultados de la reacción a 4 diferentes temperaturas (de 180 a 210°C).

El medio de reacción fue irradiado con microondas a una potencia constante (230 W) hasta que se alcanzó la temperatura objetivo (alrededor de 30 min), después se mantuvo la temperatura por 30 min variando la potencia de microondas aplicada. Como se observa en la fig. 4.14 existe una fuerte dependencia del sistema de reacción con la temperatura. El rendimiento total de los productos identificados (glucosa, ácido levulínico, ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, 5-HMF y furfural) aumenta de 12.3 % a 68.6% al aumentar la temperatura de reacción de 180 a 210°C. La distribución de productos también se ve modificada por el incremento de la temperatura. Se obtuvieron buenos rendimientos de glucosa y 5-HMF a baja temperatura, sin embargo, a mayor temperatura la glucosa presenta una disminución en su concentración, consumiéndose

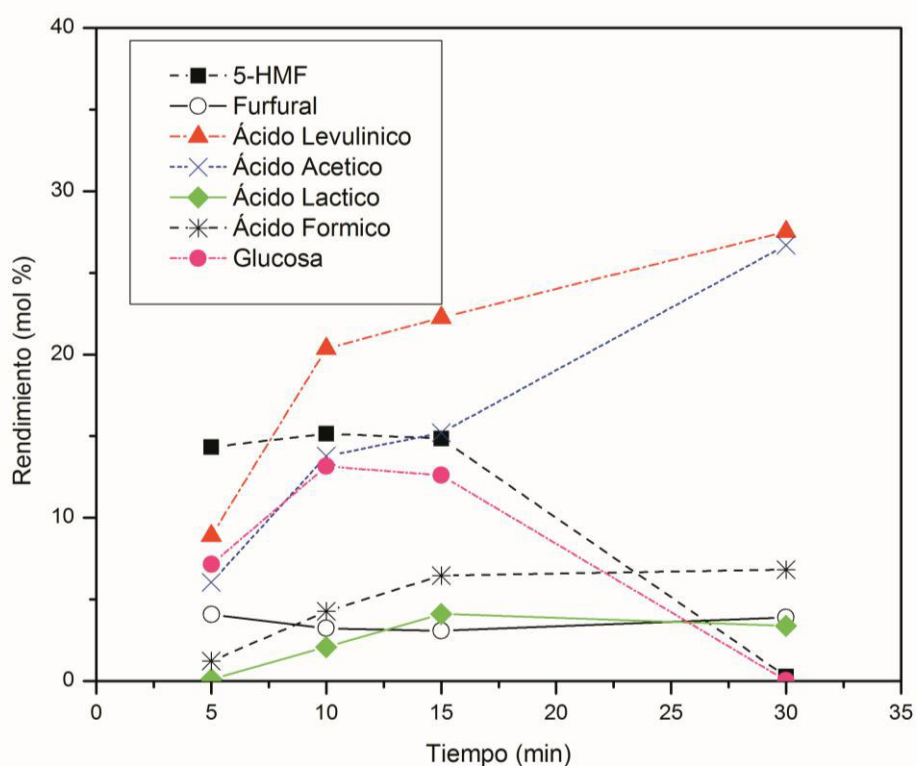
completamente a 210°C y 30 min de reacción a condiciones isotérmicas. El 5-HMF presenta un comportamiento similar, aunque su concentración se incrementa de 180 a 200°C y después de 30 min a 210°C la concentración disminuye a menos del 0.5%. La concentración de ácido acético y el ácido levulínico se incrementa con el incremento de la temperatura al igual que la del furfural y el ácido láctico. A temperaturas debajo de 190°C, el ácido láctico no fue detectado. El rendimiento de ácido levulínico se ve fuertemente beneficiado con el incremento de la temperatura debido a que el rendimiento se modifica de 3.4% a 27.5%. La disminución en el rendimiento de la glucosa y el 5-HMF a 210°C se puede deber a una serie de reacciones laterales a este nivel de temperatura. De cualquier manera, las moléculas producidas en estas reacciones laterales no fueron identificadas.



**Figura 4.14** Efecto de la temperatura de reacción en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas. Condiciones de reacción: 5% de celulosa, 0.5 g de zeolita en 70 ml de 5 mM HCl, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (potencia de MW = 240 W) y después mantenido por 30 min (estado estable, 100-120 W).

Con el objetivo de explorar el comportamiento del rendimiento total y la distribución de productos con el tiempo, se realizaron experimentos al nivel más alto de temperatura (mayor rendimiento total

encontrado). En la fig. 4.15 se muestran los resultados de la reacción al modificar el tiempo de reacción a condiciones isotérmicas (210°C). Después de 15 min de condiciones de reacción isotérmicas, el rendimiento de glucosa y 5-HMF empieza a decrecer y transcurridos 30 minutos, la concentración de ambos se acerca al límite de detección del método cromatográfico (150  $\mu$ M y 5  $\mu$ M respectivamente). Por otro lado, el rendimiento de moléculas más pequeñas como el ácido levulínico y el ácido acético empieza a incrementarse con el tiempo. El mayor rendimiento de ácido láctico se alcanzó tras 15 min de reacción. Al incrementar el tiempo de reacción, el rendimiento total decrece debido al consumo de algunos productos identificados, y el mayor rendimiento total determinado (78.6%) se obtuvo a los 15 min de reacción isotérmica.

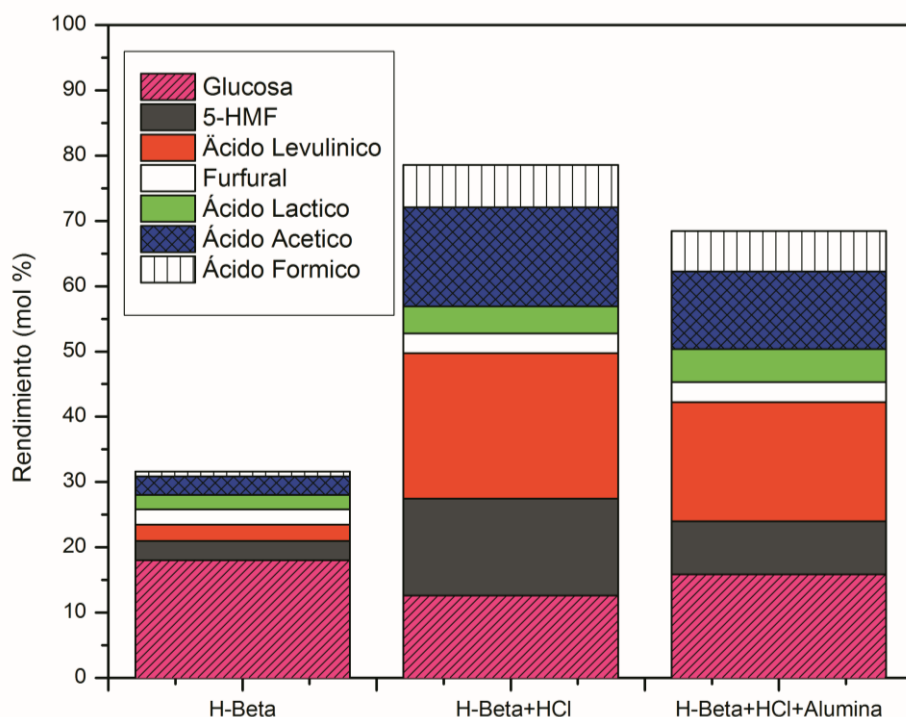


**Figura 4.15** Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de los productos identificados en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas. Condiciones de reacción: 5% de celulosa, 0.5 g de zeolita en 70 ml de 5 mM de HCl, T = 210°C, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (potencia de MW = 240 W) y después mantenido por 5, 10, 15 o 30 min (estado estable, 100-120 W).

Una vez analizados los efectos del tiempo y la temperatura de reacción se probaron diferentes esquemas catalíticos. En la fig. 4.16 se muestra la combinación de la zeolita beta (H-Beta) cuando

se combinó con alúmina neutra activada y también el efecto individual del catalizador sin HCl. Para estos experimentos se fijó la temperatura a 210°C y 15 min de condiciones isotérmicas. Estas condiciones se eligieron para evitar la completa transformación de glucosa y 5-HMF, y así poder cuantificar de manera más precisa los compuestos identificados y que son producidos en la reacción.

Cuando H-Beta fue usada como catalizador se alcanzó un rendimiento total del 31.6% (calculado de acuerdo a la ec. 1), con un rendimiento del 18.5% de glucosa como principal producto (ver fig. 4.16).



**Figura 4.16** Efecto del sistema catalítico en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas. Condiciones de reacción: 5% de celulosa, 0.5 g de zeolita en 70 ml de agua, T = 210°C, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (potencia de MW = 240 W) y después mantenido por 15 min (estado estable, 100-120 W).

El proceso desarrollado en este trabajo muestra claras ventajas comparado al reportado por Onda, et al [15], donde se hizo uso de calentamiento convencional. Onda et al [15] reportan un rendimiento del 12% de glucosa y un 6% de subproductos solubles en agua, en un tiempo de reacción de 24 hrs usando H-Beta con una relación Si/Al=75 como catalizador heterogéneo.



Como se mencionó previamente, se adicionó una cantidad de 5 mM de HCl al medio de reacción con el objetivo de incrementar la hidrólisis de celulosa y promover la formación de polisacáridos de mayor solubilidad que puedan interactuar con el catalizador heterogéneo. En la fig. 4.16 se muestra un considerable aumento en el rendimiento total (78.6%) obtenido cuando se utilizó un sistema catalítico híbrido, es decir, al utilizar simultáneamente H-Beta como catalizador heterogéneo y HCl como catalizador homogéneo. En esta aproximación, el principal producto fue el ácido levulínico con un incremento en el rendimiento del 2.5 al 22.3%.

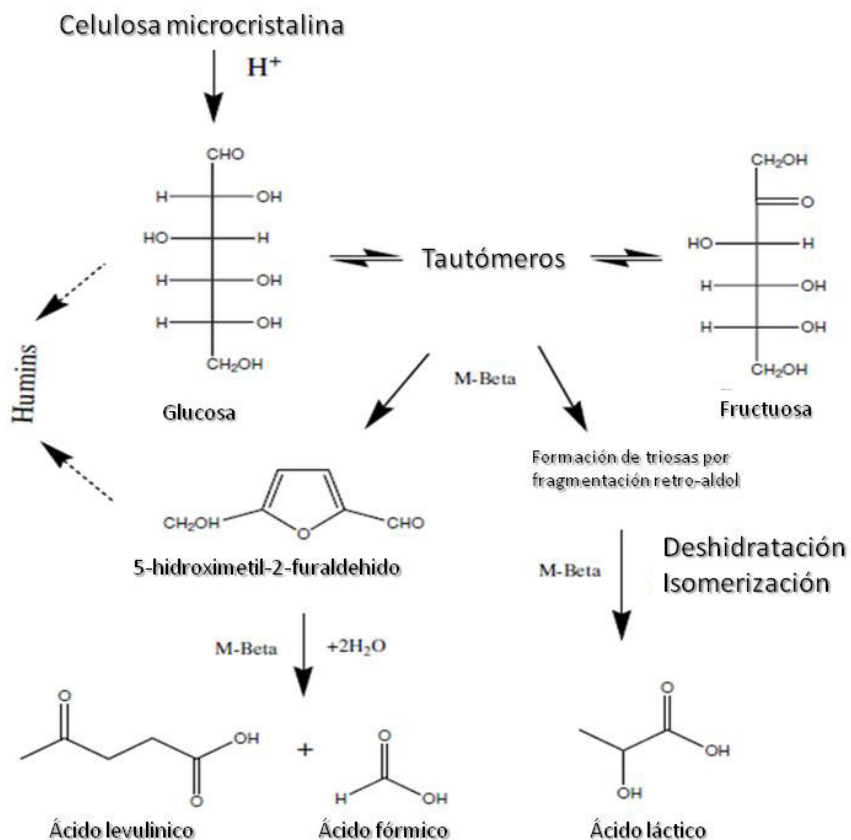
Cuando se adicionó una cantidad de alúmina neutra activa (0.5g), con el objetivo de promover reacciones de deshidratación, el resultado fue una disminución en la actividad del sistema catalítico conduciendo a un rendimiento total del 68.5%; sin embargo, la selectividad se modificó favoreciendo un mayor rendimiento a ácido láctico y ácido acético, mientras que el rendimiento a ácido levulínico se vio disminuido.

El uso de pequeñas concentraciones de HCl (5mM) no es peligroso para la estructura zeolítica. En general, cuando se usan concentraciones mayores a 1M de HCl se ha reportado rompimiento de la estructura beta generando material amorfo. Además, a concentraciones de 0.1 M de HCl y condiciones moderadas de presión y temperatura se presenta una muy baja migración de especies de aluminio octacoordinado (centros de aluminio en la superficie externa) y nula migración de aluminio tetraordinado (especies internas formando los tetraedros de la estructura) por lo que la actividad del sistema catalítico no se ve influenciada por estos fenómenos [61,62].

En todos los sistemas catalíticos probados en este trabajo, el rendimiento a 5-HMF fue relativamente bajo ( $\leq 14.9\%$ ), probablemente debido a la rehidratación a ácido levulínico y ácido fórmico, reacciones laterales o bien, a la producción de Humins [63].

La reacción de celulosa microcristalina probada en este estudio parece seguir el mecanismo de reacción aceptado que se reporta para el procesamiento ácido de carbohidratos [63-65]. Primero, la celulosa depolimeriza a glucosa y probablemente a fructuosa, ocasionado por la sinergia entre los diferentes sitios catalíticos presentes en el sistema de reacción ( $H^+$ , Sitios Lewis y Brønsted). Después ocurren algunas reacciones de deshidratación, como la deshidratación del 5-HMF y furaldehído. Finalmente ocurre la rehidratación del 5-HMF para formar ácido levulínico y ácido fórmico o bien, ocurre la polimerización de 5-HMF promoviendo la formación de Humins. Los Humins son polisacáridos de mediano peso molecular insolubles en agua y fueron detectados macroscópicamente al final de la reacción. El mecanismo de reacción descrito se ilustra en el esquema de la fig. 4.17.

En la fig. 4.18 se muestra la distribución de los principales productos obtenidos de la reacción de celulosa microcristalina con zeolita beta y zeolita beta modificada usando irradiación de microondas. Se encontró una actividad que siguió el orden: H-Beta > K-Beta > Zn-Beta > Sn-Beta-IE > Alúmina, con los siguientes rendimientos totales: 78.6 > 52.7 > 39.9 > 35.5 > 27.5 mol%. La forma ácida de la zeolita beta, H-Beta fue la más activa catalíticamente..

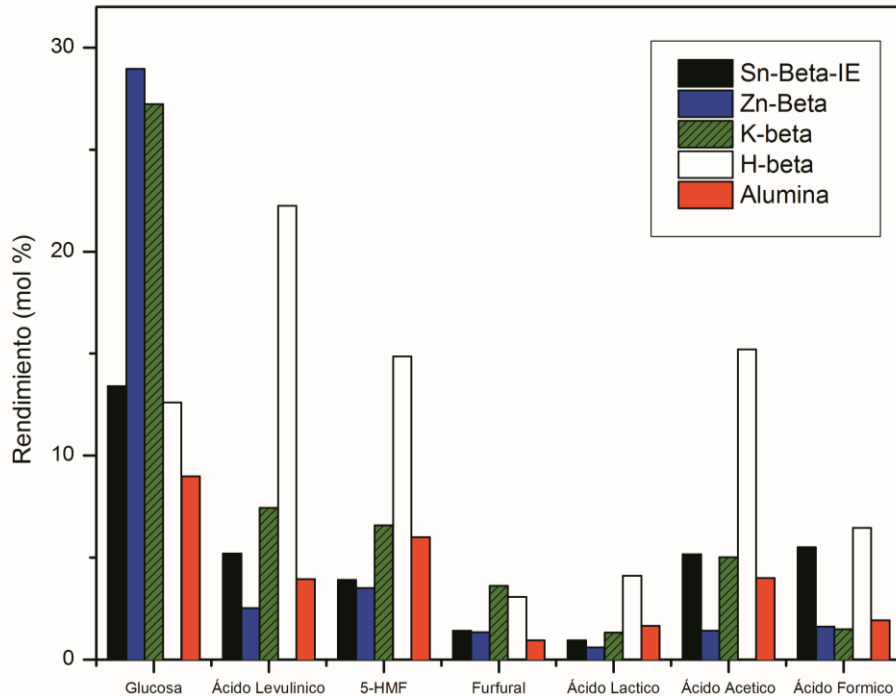


**Figura 4.17** Mecanismo general de descomposición de celulosa microcristalina catalizada por sitios ácidos.

Con el uso de Zn-Beta se logró obtener el mayor rendimiento a glucosa (29.0%). Este catalizador también promueve menos formación de otros subproductos, lo cual implica una mayor velocidad asociada a la reacción de hidrólisis de celulosa microcristalina y la inhibición de las subsecuentes reacciones.

Sn-Beta-IE mostró la menor actividad de todas las zeolitas probadas, esto debido probablemente al proceso de desaluminización inducido durante la síntesis del catalizador. El hecho de que un catalizador con menor cantidad de aluminio, lo cual implica una menor concentración de sitios ácidos, soporta la idea de que el sistema bajo estudio sigue el mecanismo de reacción sugerido para el procesamiento ácido de carbohidratos.

Cuando se utilizó H-Beta y K-beta, se detectaron pequeñas cantidades (41.6 y 69.4  $\mu M$  respectivamente) de ácido acrílico en los productos de reacción. La obtención de ácido acrílico a partir de una fuente sustentable es un reto en química verde debido a la versatilidad que presenta este monómero para la producción de polímeros solubles en agua.

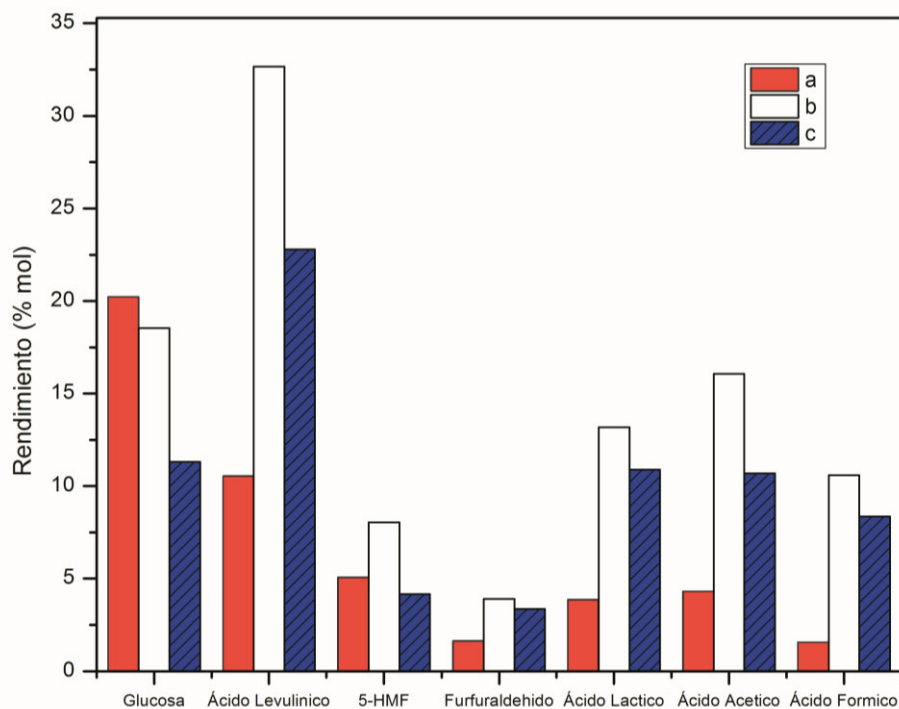


**Figura 4.18** Efecto del catalizador Sn-Beta-IE,, Zn-Beta, K-Beta y H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina asistida por microondas. Condiciones de reacción: 5% (w/w) de celulosa microcristalina, 0.5 g de zeolita en 70 ml de 5 mM HCl, T = 210°C, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (Potencia de MW = 240 W) y después se mantiene por 15 min (estado estable, 100-120 W).

Con propósitos comparativos, alúmina activa fue probada a las mismas condiciones de reacción. Se encontró que este catalizador presenta una actividad catalítica muy baja y no favoreció la selectividad a algún producto en específico.

En la Fig. 4.19 se presentan los resultados al estudiar el efecto de la cantidad de catalizador H-Beta sobre el rendimiento y la selectividad en la reacción bajo estudio. La relación  $n = \text{sustrato/catalizador}$  (g celulosa/ g catalizador) fue variada de 2.5 a 35. Para estos experimentos se encontró que a altos valores de la relación  $n$  parece ser que se obtienen resultados perjudiciales para la reacción, pues se presentó un efecto negativo en el rendimiento de algunos productos objetivo, como el ácido levulínico. También se observó que el rendimiento a glucosa decrece cuando se incremento la cantidad H-Beta. Por otro lado, para una relación  $n=7$ , se detectaron mas subproductos. Esto sugiere que existe un valor óptimo de la relación  $n$  que favorezca la formación

de un producto en específico, sin embargo, esta optimización no fue el objetivo del presente trabajo.



**Figura 4.19** Efecto de la cantidad de H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina. Condiciones de reacción: 5% de celulosa en 70 ml de 5 mM HCl, T = 210°C, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (potencia de MW = 240 W) y después se mantiene por 15 min (estado estable, 100-120 W). Relación sustrato/catalizador (g celulosa/g catalizador) fue variada de: (a) 2.5, (b) 7 y (c) 35.

Por medio de estudios comparativos, se determinó el efecto sobre el tiempo de reacción del tipo de calentamiento, en la reacción de celulosa microcristalina usando H-Beta y HCl como sistema catalítico. Se investigaron tiempos de reacción 9 veces mayores usando calentamiento convencional con respecto al tiempo de irradiación de microondas. A 360 min de reacción se obtuvo solo un rendimiento del 10%. En la tabla 4.3 se resumen los resultados comparativos entre el calentamiento convencional y el calentamiento por microondas.

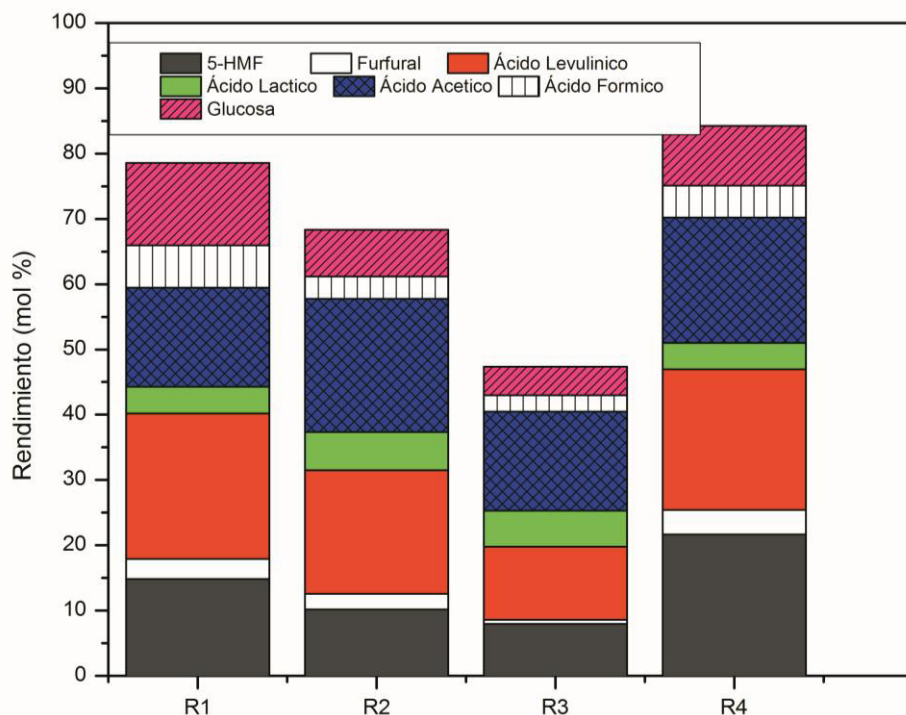
**Tabla 4.3** Efecto del tipo de calentamiento en la reacción de celulosa

Activación	Tiempo Calentamiento min	Temperatura °C	Rendimiento (mol %)			
			Glucosa	Ácido Levulínico	Ácido Láctico	Ácido Fórmico
Convencional	360	170	4.0	1.6	1.8	1.0
Microondas	45	170	18.5	32.7	13.7	10.6

Los datos en la tabla 4.3 demuestran la superioridad del enfoque con microondas desde diferentes puntos de vista: tiempo de reacción, consumo energético y eficiencia de la reacción.

Como se mencionó previamente el uso de zeolitas en diferentes reacciones se ha incrementado y su aplicación industrial se debe en gran parte a sus buenos resultados en cuestión de reúso. En la fig. 4.20 se muestran los resultados de la reacción utilizando el mismo catalizador en varios lotes de reacción. Estas reacciones se realizaron sin la adición de HCl una vez ejecutado el primer lote. Como se observa en la fig. 4.20 se obtuvieron rendimientos totales aceptables después de 3 ciclos.

Para hacer los estudios del reciclo se siguieron dos aproximaciones: 1) primero se realizó una reacción a las mejores condiciones obtenidas de temperatura, tiempo y esquema catalítico (5% (w/w) de celulosa microcristalina, 0.5 g de H-Beta en 70 ml de una solución 5 mM de HCl a 210°C por 15 min a presión autógena y 500 rpm. Una vez terminada la reacción (R1 en fig. 4.20) la reacción se enfrió, se tomó una muestra y se agregó más celulosa microcristalina y la reacción se llevó a cabo a las mismas condiciones que R1. Se repitió el mismo procedimiento y los resultados se ilustran como R2 y R3 en la fig. 4.20. Para esta estrategia, de acuerdo a R2 y R3 el rendimiento total empezó a disminuir debido a una saturación del sistema de reacción con la formación de humins y algunos productos no identificados. Un hecho interesante es que el rendimiento de ácido láctico presentó un ligero incremento de R1 a R3. Como se mencionó previamente, la formación de ácido láctico no implica la previa formación de 5-HMF, el cual contiene un grupo hidroxilo muy reactivo que puede reaccionar con los ácidos producidos como el ácido levulínico y formar moléculas de mayor peso molecular. También se observó una mayor formación de humins en R3. 2) la segunda aproximación se realizó separando el producto sólido del lecho de reacción R3, el cual está compuesto por el catalizador (H-Beta) y compuestos insolubles depositados en el catalizador y remanentes en el lecho de reacción. El producto sólido se recuperó por centrifugación y se calcinó a 550°C para regenerar H-Beta. Este catalizador se utilizó en la reacción a las mismas condiciones de R1 y los resultados se muestran como R4 en la fig. 4.20. El rendimiento total alcanzado al recuperar, reactivar y reutilizar H-Beta fue alto (84%) e incluso mayor a los obtenidos cuando se utilizó para realizar R1. Con estos experimentos se demostró la posibilidad de reciclado del catalizador heterogéneo.



**Figura 4.20** Reacciones de reciclado de H-Beta en la reacción hidrotérmica de celulosa microcristalina. Condiciones de reacción: 5% de celulosa, 0.5g de H-Beta en 70 ml de 5 mM HCl, T = 210°C, P = autógena ( $P_0 = 1$  bar,  $P_{max} = 18$  bar), 500 rpm. Tiempo: 30 min para alcanzar la temperatura objetivo (potencia de MW = 240 W) y después se mantiene por 15 min (estado estable, 100-120 W).

Más allá de las ventajas entre el enfoque de calentamiento convencional y la aproximación con microondas. El reactor desarrollado en este trabajo presenta un desempeño superior a los reactores de microondas que siguen el enfoque tradicional (tipo horno), debido a que las proyecciones de escalamiento son factibles y relativamente simples [49]. Más aun, con este sistema se puede tener un mejor control de la velocidad de calentamiento usando el campo electromagnético, una distribución del campo electromagnético más homogénea dentro del reactor y variables de proceso como la presión, temperatura y agitación pueden ser controladas de una manera más precisa y simple.

#### 4.3.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados se describen en el apéndice I, la metodología para la preparación de los catalizadores su caracterización y evaluación catalítica se describe a continuación.

##### 4.3.1 Modificación de zeolita beta comercial: intercambio iónico líquido con diferentes sales metálicas (K, Zn, Sn).

Se prepararon una serie de zeolitas modificadas con diferentes metales partiendo de una zeolita comercial con la relación Si/Al = 25. La forma ácida (H-Beta) se obtuvo al calcinar la muestra comercial (NH<sub>4</sub>-Beta) por 4 hrs a 550°C bajo una atmosfera de aire estático. Zeolita beta intercambiada con potasio (K-Beta) y Zinc (Zn-Beta) fueron preparadas usando soluciones acuosas 0.15 M de sulfato de potasio y acetato de zinc respectivamente y partiendo de NH<sub>4</sub>-Beta. En el caso de la zeolita beta intercambiada con estaño (Sn-Beta-IE) se preparó usando una solución 0.3 M de HCl y 0.15 M de tetracloruro de estaño, en un proceso simultaneo de desaluminización/intercambio iónico líquido.

El proceso de intercambio iónico fue llevado a cabo usando 10 gr de NH<sub>4</sub>-Beta dispersos en 100 ml de la correspondiente sal en solución acuosa. Las dispersiones fueron agitadas a 600 rpm por 15 hrs a 85°C. Después de este proceso, las zeolitas fueron separadas por centrifugación a 3500 rpm, lavadas varias veces y secadas a 80°C por 24 hrs y finalmente calcinadas por 4 hrs a 550°C bajo una atmosfera de aire estático.

#### **4.3.2 Caracterización**

Los catalizadores zeolita beta y zeolita beta modificada fueron caracterizados mediante FTIR, EDS-SEM, XRD, HR-TEM, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si MAS NMR y fisisorción de N<sub>2</sub> mediante el procedimiento general descrito en el apéndice AII.

#### **4.3.3 Efecto de la irradiación de microondas en zeolitas**

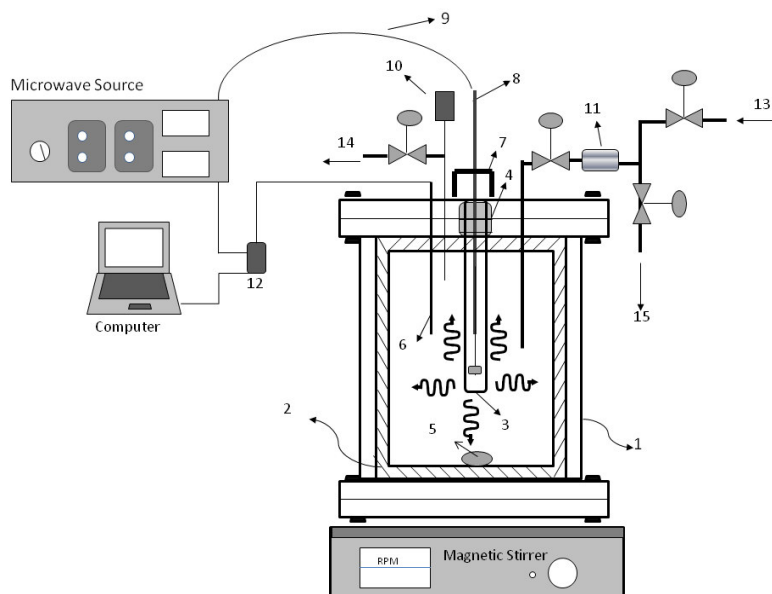
El efecto de la interacción entre microondas y zeolita beta intercambiada con potasio, zinc y estaño fue evaluado como una respuesta al calentamiento, siguiendo los perfiles de temperatura cuando una determinada cantidad de zeolita fue sometida a una potencia de microondas de 100 W por 25 minutos. Para la determinación del perfil de temperatura, se cargó el catalizador sólido en un tubo de cuarzo y se colocó en una línea microstrip. La temperatura fue medida usando un termómetro de fibra óptica colocado en el centro de la cama catalítica. Este sistema permite determinar la respuesta de un material al ser atravesado por las ondas electromagnéticas en una sola dirección. Es una medida indirecta de las propiedades dieléctricas de los materiales.

#### **4.3.4 Evaluación catalítica de los catalizadores: zeolita beta modificada (H, K, Zn y Sn-) en la reacción de celulosa microcristalina. Proceso asistido por microondas**

Las pruebas catalíticas de la reacción de celulosa microcristalina usando zeolita beta y sus modificaciones con diferentes metales (K, Zn y Sn) fueron realizadas en un reactor de acero inoxidable de alta presión equipado con una antena coaxial como aplicador de microondas. Este reactor fue desarrollado durante una estancia de investigación en los laboratorios del INO-CNR de Pisa y se muestra en la fig.4.21. Una breve descripción se detalla a continuación: el reactor consiste en un vaso de acero inoxidable con dos bridas circulares, que funcionan como tapas provistas con sellos de alta temperatura para generar el recipiente cerrado hermético. La tapa superior fue diseñada con un sello mecánico para contener una probeta de cuarzo, que sirve para introducir la antena coaxial y generar las microondas desde dentro del fluido. Este enfoque es

innovador debido a que los reactores de microondas siguen la configuración convencional de un horno, es decir, una cavidad con aplicador de guía de onda. Además de la entrada de la antena coaxial, el reactor está equipado con un sensor de temperatura (termopar tipo K), un sensor de analógico de presión (DS Europe Mod. LP 652-100) y un sistema de muestreo en línea con un filtro de partículas suspendidas (catalizador, sustrato) de 0.5  $\mu\text{m}$  de tamaño de malla. Los internos del reactor consisten en un termopozo de teflón, un recipiente de teflón especialmente diseñado para disminuir la pérdida de transferencia de calor hacia las paredes del recipiente metálico y un agitador magnético.

El origen de las microondas consiste en un magnetrón equipado con indicadores de potencia suministrada y potencia reflejada (SAIREM, Mod. GMP 03 K/SM, de hasta 300 W de potencia continua de energía de microondas a una frecuencia de 2.45 GHz). La antena coaxial fue diseñada para obtener una distribución del campo electromagnético lo más uniforme posible y disminuir la potencia reflejada. Con la correcta selección de la posición del choke, que es función de la permitividad dieléctrica de los reactivos, se lograron escenarios de trabajo donde la potencia reflejada fue disminuida a cero. Esto se refleja en un aumento significativo de la eficiencia energética del sistema.



**Figura 4.21** Diagrama esquemático del reactor de microondas: (1) Recipiente de acero inoxidable, (2) recipiente interno de Teflón, (3) probeta de cuarzo, (4) O-ring, (5) agitador magnético, (6) termopozo, (7) choke, (8) antena de microondas, (9) cable coaxial, (10) sensor de presión, (11) sistema de filtrado en línea, (12) adquiridor de datos, (13) entrada de gas de presurización, (14) desfogue de presión, (15) válvula de muestreo



La temperatura fue controlada utilizando un sistema de control PID mediante la manipulación de la potencia de microondas suministrada a través de la antena coaxial. Este sistema permite trabajar en un esquema adiabático (sin control de temperatura) cuando la potencia suministrada se mantiene constante y en un esquema isotérmico, cuando la potencia es variada.

Las reacciones fueron realizadas utilizando 70 ml de una dispersión acuosa al 5 mM de HCl de celulosa microcristalina al 5% en peso y diferentes relaciones catalizador sustrato, donde el catalizador fue H-Beta, K-Beta, Sn-Beta-IE, Zn-Beta, HCl alúmina neutra o una combinación entre ellos. La mezcla heterogénea fue agitada a 500 rpm y se irradió con microondas a una determinada potencia, temperatura y tiempo. Una vez finalizado el tiempo de reacción, la potencia aplicada fue retirada y el reactor se sumergió en un baño de hielo para terminar la reacción por diferencia de temperatura. La mezcla de reacción fue filtrada y el catalizador y el remanente de sustrato insoluble se retiran de los productos de reacción solubles en agua.

#### 4.3.5 Análisis cromatográfico de los productos de reacción.

El análisis de los productos de reacción, se realizó usando un equipo de HPLC el cual consiste de una bomba de gradiente de HPLC (P4000, ThermoQuest) equipada con un inyector Rheodyne 7125 (Rheodyne, Cotati, CA, U.S.A.), un puerto de inyección de 50 µl acoplada a un sistema de desgasificación mecánica (SC1000, ThermoFinnigan). El equipo esta acoplado además a un sistema de detección por ultravioleta UV6000 y un detector de pulso amperométrico de oro. Para la separación de ácido levulínico, ácido láctico, furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido acético, ácido fórmico y ácido acrílico, se utilizó una columna de fase inversa HPLC Hydra RP C18 (Phenomenex) 250x4.6 mm (sílica con tamaño de partícula de 4 mm). El sistema de trabajo fue bajo elución isocrática utilizando una fase móvil (100%) de 0.05 M PBS, pH=2.50 16% metanol fluyendo a 0.8 ml/min con un lavado final de metanol 100% para limpiar la columna. Los cromatogramas fueron determinados a 210 nm y la cuantificación fue realizada mediante curvas de calibración utilizando estándares grado cromatográfico. D-(-) glucosa fue cuantificada usando el detector amperométrico con una derivación del flujo de salida de la columna cromatográfica utilizando una fase móvil de 0.1 M de NaOH fluyendo a 1 ml/min. Previo al análisis cromatográfico, todas las soluciones de reacción fueron cuidadosamente filtradas y diluidas 10 veces. El rendimiento molar de glucosa y los productos de reacción fue determinado por balance de carbono utilizando la ec. 4.3:

$$\text{Rendimiento molar}\% = 100 \left( \frac{\#c_i}{6} \right) * \left( \frac{V * C_i}{n_{celulosa}} \right) \quad (4.3)$$

Donde:

# $c_i$ =numero de átomos de carbono del producto i

$C_i$ =concentración molar del producto i (HPLC)

$V$  =Volumen de reacción

$$n_{celulosa} = \frac{g \text{ iniciales } g \text{ of } celulosa}{162}$$

#### 4.4 CONCLUSIONES

Se obtuvieron una serie de materiales microporosos con estructura Beta a base de aluminio y silicio modificados con metales alcalino y alcalino térreos (Sn, K, Zn), mediante un proceso de intercambio iónico. De acuerdo al método de sustitución química, la estructura modificada con estaño presentó la mayor carga metálica incorporada. Diferentes técnicas de caracterización (HR-TEM, EDS,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR y fisisorción de  $\text{N}_2$ ) sugieren que el estaño se encuentra sobre la superficie de los canales y cavidades y no se incorporó isomórficamente en la estructura, a pesar de promoverse una desaluminización simultánea del material modificado. El proceso de intercambio iónico sugiere que a pesar de cambios apreciables en las propiedades cristalinas y texturales de los materiales, se lograron obtener materiales modificados que conservan propiedades deseables para su evaluación como catalizadores heterogéneos y el método de modificación es adecuado para su preparación.

El efecto del catión introducido en las estructuras Beta afecta de manera diferente los ambientes microporosos del sistema: el potasio modifica de manera directa la estabilidad de los anillos dobles de 4 miembros de la estructura, mientras que el zinc modifica la distribución de especies de silicio mediante una disminución de grupos  $\text{Q}^4$  y un aumento a grupos  $\text{Q}^3$ , sugiriendo una incorporación en la superficie de la estructura microporosa.

A pesar de los cambios estructurales de las zeolitas modificadas debido al proceso de intercambio iónico, la interacción de microondas con los materiales bajo estudio se ve fuertemente influenciada no solo por los grupos silanoles y la concentración de los óxidos metálicos presentes en las muestras, sino que además en este trabajo se demostró que la naturaleza del catión intercambiado es un factor clave que afecta la absorción de las microondas en la zeolita Beta.

La muestra K-Beta presentó la mayor concentración de  $\text{Q}^4$ , lo que implica menor concentración de silanoles, no obstante, fue el catalizador que mayor interacción presentó con las microondas, lo que indica que una estructura ordenada, modificada con este metal tiene una excelente respuesta a microondas y puede ser usado como catalizador en esquemas novedosos como el procesamiento sólido-sólido de carbohidratos.

Mediante el estudio de condiciones de proceso se logró determinar las condiciones a las que se obtuvieron altos rendimientos de diversos productos como la glucosa, ácido levulínico, 5-HMF y otros ácidos identificados. La descomposición de la celulosa microcristalina fue posible en 45 minutos y presión autógena (18 bar) sin un tratamiento físico previo a la reacción hidrotérmica asistida por microondas. La forma ácida de la zeolita beta fue el catalizador más activo, además de ser un catalizador de alto desempeño al ser comprobada su capacidad de reuso. La distribución de productos puede ser también modulada con el uso de los diferentes catalizadores preparados. El sistema bajo estudio resultó ser altamente sensible a la temperatura y la distribución de productos depende del tiempo de procesamiento

El estudio de la interacción de los diferentes componentes del lecho de reacción indican que el sistema es un buen absorbedor de microondas, lo que puede eventualmente presentar ventajas sobre otros sistemas similares reportados en la literatura, como los que hacen uso de resinas de intercambio iónico, o bien, materiales a base de carbón para la transformación de celulosa a glucosa o ácido levulínico por ejemplo.

El reactor desarrollado resultó ser una configuración útil para el procesamiento de celulosa mediante la tecnología coaxial debido a que permitió operar a temperaturas de hasta 220°C y presiones de 25 bars. Además, las ventajas en cuanto al consumo energético en comparación con los esquemas de calentamiento convencional fueron satisfactoriamente demostradas, lo que hace de esta configuración un sistema altamente atractivo para el procesamiento no solo de celulosa, sino de una serie de aplicaciones como la síntesis de materiales zeolíticos, mesoporosos, conversión de carbohidratos y reacciones en general que son llevadas a cabo a condiciones hidrotérmicas o condiciones medias de presión y temperatura.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, A. Eckert, W. J. Frederick, Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, 2006, **311**, 484.
- 2 E. Dale, S. Kim in *Biorefineries: Industrial Processes and Products*, B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, **41**, 138.
- 3 L. T. Fan, M. M. Gharpuray, Y.-H. Lee, *Cellulose Hydrolysis*, Springer, Berlin, 1987.
- 4 E. Uerdingen, Raw material change: coal, oil, gas, biomass—where does the future lie ?, *Processing of cellulose with ionic liquids*, BASF, 2006. [www.basf.com/group/corporate/en/innovations/events-presentations/rawmaterial-change/](http://www.basf.com/group/corporate/en/innovations/events-presentations/rawmaterial-change/)
- 5 M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.*, 2011, **13**, 520.
- 6 M. Finetti, M. Daz, G. Ellenrieder, M. Marx-Figini, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1993, **9**, 251.
- 7 R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewska, R. Rinaldi, A. Rupper, *Green Chem.* 2010, **12**, 972.
- 8 A.E. Wheals, L. Basso, D.M.G. Alves, H.V. Amorim, *Trends Biotechnol.*, 1999, **17**, 482.
- 9 B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, **46**, 1696.
- 10 A. Sharples, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1957, **53**, 1003
- 11 R. Wooley, M. Ruth, J. Sheehan, K. Ibsen, *Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Futuristic Scenarios*, NREL/TP-580-26157, US Department of Energy, National Renewable Energy Laboratory, Golden, 1999.
- 12 R. A. Antonoplis, H. W. Blanch, R. P. Freitas, A. F. Sciamanna, C. R. Wilke, *Biotechnol. Bioeng.* 1983, **25**, 2757.
- 13 T. vom Stein, P. Grande, F. Sibilla, U. Commandeur, R. Fischer, W. Leitner, P. Dominguez de Maria, *Green Chem.* 2010, **12**, 1844.
- 14 M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, **13**, 261.
- 15 A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1033.

- 16 S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, J. Am. Chem. Soc. 2008, **130**, 12787.
- 17 J. Pang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, Chem. Commun. 2010, **46**, 6935.
- 18 L. Peng, L. Lin, J. Zhang, J. Zhuang, B. Zhang and Y. Gong, *Molecules*, 2010, **15**, 5258.
- 19 J.M. Robinson, U.S. Patent Application No. US2010/0044210 A1, 2010
- 20 R.J Van Putten, J.C. van der Waal, E. Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. De Vries, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499.
- 21 M. Mascal and S. Dutta, *Green Chem.*, 2011, **13**, 40.
- 22 X. D. Yu, Y. H. Guo, K. X. Li, X. Yang, L. L. Xu, Y. N. Guo, J. L. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **290**, 44.
- 23 T. Werpy and G. Petersen, US Dep. Energy, Off. Sci. Tech. Inf., 2004, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
- 24 J. J. Bozell, L. Moens, D. C. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski and J. L. Jarnefeld, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2000, **28**, 227.
- 25 S.W. Fitzpatrick, *US Pat.* 5 608 105, 1997.
- 26 J. Jow, G. L. Rorrer, M. C. Hawley and D. T. A. Lampert, *Biomass*, 1987, **14**, 185.
- 27 X. Hu, C.Z. Li, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1676.
- 28 F. Rataboul, N. Essayem, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **50**, 799.
- 29 S. Van de Vyver, J. Thomas, J. Geboers, S. Keyzer, M. Smet, W. Dehaen, P. A. Jacobs, B- F. Sels, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3601.
- 30 Y.J. Wee, J.N. Kim, H.W. Ryu, *Food Technol Biotechnol*, **44**, 163.
- 31 R.J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499.
- 32 Amarasekara, A. S. In *Renewable Polymers. Synthesis, Processing and Technology*; Mittal, V., Ed.; Scrivener Publishing LLC: Beverly, MA, 2012; Chapter 9.
- 33 Roman-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A. *Nature* 2007, **447**, 982.
- 34 A. Corma, *Journal of catalysis*, 2003, **216**, 298.
- 35 E. Tarningm C. M. Osmudsen, X. Yang, B. Voss, S.I. Andersen, C. H. Christensen, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 793.
- 36 M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **29**, 3.
- 37 E. Taarning, S. Shunmugavel, M.S. Holm, U.S. Pub. Pat. Appli. Pub. 2010/0121096 A1(2010).
- 38 F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiacc, E. Guillion, N. Essayem, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, 171.
- 39 K. de Oliveira vigier and F. Jérôme, *Top Curr Chem*, 2010, **295**, 63.
- 40 S. Zhu, Y. Wu, Z. Yu, X. Zhang, C. Wang, F. Yu, S. Jin, *Process Biochem*, 2006, **41**, 869.
- 41 Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao, *Green Chem.* 2010, **12**, 696.
- 42 S. Tsubaki and J. I. Azuma, in *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, ed. S. Grundas, InTech, 2011, ISBN: 978-953-307-522-8.
- 43 M. Nüchter, U. Müller, B. Ondruschka, A. Tied and W. Lautenschläger, *Chem. Eng. Technol.*, 2003, **26**, 1207.
- 44 C. Antonelli, A. M. Raspolli Galletti, I. Longo, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010, **8**, A2.
- 45 B.L. Hayes, *Microwave Synthesis*, CEM Publishing – Matthews, NC, USA, 2002.
- 46 B. Toukoniitty, J.-P. Mikkola, D.Yu. Murzin, T. Salmi, *Appl. Catal. A*, 2005, **279**, 1.
- 47 L. Perreux, A. Loupy, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- 48 M. D. Turner, R. L. Laurence, *AIChE Journal*. 2000, **46**, 758.

- 49 I. Longo, US Pat., 11/722,723, 2009.
- 50 V. Ragaini, C. Pirola, S. Borrelli, C. Ferrari, I. Longo, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, **19**, 872.
- 51 P. J. Kunkeler, B.J. Zuurdeeg, J.C. van der Waal, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsber and H. van Bekkum, *J. Catal.*, 1998, **180**, 234.
- 52 D. E. Vaughan and S.B.Rice, *US Pat.*, 4 933 161, 1990.
- 53 M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen and L. Nemeth, *Chem.-Eur. J.*, 2002, **8**, 4708.
- 54 P. Adryan, R. Ismail and F. Roessner, *Kinet. Catal+*, 2008, **49**, 587.
- 55 H. G. Karge, in *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, ed H. Robson, Elsevier, 2001
- 56 D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud, H. Hamdan and B. Sulikowski, *Waste Manage.*, 2006, **26**, 1173.
- 57 M. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **34**, 281.
- 58 G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel, D. R. Salahub, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **30**, 111.
- 59 E. Altman, G. D. Stefanidis, T. van Gerven and A. I. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 10287.
- 60 M.D. Turner, R.L. Laurence, W. C. Conner and K. S. Yngvesson, *AIChE J.*, 2000, **46**, 758.
- 61 D. M. Roberge, H. Hausmann and W. F. Hölderich, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3128.
- 62 M. Moliner, Y. Román-Leshkov and M. E. Davis, *PNAS*, 2010, **14**, 6164.
- 63 S.K.R. Patil and C.R.F. Lund, *Energ. Fuel.*, 2011, **25**, 4745.
- 64 X. Hu, C. Z. Li, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1676.
- 65 B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen and H.J. Heeres, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2006, **84**, 339.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

---

#### 5 CONCLUSIONES GENERALES

Se establecieron metodologías novedosas que permitieron reducir costos, consumos de materias primas y generar menor impacto ambiental gracias al estudio y modificación de una serie de factores y equipos de procesamiento para la obtención de materiales cristalinos altamente estructurados a base de silicio y modificados mediante un conjunto de metales alcalinos, de transición y alcalino térreos.

La obtención de la estructura zeolítica beta y su modificación con estaño e itrio, se logró en tiempos de cristalización cortos haciendo uso de la síntesis asistida por vapor (HT-SAC). Los materiales obtenidos mediante la técnica de HT-SAC, muestran una morfología bien definida, alta cristalinidad y una estructura ordenada con tamaños de partículas micrométricas en el rango 2 a 5 micrómetros. Una característica de estos materiales es su alta periodicidad, indicando que son materiales sin defectos estructurales.

Materiales mesoporosos modificados con estaño e itrio fueron obtenidos mediante la incorporación directa de las sales metálicas en el gel de síntesis. Una serie de técnicas de caracterización permitieron elucidar cambios estructurales y texturales, lo que indica que los metales fueron isomórficamente sustituidos en la estructura hexagonal.

Una novedosa metodología fue desarrollada para la remoción del surfactante ocluido en los mesoporos de los materiales MCM-41. Esta nueva aproximación permitió obtener materiales completamente detemplados mediante la sinergia presentada por el uso simultáneo de ultrasonido y un proceso de intercambio iónico. Se demostró que la naturaleza y la cantidad de metal presente en la estructura MCM-41, tiene un efecto significativo en la remoción de surfactante. Esta metodología no causa considerable daño estructural o cambios texturales apreciables y permite reducir la contracción térmica asociada a los procesos de calcinación. Más aun, las propiedades superficiales hidrofóbicas o hidrofílicas pueden ser moduladas mediante esta metodología, lo cual permite el diseño de materiales con propiedades deseables en ciertas aplicaciones.

La recuperación del CTAB y su reúso en nuevas síntesis es altamente ventajosa en cuanto a disminución de costos y emisiones contaminantes. Estas metodologías abren el panorama de la posibilidad de obtener materiales altamente estructurados a bajo costo y por rutas ecoamigables.

Un proceso para el procesamiento de celulosa usando catalizadores heterogéneos y energía de microondas fue exitosamente desarrollado.

La modificación con potasio, zinc y estaño de la zeolita comercial mediante un proceso de intercambio iónico, permitió modular las propiedades cristalinas y texturales del material original,

sin afectar de manera considerable su desempeño como catalizador en la hidrólisis de la celulosa. Estos materiales además presentan la capacidad de absorber energía electromagnética, lo cual hizo posible obtener además de la actividad catalítica, ventajas asociadas a los procesos térmicos involucrados.

La interacción de las microondas con los materiales Sn-Beta-IE, K-Beta y Zn-Beta se debe a los grupos silanoles y la concentración de los óxidos metálicos presentes en las muestras. Además, en este trabajo se demostró que la naturaleza del catión intercambiado es un factor clave que afecta la absorción de las microondas en la zeolita Beta.

Las pruebas catalíticas mostraron que el uso del reactor de microondas y los catalizadores heterogéneos (H-Beta, Zn-Beta, Sn-Beta-IE y K-Beta) conduce a una notable disminución de los tiempos de reacción. Este esquema mostró un incremento en los rendimientos totales en comparación con las aproximaciones que utilizan calentamiento convencional en la reacción de transformación de celulosa microcristalina.

Debido a que las zeolitas absorben microondas se pueden obtener disminuciones en los consumos energéticos y el tiempo de calentamiento del sistema de reacción, a diferencia de los sistemas que utilizan catalizadores que son transparentes a las microondas.

Además del desempeño de los catalizadores heterogéneos, la adición de pequeñas cantidades de HCl provocó un aumento considerable en los rendimientos de reacción y una respuesta mejorada a la energía electromagnética, ya que se incrementó la permitividad del medio de reacción con la presencia de los iones hidronio. Esto ocasionó que la activación térmica no sólo dependa de la polarización dipolar del lecho de reacción, sino que la polarización iónica se vea favorecida por la presencia de los iones  $H^+$  y  $Cl^-$ .

Aparte de provocar diferentes respuestas a las microondas, la introducción de cationes a la estructura Beta indujo cambios en la selectividad de los productos de reacción. Y no sólo el catalizador influye en la selectividad, sino que las condiciones de reacción, como el tiempo y la temperatura permiten modular la distribución de productos, como el 5-HMF o el ácido levulínico.

El reactor desarrollado de alta presión asistido por microondas presenta ventajas sobre los sistemas comerciales, pues permite llevar a cabo reacciones con un control preciso de temperatura y presión, evitando la formación de puntos calientes debido al uso del sistema coaxial para aplicar las microondas dentro del reactor directamente a los reactivos, lo cual permite trabajar con una distribución del campo electromagnético uniforme.

La combinación de zeolita Beta y la energía de microondas parece ser una aproximación prometedora en el desarrollo de nuevos procesos “verdes” para el procesamiento de celulosa microcristalina.

En general, novedosas metodologías fueron desarrolladas para la obtención de materiales cristalinos de alto desempeño y aplicaciones en el desarrollo de procesos sustentables para transformación de celulosa. Las directrices bajo las cuales se condujo este trabajo de investigación

consideraron siempre abatir los consumos energéticos, la generación de residuos y la disminución de costos.



## APÉNDICE I

### Materiales

Los materiales y reactivos para la síntesis de los catalizadores y su evolución catalítica se describe a continuación. Todos los materiales fueron usados como se recibieron de los proveedores

#### A-I.1 Sustrato

- Celulosa microcristalina (Sigmacell type 50, tamaño de partícula 50  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich)

#### A-I.2 Catalizadores comerciales

- Zeolita Beta CP814E (forma amoniacal, Si/Al=25, área superficial específica= 680  $\text{m}^2/\text{g}$ , Zeolyst International)
- Alumina Neutra Activada 267740 (150 mesh, 58Å, Sigma Aldrich)

#### A-I.3 Ácidos

- Ácido Clorhídrico (HCl, 37% m/m, Carlo Erba)
- Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, Carlo Erba)

#### A-I.4 Solventes

- Metanol ( $\text{CH}_2\text{OH}$ , grado HPLC, 99.9%, Sigma Aldrich)
- Peróxido de Hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , solución al 30% m/m, Carlo Erba)
- Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ , 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C) grado Milli-Q sistema Millipore.

#### A-I.5 Precursores metálicos y Sales inorgánicas

- Sulfato de Potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 99%, Merck)
- Acetato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ , 99.5%, Merck)
- Tetracloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma Aldrich)
- Silica Coloidal, ( $\text{SiO}_2$ , Ludox AS-40, 40% en agua, Sigma Aldrich)
- Tetraetil ortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS, 99%, Sigma Aldrich)
- Aluminato de sodio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$ , (55-45%) Sigma Aldrich)
- Nitrato de Itrio hexa-hidratado ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.8%, Sigma Aldrich)
- Nitrato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 99%, Sigma Aldrich)
- Nitrato de Hierro nona-hidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Carlo Erba)
- Fosfato ácido de sodio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 98% Carlo Erba)
- Hidróxido de Sodio (NaOH, pellets, Carlo Erba)
- Fluoruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ , 98%, Sigma Aldrich)

#### A-I.6 Agentes directores de Estructura

- Hidróxido de tetra-etil-amonio (TEAOH, 40% en agua, Sigma Aldrich)
- Hidróxido de tetra-metil-amonio (TMAOH, 1M, Sigma Aldrich)
- Bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB, 99%, Sigma Aldrich)

### A-I.7 Estándars para Cromatografía

- Ácido Levulínico ( $C_5H_8O_3$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Ácido Láctico ( $C_3H_6O_3$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Ácido Fórmico ( $CH_2O_2$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Ácido Acrílico ( $C_3H_4O_2$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Ácido Acético ( $C_2H_4O_2$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- 5-Hidroxi-metil-furfural ( $C_6H_6O_3$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Furfuraldehido ( $C_5H_4O_2$ , GC estándar, Sigma Aldrich)
- Glucosa (99%, Sigma Aldrich)

## APÉNDICE II

### Técnicas de Caracterización

#### ***A-II.1 Difracción de Rayos X***

Debido a que las zeolitas son materiales cristalinos, se utilizó la técnica de difracción de rayos x para la identificación de las fases cristalinas y la formación de la estructura beta. El difractograma de rayos x se conoce como la huella digital de las zeolitas. En el caso de la zeolita beta, tres principales picos asociados a estructura son identificados a 7.7, 21.4 y 22.3° [38]. Todos los difractogramas fueron medidos utilizando un difractómetro de rayos x Brunker D8 Advance utilizando una geometría Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Utilizando la radiación Cu-K $\alpha$  como origen de rayos X y un detector lineal Lynxeye.

Para las estructuras mesoporosas MCM-41 los difractogramas fueron obtenidos utilizando un equipo especialmente diseñado para la difracción de rayos X para ángulo bajo (Small Angle X-Ray Diffractometry), que consta de una cámara HECUS S3-MICRO (tipo Kratky), equipada con un detector sensible a la posición (OED 50M), que contiene 1024 canales de un ancho de 54 micrómetros. La radiación Cu K $\alpha$  de longitud de onda  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , fue proporcionada por una fuente puntual ultra brillante de rayos X de micro foco (GENIX-Fox 3D, Xenocs, Grenoble), operando a una máxima potencia de 50 W (50kV y 1mA). La distancia de la muestra al detector fue de 281nm. El volumen entre la muestra y el detector se mantuvo a condiciones de vacío durante las mediciones para minimizar la dispersión producida por el aire. La cámara tipo Kratky fue calibrada en la región de ángulo bajo utilizando Behenato de plata ( $d = 58.34 \text{ \AA}$ ) [Blanton y col., 2011] Las curvas de difracción fueron obtenidas en el intervalo de valores del vector  $q$  comprendidos entre 0.01 y 0.54  $\text{\AA}^{-1}$ , asumiendo que  $q$  es el vector de difracción de dispersión, de manera que  $q = 4\pi/\lambda * \sin \theta$  y  $2\theta$  es el ángulo de difracción. Las muestras en polvo fueron secadas y colocadas en una celda desmontable de 1mm que posee ventanas de Nalophan. La temperatura se fijó en 25°C y fue controlada mediante un elemento Peltier, con precisión de 0.1°C. Todos los difractogramas fueron corregidos eliminando la contribución de la difracción de la celda vacía, considerando además el factor de transmisión relativa.

#### ***A-II.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)***

La espectroscopia infrarrojo permite obtener información estructural y superficial de zeolitas debido a las bandas asociadas a las estructuras microporosas. La determinación de los espectros FTIR fue mediante la técnica de pastilla usando KBr. Se utilizó un espectrofotómetro Spectrum 100 FTIR (PerkinElmer Inc., USA). Todos los espectros fueron determinados en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Se realizaron análisis cuantitativos de la remoción del surfactante de las estructuras mesoporosas MCM41. El porcentaje de remoción de CTAB fue referido como porcentaje relativo considerando el 100% como el área de los picos asignados a las vibraciones de los grupos alquilo y amino presentes en la molécula de surfactante. Todos los espectros fueron normalizados a 1095 $\text{cm}^{-1}$ .

### **A-II.3 EDS-SEM**

La morfología y tamaño de partícula fue analizado usando un microscopio electrónico de barrido. La obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido y el análisis de elementos presentes en la muestra (EDS), en modo puntual lineal y mapeo, se realizaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución HRSEM JEOL 7600F, que utiliza 30kV de aceleración y cuenta con una fuente de emisión de campo, un generador de barrido de 5120 x 3840 pixeles y un sistema de alto vacío. Las muestras son depositadas sobre un soporte de Cu, siendo adheridas con un recubrimiento de Ag antes de ser cargadas en el microscopio

### **A-II.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos a ángulo mágico de $^1\text{H}$ , $^{27}\text{Al}$ y $^{29}\text{Si}$**

La resonancia magnética nuclear de alta resolución, como la técnica de giro a ángulo mágico (MAS NMR) se ha consolidado como una técnica poderosa para la caracterización de zeolitas debido a la información estructural que proporciona. En el caso del  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR permite comprobar el grado de incorporación del aluminio en la estructura (coordinación tetraédrica) el cual presenta una señal centrada a 50 ppm. Las especies de aluminio hexacoordinado que se encuentran fuera de la estructura muestran una señal a 0 ppm (coordinación octaédrica).

En el caso del  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR se puede determinar los diferentes entornos químicos que rodean a los átomos de silicio en su segunda esfera de coordinación. La posición de los picos se relaciona con diferentes especies de silicio en el material ( $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ , el superíndice indica el número de átomos de silicio tetraédricos a los que se encuentra unido el átomo de silicio en su segunda esfera de coordinación, los restantes son átomos distintos al silicio. Las señales se encuentran entre -90 y -110 ppm.

Todos los espectros de MAS NMR fueron medidos utilizando un espectrómetro Bruker Avance II con un detector CP MAS H-X BB 4 mm. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR fueron determinados utilizando la técnica de polarización directa (zg) a una frecuencia de resonancia de 78 MHz empleando rotores de óxido de zirconio a una velocidad de giro de 10 KHz con un tiempo de espera de 0.6 s. Para la obtención de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  HPDEC MAS NMR se utilizó la técnica de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC) a una frecuencia de resonancia de 59 MHz con un tiempo de espera de 10 s y una velocidad de giro de 5 kHz. Todos los espectros fueron determinados sin un tratamiento previo de las muestras. Los resultados fueron analizados utilizando el software MestReNova versión 6.0.2-5475.

Los análisis de  $^1\text{H}$  MAS NMR fueron determinados a una frecuencia de resonancia de 300 MHz usando un rotor de 1,3 mm de  $\text{ZrO}_2$  a una velocidad de giro de 50 kHz  $4 \mu\text{s}$  ( $90^\circ$ ) con un tiempo de reciclo de 3 s usando un detector VF CPMAS H-X BB 1.3 mm.

### **A-II.5 Fisisorción de nitrógeno**

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas usando las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K usando un instrumento Micromeritics modelo ASAP 2010. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 300°C hasta alcanzar una presión de 8  $\mu$ Hg. El área superficial específica se determino a partir de la ecuación BET [39]. El área superficial externa fue calculada mediante el método t [40].

#### ***A-II.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)***

Con el objeto de obtener información estructural, las muestras sintetizadas fueron analizadas mediante microscopia electrónica de transmisión. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de campo claro, fueron obtenidas mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución HRTEM JEOL 2100F, que utiliza como fuente de iluminación un emisor de campo y un voltaje de 200kV de aceleración, y un sistema de alto vacío. Para la adquisición de micrografías posee una CCD de 11MP. Además cuenta con unidad de STEM para hacer  $\mu$ -difracción y modo imagen. Las muestras se preparan de la siguiente manera: 10mg aproximadamente de muestra son triturados en el mortero para garantizar homogeneidad y posteriormente son suspendidos en 1ml de etanol. Con un capilar se deposita 1 $\mu$ l sobre una rejilla de Cu con recubrimiento de carbono, se permite que el etanol se evapore y se carga la rejilla en el equipo.

#### **A-II.7 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico se realizó con dos equipos: Una balanza gravimétrica tipo TA Instruments Thermobalance, modelo Q5000IR. Los gases producidos se analizaron con un detector de FT-IR acoplado. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 40 hasta 600°C bajo un flujo de aire de 25 mL/min. La cantidad de muestra en cada análisis varió desde 2 mg hasta 4 mg. Alternativamente, se usó una balanza termogravimétrica (STA-409EP, Netzsch). Los análisis se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 950°C a una velocidad de 1°C/min en aire estático

## APÉNDICE III

### PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN DERIVADOS DEL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO

#### PUBLICACIONES

- J. González-Rivera,<sup>a</sup> J. Tovar-Rodríguez,<sup>a</sup> E. Bramanti,<sup>b</sup> C. Duce,<sup>c</sup> I. Longo<sup>d</sup>, E. Fratini,<sup>e</sup> I.R. Galindo-Esquivel<sup>a</sup> and C. Ferrari<sup>d</sup>, *Surfactant recovery from mesoporous metal-modified materials (Sn-, Y-, Ce-, Si-MCM-41), by ultrasound assisted ion-exchange extraction and its re-use for a microwave in-situ cheap and eco-friendly MCM-41 synthesis*, Journal of Material Chemistry A, 2014. **I:F 6.101**
- J. González-Rivera, I. R. Galindo-Esquivel, M. Onor, E. Bramanti, I. Longo, C. Ferrari, *Heterogeneous catalytic reaction of microcrystalline cellulose in hydrothermal microwave-assisted decomposition: effect of modified zeolite Beta*, Green Chemistry, 2013, ISSN 1463-9262. **I.F.6.828**
- B. Campanella, J. Gonzalez Rivera, C. Ferrari, S. Biagi, M. Onor, A. D'Ulivo, E. Bramanti, *The microwave photochemical reactor for the on-line oxidative decomposition of p-hydroxymercurybenzoate (pHMB)-tagged proteins and their determination by cold vapour generation atomic fluorescence detection*, Anal. Chem., 2013, 85, 12152–12157 ISSN: 0003-2700 **I.F.5.695**
- J. González Rivera, J. A. De Los Reyes Heredia, G. de la Rosa Alvarez, R. Fuentes Ramírez, I.R. Galindo Esquivel, *Characterization of modified zeolite Beta with some salts of alkaline and alkaline earth metals (K, Zn, Sn, Y)*, 2013, XIII CMC, ISBN-978-607-441-125-6.

#### PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- XXXII AMIDIQ, *Síntesis Hidrotérmica de Materiales Zeotipos Sn-Beta: Efecto de la Presión de Operación y el Tiempo de Envejecimiento en el Proceso de Cristalización*, J. González-Rivera, G. de la Rosa-Álvarez, R. Fuentes Ramírez, I.R. Galindo-Esquivel, Riviera Maya, Quintana Roo, México, Mayo, 2011.
- XXXVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale *The microwave photochemical reactor for the on-line decomposition of p-hydroxymercurybenzoate (PHMB)-tagged proteins and their determination by LC-cold vapour generation atomic fluorescence detection*, B. Campanella, J. González Rivera, C. Ferrari, M. Onor, E. Pitzalis, A. D'Ulivo, E. Bramanti, Norway, 2013.
- III Congreso Internacional y XIII Congreso Mexicano de Catálisis de la ACAT *Characterization of modified zeolite Beta with some salts of alkaline and alkaline earth metals (K, Zn, Sn, Y)*, J. González Rivera, J. A. De Los Reyes Heredia, G. de la Rosa Alvarez, R. Fuentes Ramírez, I.R. Galindo Esquivel, México, 2013
- XXII International Material Research Congress, *Y-BETA and Sn-BETA Zeotypes synthesized by novel fast steam-assisted conversion*, J. González Rivera, R. Fuentes Ramírez, G. De La Rosa Alvarez, J. A. De Los Reyes Heredia, I. R. Galindo Esquivel, México, 2013

#### ESTANCIAS DE INVESTIGACION

Mayo-Noviembre. 2013

**Istituto Nazionale di Ottica, INO-CNR area di Pisa, Pisa, Italy**

Project "Innovative and eco-friendly methodologies for the synthesis of mesoporous materials" (Working with Dr. Carlo Ferrari and Dr. Iginio Longo)

Enero.- Abril 2013

**Departamento De Ingeniería Química. Universidad Autónoma  
Metropolitana-Iztapalapa. D.F. México.**

Proyecto: Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de materiales estructurados zeolita beta y MCM-41. (Asesor Dr. J. Antonio de los Reyes Heredia)

Oct. 2011-Jun.2012

**Istituto Nazionale di Ottica, INO-CNR area di Pisa, Pisa, Italy**

Project "Development of high pressure microwave assisted reactor using a coaxial applicator for the cellulose decomposition reaction investigation" (Working with Dr. Carlo Ferrari, Dr. Iginio Longo)

## **FINANCIAMIENTO**

CONACYT beca mixta para estancia de investigación en el extranjero no. 290618 y 290749 y beca para estudios de posgrado, programa de Doctorado no. Apoyo 46507

EDUCAFIN beca para estancia en el extranjero no. 67825 y financiamiento para estancia en el extranjero no. 50857

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO beca complementaria para estudios de posgrado y apoyo para la movilidad