



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE ZEOLITAS ZSM-S Y SU ACTIVIDAD EN CATÁLISIS ÁCIDA
(Modalidad: Investigación)

MARY CARMEN BELLORÍN RODRÍGUEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011

ESTUDIO DE ZEOLITAS ZSM-5 Y SU ACTIVIDAD EN CATÁLISIS ÁCIDA

DEDICATORIA

Primeramente quiero agradecer a Dios y a la Virgen del Carmen por guiarme y darme las fuerzas necesarias para seguir adelante en los momentos difíciles de mi carrera.

A mi madre, por ser el mayor apoyo y ejemplo a seguir y por apoyarme incondicionalmente en esta y todas las etapas de mi vida y por ser la mejor madre del mundo. TE AMO.

A mis hermanos, Exmary, Luis Rafael y Lio, al igual que a mi cuñado Carlos, quienes me han apoyado y ayudado en los momentos difíciles de mi carrera.

A un pedacito de cielo que Dios envió a mi vida y quien es la luz de mis ojos, mi sobrino Ángel Eduardo, por ser desde el día de su nacimiento, mi más grande amor y ese motor que me impulsa a ser cada día mejor.

A mis tías, María Carmona, Margarita Rodríguez y mi tío Ángel Custodio Rodríguez, por siempre estar pendiente de mí en todo momento de mi carrera.

A mi papá Luis Rafael, por haber aportado para darme vida.

Y por último, pero no menos importante, a una persona muy especial, Jesús Fernando, por su amor, paciencia, confianza comprensión, ayuda y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTO

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

La Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, por brindarme la oportunidad de estudiar en su sede, y en especial al Departamento de Química.

Al Dr. Ernesto Bastardo, por aceptar ser mi asesor y por brindarme su apoyo incondicional en la realización de este trabajo y por ser más que asesor, amigo. Gracias por su paciencia.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), al Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA “Dra. Susan Tai”-UDO), en particular al TSU José Luis Prin, a la Refinería El Chaure PDVSA-Puerto la Cruz.

A los profesores: Daniel Loroño, Maj Britt Mostue, Fernando Mago, Haydelba D’Armas, Rita Tenía, Rosa Moya, Pablo Marín, Dimas Morao, Eusebio Marcano y Cándido Fuentes por todas sus enseñanzas en el área de las ciencias básicas tanto en mi formación básica como universitaria.

Al personal del taller de Micromecánica del Núcleo por aceptar ayudarme en los momentos que los necesité.

A mis amigas y amigos incondicionales y de toda la vida, Luscarelys Rojas, Fabiola Izaguirre, Jenny La Rosa, Yenni Campo, Alvaro Amarista, Luis Alfredo Arias, Bárbara Guánchez, Dionela Barrientos y Soraiybs Caraballo, por siempre brindarme la mejor y más bonita de las amistades.

A mis amigos y compañeros de clases: Brimar Espinoza, Adriana González, Adelser Moya, Leidis Mujica, María Fernanda Hernández, Raúl Cedeño, Pablo Ramírez, Rossismar Morey, Céliana Turbay, José Gregorio Brito, Freddy Ramírez y José Rodríguez Lobatón.

Un agradecimiento especial a José Bucarito, por haber sido pieza clave en el desarrollo de este trabajo y ayudarme en los momentos difíciles. Bucarito, eres tremendo amigo y mereces mención especial.

Gracias a todas las personas que me ayudaron para la realización de este trabajo y que por razones de espacio no puedo nombrar.

A todos mil gracias.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	IX
RESUMEN	X
INTRODUCCIÓN.....	1
GENERALIDADES SOBRE CATÁLISIS.....	1
SÓLIDOS POROSOS.....	1
ZEOLITAS	2
SELECTIVIDAD DE LAS ZEOLITAS.....	5
ZEOLITAS ZSM-5.....	9
SÍNTESIS DE ZEOLITAS ZSM-5	12
INTERCAMBIO CATIONICO DE LAS ZEOLITAS ZSM-5	15
Zeolitas protónicas.....	15
METODOLOGÍA.....	20
SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DEL TIPO ZSM-5	20
INTERCAMBIO CATIONICO DEL MATERIAL ZSM-S	21
CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS	21
Difracción de rayos X (DXR).....	21
Área superficial por el método de Langmuir.....	23
Microscopia electrónica de barrido (MEB)	23
Microscopía electrónica de transmisión (MET)	24
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	24
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ²⁷ Al (RMN).....	25
ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MATERIAL INTERCAMBIADO	25
Cromatografía de gases (CG)	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	27
ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR).....	29
ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ²⁷ Al (RMN)	31
ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL USANDO EL MÉTODO DE LANGMUIR.....	32
ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	35
ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	37
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS MEDIANTE LA DESHIDRATACIÓN DEL 1-DODECANOL.....	40
CONCLUSIONES	47

BIBLIOGRAFÍA 49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Cuadro 1. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros.....	4
Cuadro 2. Valores de área superficial de los sólidos sintetizados.	32
Cuadro 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol empleando las zeolitas ZSM-5 obtenidas a diferentes relaciones Si/Al.	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formación de la unidad estructural de la zeolita.....	3
Figura 2. Impedimento de moléculas de sustrato para alcanzar sitios ácidos de la zeolita.	5
Figura 3. Interacción de las moléculas de sustrato con los sitios activos de la zeolita.....	6
Figura 4. Impedimento estérico de las moléculas de sustrato en los sitios ácidos de la zeolita.....	6
Figura 5. Estructura tridimensional de la zeolita LTA. (a) Estructura tridimensional de la zeolita A y (b) como caja β o caja sodalita, poliedro constitutivo de la zeolita LTA.....	7
Figura 6. Estructura de la mordenita.....	8
Figura 7. Estructura tridimensional de la zeolita CHA. (a) Estructura tridimensional de la zeolita chabazita y (b) caja ϵ o caja cancrinita, poliedro constitutivo de la zeolita CHA..	8
Figura 8. Unidades de construcción de la zeolita ZSM-5.....	9
Figura 9. Asociación de las unidades que forman cadenas en una zeolita ZSM-5.....	10
Figura 10. Lámina característica de la zeolita ZSM-5.....	10
Figura 11. Vista tridimensional de los sistemas porosos de la zeolita ZSM-5.....	10
Figura 12. Mecanismo de la deshidratación catalizada por ácido de un alcohol para producir un alqueno.	19
Figura 13. Difractogramas de las zeolitas sintetizadas con diferentes relaciones Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞	28
Figura 14. Espectros de infrarrojos de los diferentes catalizadores de tipo ZSM-5, preparado con diferente relación Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞	30
Figura 15. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al de la zeolita con relación Si/Al = 20.....	32
Figura 16. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al de la zeolita con relación Si/Al = 40.....	32
Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción de la zeolita ZSM-5 relación Si/Al = 20. ...	33
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción de las zeolitas ZSM-5 preparadas a diferentes relaciones Si/Al: (a) 40, (b) 60 y (c) ∞	34
Figura 19. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = 20.	35
Figura 20. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = 40.	36
Figura 21. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = 60.	36
Figura 22. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = ∞	37
Figura 23. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 20	38
Figura 24. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 40.	39
Figura 25. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 60.	39
Figura 26. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = ∞	40

Figura 27. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).	41
Figura 28. Espectros infrarrojos de los productos obtenidos de la deshidratación del dodecanol empleando como catalizador las zeolitas ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞	42
Figura 29. Cromatograma de gases del 1-dodecanol.	45
Figura 30. Cromatogramas de gases obtenidos de la actividad catalítica del 1-dodecanol como catalizador la ZSM-5 con relación Si/Al: (a) 20 (b) 40, (c) 60 y (d) ∞	46

LISTA DE ABREVIATURAS

ADS: Agente director de síntesis

DRX: Difracción de rayos X

FTIR: Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

MET: Microscopía Electrónica de transmisión

MEB: Microscopía electrónica de barrido

RMN: Resonancia magnética nuclear

RESUMEN

Se sintetizaron zeolitas de tipo ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al (20, 40 y 60) y una pura de óxido de silicio (∞), haciendo uso de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como agente director de síntesis, sílice y nitrato de aluminio como fuente de silicio y fuente de aluminio, respectivamente. La actividad catalítica fue medida mediante la reacción de deshidratación de 1-dodecanol. Por DRX se observaron difractogramas con reflexiones agudas e intensas en el rango esperado para este tipo de materiales, exhibiendo un patrón característico, sugiriendo una alta cristalinidad de los materiales preparados. La relación Si/Al utilizada para la síntesis de estos catalizadores influyó notablemente en la deformación del esqueleto cristalino, observándose que a medida que aumentó la cantidad de aluminio en el gel de síntesis, éste distorsionó su estructura, proporcionando amorficidad en la misma. Tal distorsión también fue apreciable en la medición del área superficial, disminuyendo ésta a medida que aumentó la incorporación de aluminio en la estructura, alcanzando valores inferiores a 400 m²/g. Por MEB se comprobó que la morfología de las ZSM-5 sintetizadas fue diferente y notablemente dirigida por la cantidad de aluminio incorporada, mientras que por MET se obtuvieron morfologías internas conducidas, igualmente, por este factor. Los sólidos sintetizados, al someterlos a la reacción de deshidratación del 1-dodecanol para medición de su actividad catalítica, exhibieron resultados superiores a 90%. Este porcentaje aumentó inversamente con la cantidad de aluminio agregada. La relación Si/Al presente en la estructura de una ZSM-5 proporciona uno de los parámetros encargados de regir las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, catalíticas y estructurales de este tipo de sólido.

INTRODUCCIÓN

Parte fundamental en los procesos químicos aplicados en gran escala es la catálisis, la cual se define, generalmente, como la alteración de la rapidez de una reacción química producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta alterada químicamente en el transcurso de la reacción, aproximándose ésta al equilibrio y disminuyendo su energía de activación (1). Este tipo de fenómeno no altera la condición de equilibrio de la reacción química, puesto que dependen únicamente de la diferencia de energía libre estándar (2).

GENERALIDADES SOBRE CATÁLISIS

Una de las ramas más importantes en el área de la catálisis es la catálisis heterogénea. Ésta ocurre cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases (sólido-gas, sólido-líquido, entre otros), es decir, se lleva a cabo en una interfase (3). Los catalizadores heterogéneos son especies en las que se adsorben las sustancias reaccionantes de modo tal que el catalizador facilita su contacto y, por lo tanto, su reacción (4). La ventaja de este proceso es que se logra separar fácilmente el catalizador de los productos, una vez que finaliza la reacción.

Para hacer uso de un catalizador en la industria, es necesario que éste se encuentre en condiciones óptimas de actividad, selectividad y estabilidad. La actividad se define como la rapidez de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. La selectividad, está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente, la cual es debida a la capacidad que posee el catalizador de abrir caminos, por los cuales se requiera menor energía de activación y, que induzcan a una mayor cantidad de productos o nuevos productos (5).

SÓLIDOS POROSOS

En los últimos 30 años, los sólidos porosos han impactado sustancialmente la tecnología de los procesos catalíticos y de adsorción, a través de aplicaciones industriales,

proporcionando soluciones a problemas energéticos y ambientales. La evolución de los materiales porosos con nuevas propiedades, ha influenciado fuertemente la expansión de sus aplicaciones, proporcionando una nueva flexibilidad en el diseño de nuevos productos y procesos químicos (6, 7). Dentro de los sólidos porosos que se utilizan como catalizadores, se encuentran los microporosos, llamados así de acuerdo a la división proporcionada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas en inglés), que presentan diámetros de poros < 2 nm. La evolución de estos materiales se ha dirigido hacia estructuras más ricas en silicio y de mayor abertura de poros. Estos parámetros gobiernan sus propiedades adsorbentes, de intercambios iónicos y catalíticos (8).

Entre los tamices moleculares microporosos, se encuentran las zeolitas, que fueron descubiertas en 1756 por el mineralógico sueco Cronstedt, quien, trabajando con esta familia de minerales naturales, observó que poseían la capacidad de ebullición y fundirse simultáneamente bajo calentamiento, intercambiar sus iones estructurales y desorber reversiblemente el agua (9). Estas propiedades lo condujeron a darle el nombre genérico de zeolitas, derivado de la palabra griega *zeo*: hierve y *lithos*: piedra.

ZEOLITAS

Las zeolitas poseen un sistema de poros con diámetros y espacios intracristalinos de dimensiones bien definidas, en el orden de los tamaños moleculares (nanométricos), que pueden ser modulados mediante procedimientos de síntesis o por tratamientos de post-síntesis (10) y se definen como aluminosilicatos hidratados, altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan en el cristal una estructura porosa con diámetros de poros mínimos, que van de 0,2 a 1,2 nm; muy activas en procesos catalíticos y usadas ampliamente por poseer alta cristalinidad, área superficial y selectividad (11).

Los catalizadores zeolíticos, aparte de poseer muchas ventajas, tienen también sus limitaciones. Una de estas y la más importante es, que por poseer tamaño de poros mínimos, son muy limitadas las reacciones que puedan formarse dentro de éstos, lo cual

origina propiedades de selectividad en los reactantes para poder entrar y difundirse en los poros (12).

Su particular morfología, les confiere a estos materiales la propiedad de seleccionar las moléculas que entran a su interior, de allí se les denomina también tamices moleculares, y en el caso de que se produzcan reacciones químicas, inducir la selectividad hacia aquellos productos que difundan con mayor rapidez (menos voluminosos), o que se produzcan a través de intermediarios, que por sus dimensiones puedan formarse dentro de los canales o cavidades intracrystalinas. A este comportamiento se le conoce como “selectividad de forma” y, junto a su capacidad de intercambio catiónico (que también puede ser variada a voluntad), conforman la base de muchas de sus aplicaciones como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores selectivos (13).

Actualmente, se considera a las zeolitas como una extensa familia de minerales, naturales y sintéticos, con características estructurales comunes. Constan de una unidad estructural básica formada por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno, del tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$, entre otros) alrededor de un átomo central, normalmente de Si y Al (Figura 1), conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros; y cumpliendo con la regla de Lowstein, que asegura que dos tetraedros de $(AlO_4)^-$ no pueden ser vecinos contiguos y, por tanto, en una zeolita la relación Si/Al no puede ser menor que 1. La carga negativa del enrejado aniónico Al–O–Si se compensa con cationes intercambiables, estos cationes pueden ser: Na, K, Ca, Mg, Ba, H^+ , entre otros (14).

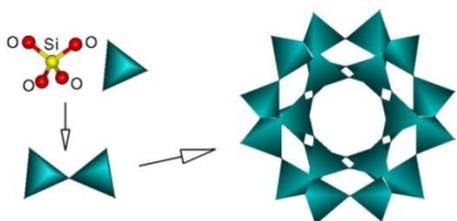
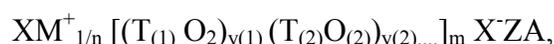


Figura 1. Formación de la unidad estructural de la zeolita.

De esta manera, se genera un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares determinadas, en los cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura hace que estos materiales presenten una superficie interna extremadamente grande, en comparación con su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta, y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de poros de la zeolita, puesto que sólo pueden ingresar, o salir, de estos espacios aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra (7).

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita está dada por:



donde:

M: catión de valencia m ($X > 0$)

T: $T_{(1)}$, $T_{(2)}$... elementos del esqueleto cristalino.

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ($Z > 0$)

Las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de poros, como se muestra en la Tabla 1(15, 16):

Cuadro 1. Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros.

Tamaño de poro	Átomos de oxígeno que forman la abertura	Diámetro de los poros (nm)	Ejemplos
Grande	12	$0,6 < \emptyset < 0,9$	Mordenita
Mediano	10	$0,5 < \emptyset < 0,6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$0,3 < \emptyset < 0,5$	Erionita, A

El reemplazo de catalizadores convencionales, por zeolitas, en numerosos procesos, es debido a las mejoras en la actividad y selectividad que éstas presentan.

Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactantes y productos como a los estados de transición (8).

SELECTIVIDAD DE LAS ZEOLITAS

Una de las propiedades interesantes de la zeolita es la selectividad, puesto que la misma permite seleccionar las moléculas que pueden acceder a su espacio interno, o salir según sea el caso. Existen dos tipos de selectividad en una zeolita: la selectividad geométrica o de forma y la selectividad energética o electrostática.

La selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y la geometría de los poros. La selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del ión de compensación, entre otros). En la catálisis, la selectividad geométrica juega un rol importante, ya que la misma viene determinada por las dimensiones de los poros, canales y moléculas que quieran atravesar el espacio intracrystalino. Así mismo se pueden distinguir tres tipos de selectividad geométrica (13):

Selectividad hacia los reactivos: La cual está relacionada con el impedimento que presentan las moléculas de ciertos sustratos para alcanzar los sitios activos de la zeolita usada.



Figura 2. Impedimento de moléculas de sustrato para alcanzar sitios ácidos de la zeolita.

Selectividad hacia los productos: Las moléculas de sustrato logran alcanzar e interactuar con los sitios activos de la zeolita, por lo que se generan una serie de moléculas de productos, de los cuales, solo aquellos que poseen un diámetro cinético

menor que el tamaño de poro del sólido, podrán difundir desde el espacio intracristalino al espacio exterior de la zeolita.

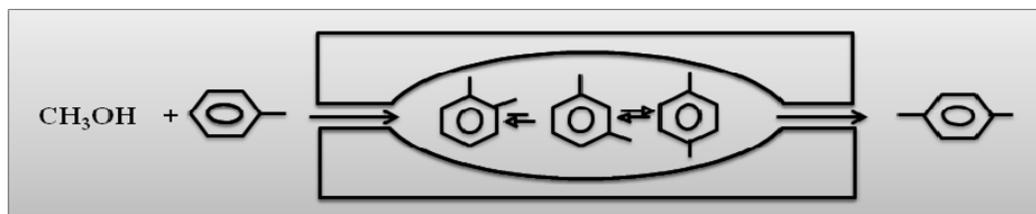


Figura 3. Interacción de las moléculas de sustrato con los sitios activos de la zeolita.

Selectividad hacia los estados de transición: Aquí se considera la imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos debido a impedimentos estéricos por el espacio limitado existente en la cercanía a los centros activos (8).

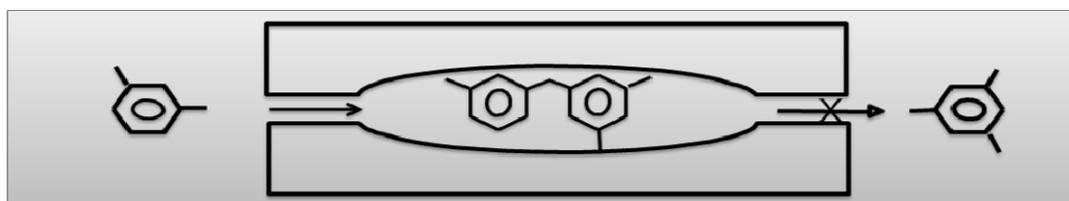


Figura 4. Impedimento estérico de las moléculas de sustrato en los sitios ácidos de la zeolita.

La estructura de una zeolita dada define en gran medida su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. Por lo general, dichos procesos son productos del tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las diferentes moléculas de reactivos y productos. Este tamizado molecular, depende del tamaño y forma de los canales y cavidades de la zeolita y de las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos que quieran ingresar hacia, o difundir desde, estos canales y cavidades. Las zeolitas más comunes son las zeolitas A, X e Y, mordenita, ofretita, erionita, ZSM-5 y ZSM-11 (17).

Existen diferentes tipos de zeolitas, éstas se clasifican por el tipo de estructura que presentan, y se nombran tomando en cuenta la nomenclatura propuesta por la IUPAC y reorganizada por la Comisión de Estructuras de las Zeolitas (IZA, siglas en inglés) en

1979, la cual consiste, en la abreviatura de las tres letras iniciales en mayúscula del tipo de zeolita al cual se refiere. En la actualidad se conocen más de 100 tipos de estos sólidos, entre las más conocidas se encuentran las LTA (Linde Type A), CHA (Chabazita), MOR (Mordenita) y MFI (ZSM-5) (18).

Un ejemplo que puede nombrarse de la zeolita LTA, es la zeolita A, su estructura tridimensional puede observarse en la Figura 5a. Esta estructura cristalina puede describirse por la unión de dos tipos de poliedros, el primero, un cubo simple formado por la unión de dos anillos de cuatro tetraedros y, el segundo, un octaedro truncado, formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja β o caja sodalita, esta última se observa en la Figura 5b.

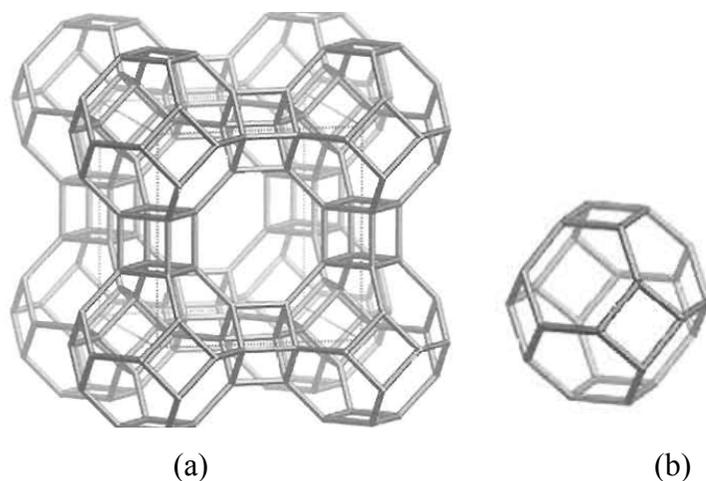


Figura 5. Estructura tridimensional de la zeolita LTA. (a) Estructura tridimensional de la zeolita A y (b) como caja β o caja sodalita, poliedro constitutivo de la zeolita LTA.

La zeolita mordenita es el ejemplo de la estructura MOR, la construcción de la estructura de esta zeolita puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros (Figura 6). La coalición de estas unidades básicas forma cadenas que al combinarse entre sí, originan láminas características de la mordenita. La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de la zeolita.

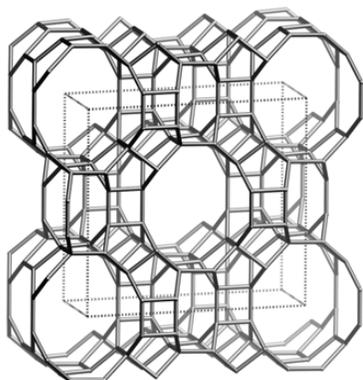


Figura 6. Estructura de la mordenita.

Para describir la estructura CHA de las zeolitas, puede nombrarse la zeolita chabazita (Figura 7a), éstas se caracterizan por presentar simetría hexagonal conformada a partir del empaquetamiento de ciclos de seis tetraedros, representada por la asociación alternada de cajas ϵ o cajas cancrinitas (Figura 7b) y de dobles anillos de seis tetraedros.

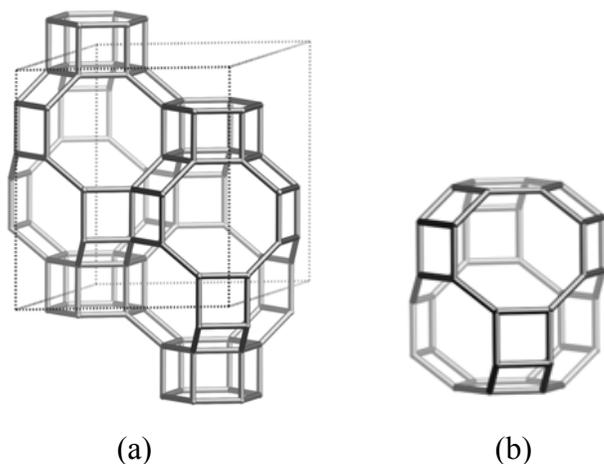


Figura 7. Estructura tridimensional de la zeolita CHA. (a) Estructura tridimensional de la zeolita chabazita y (b) caja ϵ o caja cancrinita, poliedro constitutivo de la zeolita CHA.

Otro tipo de estructura que cabe mencionar es la MFI, a la cual pertenece la zeolita ZSM-5, este material se trata con mayor amplitud en el siguiente apartado.

ZEOLITAS ZSM-5

Entre las diferentes estructuras conocidas de las zeolitas existe una familia llamada pentasil, la cual se caracteriza por presentar un alto contenido de silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito). Ésta consiste en un arreglo de unidades tetraedrales formada por anillos de cinco miembros (19). Estas zeolitas, pertenecientes al grupo C_5-T_1 (según la clasificación de Meier, 1968) (8), presentan la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



Desde el punto de vista estructural, las zeolitas ZSM-5 es uno de los miembros extremos de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias. Este material fue sintetizado por primera vez, por investigadores de la Mobil Oil Corporation en 1972 y fue la patente número 3 702 886 de la U. S. Patent Office. La construcción de la misma se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura 8). La asociación de estas unidades conduce a cadenas (Figura 9), las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (Figura 10). La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas (Figura 11) (19).

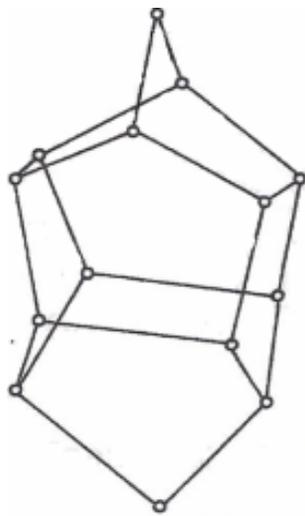


Figura 8. Unidades de construcción de la zeolita ZSM-5.

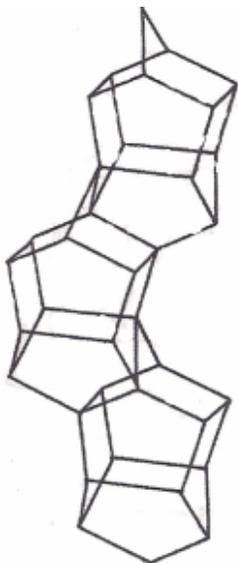


Figura 9. Asociación de las unidades que forman cadenas en una zeolita ZSM-5.

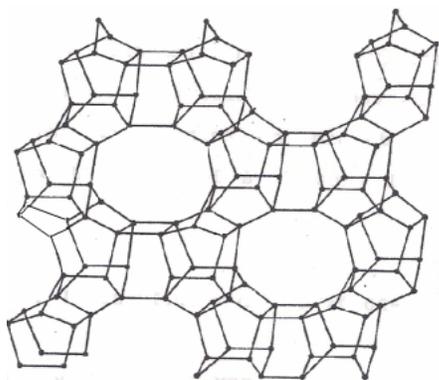


Figura 10. Lámina característica de la zeolita ZSM-5.

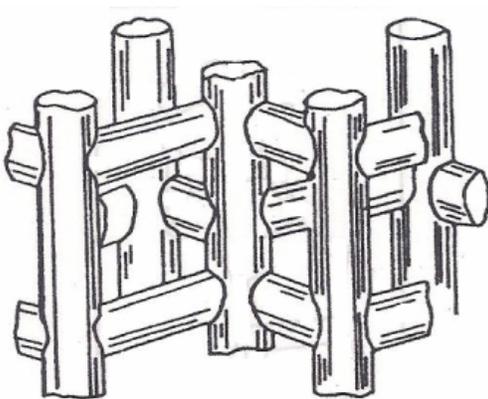


Figura 11. Vista tridimensional de los sistemas porosos de la zeolita ZSM-5.

En el caso de la zeolita ZSM-5, la combinación de láminas se hace de forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas.

La estructura resultante es tridimensional de simetría ortorrómbica. La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos (Figura 11) que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y otro sinusoidal, y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 0,6 nm (8).

Según ciertos autores, los átomos de aluminio, y por ende los sitios metálicos y/o protónicos, están localizados en la intersección de los canales (20). Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a la zeolita pentasil, grandes posibilidades de aplicación, no sólo en la industria petrolera sino también en petroquímica y química fina (21).

El descubrimiento de la zeolita ZSM-5 ha contribuido notablemente al mejoramiento de los procesos catalíticos petroquímicos. Por ejemplo, ha sido utilizada con mucho éxito en la isomerización del xileno, la transformación directa de metanol a gasolina (10), la alquilación de benceno con etileno para producir etilbenceno (un precursor del estireno), y en la producción de productos desparafinados (8). De la misma manera, este tipo de materiales es utilizado para la metilación del tolueno con metanol (22).

A esta clase de materiales se les ha dado muchos usos, entre los más recientes se pueden citar los suplementos alimenticios para animales; como cerdos, peces, entre otros (23, 24). Un gran número de zeolitas se utilizan en la industria del papel y de los detergentes, y han encontrado, además, aplicaciones en la agricultura como soporte de nutrimentos químicos (19). Estos materiales han sido empleados dentro de la industria petrolera en aquellas reacciones en las cuales se utilizan catalizadores, entre ellas se encuentran la isomerización, el craqueo, la reformación, el hidrocraqueo, entre otras (25).

SÍNTESIS DE ZEOLITAS ZSM-5

La era del descubrimiento de las zeolitas como catalizadores, condujo a la síntesis de nuevas zeolitas y en un corto periodo de tiempo marcó la aparición de una nueva clase de química (26). Estudios continuos sobre su síntesis, estructura y propiedades conducen a ampliar sus aplicaciones (27). La importancia tecnológica que éstas han alcanzado ha creado un celo constante sobre las condiciones de síntesis utilizadas (28). A esto se debe que los datos existentes sobre procedimientos detallados de síntesis están casi exclusivamente en la bibliografía de patentes y en los artículos de actualidad científica (17).

Las zeolitas sintéticas pueden ser consideradas compuestos químicamente puros, al contrario que las naturales, frecuentemente asociadas a otros silicatos. Sin embargo, en la síntesis en laboratorio no es factible llegar a las dimensiones de las zeolitas encontradas en la naturaleza, ya que el tiempo de síntesis está muy limitado respecto a las condiciones naturales (29). Por otra parte, en las zeolitas sintéticas es posible controlar tanto el tamaño como la morfología de los cristales. De este modo, para la cristalización de zeolitas altamente silíceas, se usa un compuesto orgánico que actúa como agente director de síntesis (ADS), y permite la formación de las unidades secundarias de construcción que van a favorecer el crecimiento de la estructura zeolítica alrededor de la propia molécula. Esto implica muchas veces una relación entre el ADS y la morfología de los canales en las subunidades zeolíticas. En ocasiones puede llegar a modificarse el hábito de crecimiento de una misma zeolita con el uso de diferentes ADS (30).

Este tipo de sólido es sintetizado a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 300°C. La naturaleza de la zeolita viene determinada, básicamente, por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas (8).

La síntesis de materiales zeolíticos, se lleva a cabo, mediante un método propuesto en 1959, que involucró geles de silicoaluminatos alcalinos muy reactivos y una cristalización metaestable, en condiciones de presión y temperaturas moderadas. Este método de síntesis permitió obtener en un periodo menor a diez años una cantidad considerable de nuevas zeolitas, entre las que destacan, zeolita A, X, Y, L, T, mordenita y ofretita. Otro factor importante en la síntesis de zeolitas, es la incorporación de cationes alquilamonio a los geles de síntesis, realizado por primera vez, en 1969, que permitió la síntesis de zeolitas con relaciones Si/Al más elevadas. El agregado de estos cationes o de otras moléculas orgánicas nitrogenadas y oxigenadas a geles de síntesis altamente silicios, permitió obtener una nueva clase de zeolitas, muy rica en silicio, las zeolitas ZSM, siendo las más conocidas las ZSM-5 Y la ZSM-11 (31).

Todas estas zeolitas, se han obtenido por una simple modificación del método propuesto en 1959 y no por el desarrollo de vías químicas específicas para la obtención de una estructura dada. Es así, como la variación de sólo dos parámetros: el catión y la relación Si/Al del gel de síntesis ha permitido obtener todas las zeolitas silicoalumínicas conocidas hasta el momento (32).

Algunos investigadores sugirieron que la cristalización de las zeolitas se realiza en fase sólida, mientras que, tiempo después, se afirmó que ésta se realiza en fase líquida. Por su parte, otros investigadores indicaron que ambos mecanismos de cristalización pueden producirse, dependiendo de la naturaleza de los productos de partida. Lo cierto es, que la formación de estos aluminosilicatos cristalinos, generalmente, tiene lugar en un medio bastante complejo el cual contiene de partida al menos una fase sólida y una fase líquida. El caso más frecuente es la cristalización de un gel (33).

Dos mecanismos propuestos se pueden destacar: Un mecanismo A, donde la cristalización se produce a través de una reorganización progresiva de la fase sólida del gel sin una participación directa de la solución en dicho proceso. Esta hipótesis hoy en día se encuentra prácticamente descartada. Y un mecanismo B, el cual supone que la

formación de cristales de zeolita se produce en solución. Esta hipótesis asume que la aparición de gérmenes cristalinos y su posterior crecimiento resultan de reacciones de condensación entre algunas especies presentes en solución. Estas especies son suministradas a la solución por disolución de la fase sólida de la mezcla reaccionante, la cual, actúa como un reservorio de reactivos (8).

De la misma manera, la zeolita del tipo ZSM-5, con diferentes relaciones de Si/Al, puede ser sintetizada con éxito haciendo uso de diferentes tipos de ADS, como n-butilamina (BTA), etilamina (ETA), isopropilamina (IPA), etilendiamina (EDA), etanol (ETL), etanol-amonio (ETL-AM), bromuro e hidróxido de tetrapropilamonio (TPA^+), comparando con muestras sintetizadas sin ADS (SS), bajo condiciones hidrotermales (34). Asimismo, este tipo de materiales puede sintetizarse usando dos técnicas diferentes, primero por un método convencional hidrotérmico (C-H), y otro por la exposición del hidrogel a radiaciones invariables, seguido del método hidrotérmico. Este último método, demostró que el periodo de cristalización del material se redujo sustancialmente (a casi la mitad), en comparación con el método C-H (35). Otro factor importante que influye notablemente en la síntesis de la zeolita ZSM-5 es la fuente de alúmina que se utiliza. Este factor interviene en los diferentes aspectos de la cristalización del material, dirigiendo y/o cambiando las propiedades del producto final. La influencia de diferentes fuentes de aluminio, como el aluminato de sodio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio y alúmina arrojó que, al utilizar aluminato de sodio y sulfato de sodio en la síntesis de la zeolita ZSM-5 se obtuvo un material con mayor cristalinidad; mientras que al utilizar hidróxido de aluminio y alúmina se obtuvieron diversas fases (13).

La síntesis de las zeolitas es un área de la química hidrotérmica, la cual se ha desarrollado hasta una etapa donde las generalidades son posibles y pueden ser consideradas coherentes (27). El término hidrotérmico, es utilizado en sentido amplio e incluye la cristalización de las zeolitas en sistemas acuosos. Los cuales contienen los componentes químicos necesarios (36). La cristalización de las zeolitas con alto

contenido de silicio para los geles aluminosilicatos bajo condiciones hidrotérmicas es un proceso muy complejo. Aunque el procedimiento experimental es sumamente simple, la química de su síntesis es extremadamente compleja y queda gobernada por una gran variedad de factores que determinan el tipo de sólido que cristaliza, así como las características del mismo. Entre ellos se destacan: los fenómenos sensitivos de la nucleación, transformación de la fase metaestable, formación de una fase intermedia en el gel, el efecto de la velocidad de disolución de los reactantes (37).

INTERCAMBIO CATIONICO DE LAS ZEOLITAS ZSM-5

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ , por otros cationes. Dicho intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. Mientras las zeolitas sódicas y potásicas son inactivas en reacciones de catálisis ácida, las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos y metales tierras raras presentan una gran actividad catalítica (8).

Zeolitas protónicas

Siendo las estructuras de las zeolitas extremadamente abiertas, estas permiten el ataque por ácido de sus átomos de aluminio. La estabilidad de las zeolitas en dicho medio quedará limitada por la solubilidad del aluminio intrarreticular. Estos sólidos pueden clasificarse en tres grupos dependiendo de la estabilidad de su forma ácida (38): un grupo 1, que son zeolitas que no pueden obtenerse en forma ácida sin colapso en la estructura cristalina; un grupo 2, al cual pertenecen aquellas zeolitas que pueden prepararse en forma ácida por intercambio iónico con una solución ácida, y un grupo 3, al cual pertenecen las zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida solamente por método indirecto. Este método implica el intercambio de la zeolita con un ión (como NH_4^+), el cual por calentamiento se descompone, originando la zeolita ácida.

Generalmente, se prefiere el método indirecto para la obtención de la H-zeolita. El intercambio con ácidos conduce a desaluminaciones, en la mayoría de los casos, acompañadas de pérdidas de cristalinidad. El proceso de desamoniación de zeolitas es sumamente delicado, ya que, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se realice, se pueden producir reacciones de deshidroxilación y de desaluminación.

En la actualidad se han reportado una variedad de trabajos que comprenden el uso de zeolitas ZSM-5, a continuación se mencionan algunos ejemplos.

Se sintetizaron zeolitas ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al, para determinar el efecto de las mismas en sus propiedades morfológicas, ácidas y de tamaño de partículas. Las muestras fueron caracterizadas por DRX, FT-IR Y MET, determinando que estos parámetros dependían enormemente de la relación molar Si/Al utilizada, y observaron que el tamaño de partículas y el área superficial (BET) aumentó directamente con la cantidad de silicio y aluminio incorporado en la estructura, influyendo la misma en la acidez de las zeolitas (39).

Resultados alcanzados en el estudio de la alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolitas ZSM-5 modificados, arrojaron que la modificación de zeolitas ZSM-5 mediante diferentes agentes y tratamientos hizo posible orientar la reacción de alquilación de tolueno con metanol hacia la formación selectiva de p-xileno, disminuyendo apreciablemente las proporciones de los otros dos isómeros (o-xileno y m-xileno) presentes en el producto de reacción (40).

Al conocer que las zeolitas ZSM-5 pueden obtenerse por diferentes métodos de síntesis, algunos investigadores realizaron estudios mediante 4 vías diferentes para establecer una comparación en el tamaño de los cristales (100 nm o menos) y características ácidas adecuadas. Todas las muestras sintetizadas presentaban la misma relación $\text{Si/Al} = 60$ y fueron caracterizadas por DRX, MEB, anemometría laser y NH_3 -TPD. Tres de los métodos utilizados fueron adoptados de la literatura y solo uno desarrollado por los

investigadores. Dos métodos resultaron ser exitosos y reproducibles. Los resultados obtenidos mostraron que la distribución del tamaño del cristal y la relación Si/Al pueden ser bien controlados y que los productos de ambos tipos de síntesis se podrían obtener por medios convencionales, si causar el colapso de la estructura cristalina (41).

Por otra parte, se sintetizaron zeolitas ZSM-5 utilizando dos técnicas diferentes, en primer lugar por los métodos convencionales hidrotermales (C-H) y otro mediante la exposición del hidrogel a la radiación microondas seguido del método C-H. Las muestras sintetizadas por estos dos métodos se caracterizaron por DRX, FT-IR, y termogravimetría. Obteniéndose que, en el caso del gel expuesto a la radiación microondas el periodo de cristalización se redujera considerablemente casi a la mitad en comparación con el método C-H solo (42).

Mientras que, en otra parte del mundo se realizaron estudios acerca de la hidroconversión de ciclohexeno (CHE) utilizando catalizadores que contienen Pt, Pd, Ir y los cuales eran soportados en zeolitas ZSM-5, estos estudios se realizaron con un reactor de lecho de flujo continuo de gas H_2 . La hidroconversión de CHE incluyó la deshidrogenación del benceno a través de ciclohexadienos (CHDEs) como productos intermedios, la isomerización del carbono 5 del ciclo (C_5) que contiene cicloolefinas (metilciclopentenos, MCPes) seguido de su hidrogenación para formar metilciclopentano (MCPA). Por otra parte, el hidrocraqueo y los productos de alquilación (tolueno y xilenos) se formaron a temperaturas más altas. Las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación no sólo se llevaron a cabo en los sitios de metal, sino también en los sitios ácidos de las zeolitas, todo esto a temperaturas relativamente más elevadas. Las actividades de hidrogenación/deshidrogenación de los metales se encontraron en el orden: Pd > Pt > Ir > Re. Sin embargo, el renio era casi catalíticamente inactivo en todas las medidas hidroconversión (43).

El tiempo de cristalización también puede influir en los diferentes aspectos de la ZSM-5 y puede conducir a un cambio en las propiedades del producto final. Demostrado

mediante las técnicas de DRX, MET, FT-IR y el área superficial BET, que la muestra preparada con un tiempo de cristalización de 45 h presentaron cristales con geometría ortorrómbica y concluyeron que este periodo de cristalización fue el mejor para la producción de cristales más grandes (55,6 nm), mayor grado de cristalinidad (97,4%) y un área superficial de 360 m²/g (44).

Una de las reacciones por las cuales se puede determinar la actividad catalítica de las zeolitas ZSM-5, es la reacción de deshidratación de un alcohol para producir su alqueno respectivo. En este tipo de reacciones, el enlace C-O y un enlace C-H vecino se rompen y, en consecuencia, se forma un enlace π de un alqueno. Éste método, funciona particularmente bien al ser catalizado por ácidos, siguiendo usualmente, la regla de Zaitsev y producen alquenos más sustituidos como producto principal (45). Nada más los alcoholes terciarios se deshidratan con facilidad catalizadas con ácidos, los alcoholes primarios y secundarios requieren condiciones adicionales para que se produzca el alqueno por la vía de eliminación (E1), entre estas condiciones se ubica la adición de catalizadores sólidos e incremento de temperatura al momento de la síntesis.

Las deshidrataciones catalizadas por ácidos son reacciones E1 que ocurre siguiendo un mecanismo en tres etapas, que comprenden la protonación del oxígeno del alcohol, la pérdida espontánea de agua para formar un carbocatión intermediario (paso lento y determinante de la reacción) y la pérdida final de un protón (H^+) del átomo de carbono vecino, como se observa en la Figura 12.

Es por ello, que el propósito de esta investigación estuvo enfocado hacia la preparación de nuevos catalizadores, aluminosilicatos, activos en catálisis ácida; con una mezcla de sílice, nitrato de aluminio y bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) (estudiada por primera vez como mezcla en un mismo material), debido a que estos materiales presentan elevada selectividad y área superficial, características que fueron aprovechadas en la deshidratación del 1-dodecanol, utilizando el sólido sintetizado como catalizador.

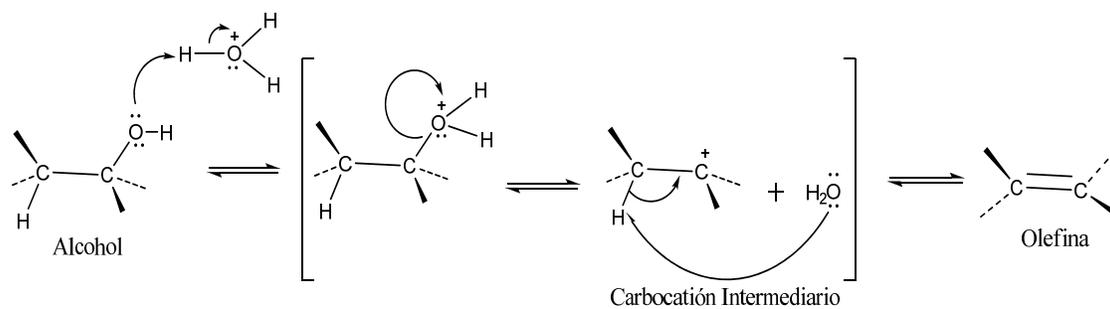


Figura 12. Mecanismo de la deshidratación catalizada por ácido de un alcohol para producir un alqueno.

METODOLOGÍA

El estudio de las diferentes zeolitas ZSM-5 y su actividad en la catálisis ácida constó de cuatro partes; la primera involucró la preparación del material ZSM-5 a diferentes relaciones Si/Al y uno puro de óxido de silicio (∞). La segunda parte correspondió al intercambio catiónico de los materiales aluminosilicatos, para conferirle propiedades ácidas, tercero la caracterización de los materiales sintetizados, finalizando con la determinación de la actividad catalítica de los sólidos mediante la reacción de deshidratación de un alcohol para formar su alqueno respectivo.

SÍNTESIS DE LOS MATERIALES DEL TIPO ZSM-5

La síntesis del material abarcó la preparación de tres soluciones

Solución 1. Se obtuvo mezclando en un beaker de 250 ml una solución que contenía 16 g de NaOH y 80 ml de agua desionizada. Luego, se añadieron 12 g de SiO_2 bajo agitación magnética constante a una temperatura de 60°C hasta total disolución.

Solución 2. Se obtuvo disolviendo en un beaker de 500 ml 4,3 g de NaOH con 60 ml de agua desionizada, y esta solución se mezcló con cierta cantidad (según fue la situación) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio, todo bajo agitación magnética constante.

Solución 3. Se consiguió disolviendo 5,32 g del agente director de síntesis, $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Br}]$, en 60 ml de agua desionizada.

Posteriormente a la preparación de las tres soluciones, se mezclaron muy lentamente las soluciones 2 y 3 bajo agitación magnética constante. A continuación, se le añadió la solución 1, poco a poco y con agitación constante. Se ajustó el pH de la mezcla, a aproximadamente 9,5; con la adición de ácido sulfúrico diluido, y se agitó por 30 min. El gel obtenido se llevó a un autoclave, el cual se cerró muy bien y se llevó a una estufa a 150°C por 48 horas. El autoclave se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y se

recuperó el sólido por filtración al vacío, lavando con suficiente agua desionizada. El sólido obtenido se secó en una estufa a 80°C durante toda una noche, y, finalmente, se calcinó en una mufla a 550°C durante 16 horas, para así obtener el material microporoso del tipo ZSM-5 a diferentes relaciones Si/Al. En el caso del material con relación Si/Al = ∞ se siguió el procedimiento anterior, sólo que en ese caso no se agregó la fuente de aluminio al gel de síntesis.

INTERCAMBIO CATIONICO DEL MATERIAL ZSM-5

Para la activación de las zeolitas ZSM-5, a diferentes relaciones Si/Al, se utilizó una solución de NH₄Cl con una concentración de 1 mol/l. Se mezclaron 2 g de la zeolita con 100 ml de la solución anterior, y se agitó mecánicamente por 16 horas. Luego, el sólido intercambiado se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada hasta ausencia de iones Cl⁻, realizando una prueba con AgNO₃. La muestra se secó en una estufa a 80°C durante toda la noche, y el material se calcinó en una mufla a una temperatura de 500°C por un período de 3 horas.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

La caracterización de los materiales sólidos que se obtuvieron suministró información acerca de su composición superficial, carácter estructural, área superficial y composición química elemental, lo que permitió justificar el comportamiento catalítico. Las técnicas que se utilizaron son las siguientes:

Difracción de rayos X (DXR)

La interacción de los rayos X con la materia en estado cristalino produce patrones de difracción, de los que pueden extraerse información de carácter estructural sobre la red, o estructura cristalina, y de tamaño de partículas. Los rayos X son una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de electrones de elevada energía, o por transiciones electrónicas, provocadas por electrones internos en los átomos. La interacción entre la radiación y los electrones de la materia, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, hay una interferencia

entre los rayos dispersados y, en consecuencia, ocurre el fenómeno de difracción. Se emplea la ecuación de Bragg para describir este fenómeno, ya que proporciona una representación simple del proceso. Considerando una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, se emplea la ecuación 1 (45):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}, \quad (\text{Ec. 1})$$

donde

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos reticulares

θ = ángulo

n = orden de reflexión

La información obtenida de un análisis estructural detallado de difracción de rayos X proporciona los parámetros de la celda unidad, los cuales especifican las dimensiones y la forma de la unidad básica que se repite periódicamente de manera indefinida en tres dimensiones para darle la forma cristalina al material. De la misma manera, facilita el grupo espacial que contiene la información sobre el sistema cristalino, el tipo de red, así como los elementos de simetría presentes en la estructura del material. También, las posiciones atómicas, que caracterizan la estructura del material, expresadas en coordenadas fraccionarias referidas a la celda unidad.

Utilizando la intensidad de los picos de cada muestra patrón, ubicados entre 20° y $25^\circ/2\theta$ y $\bar{\lambda}_{\text{Cu K}\alpha}$, se puede determinar el porcentaje de cada una de las fases cristalinas. Por otra parte, una determinación exacta de la posición de los picos (utilizando un estándar interno) hace posible la determinación de los parámetros de la celda unidad de la zeolita. Para la obtención de los diferentes difractogramas de las muestras se empleó un difractor marca Phillips modelo PW 3710 con radiación $\bar{\lambda}_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ y una velocidad de paso utilizando $0,02^\circ/\text{segundo}$, con barridos en las regiones de $5-40^\circ/2\theta$. A través de esta técnica, se confirmó la estructura de los sólidos; además, se pudieron

diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y pudo estimar el tamaño de las partículas.

Área superficial por el método de Langmuir

El grado de cristalinidad de una zeolita puede estimarse a través de adsorción física de gases. Pueden utilizarse diferentes adsorbatos (gases), pero el más comúnmente utilizado es el nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). El uso de bajas temperaturas incrementa las fuerzas débiles de adsorción y facilita las medidas experimentales.

La adsorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (Isoterma del Tipo I en la clasificación de Brunauer), que indica un llenado completo de poros a presiones relativas bajas. Aunque inicialmente este tipo de isotermas fue asignado a una adsorción en monocapa, en la actualidad se sabe que la misma es característica de una adsorción en multicapa de sólidos microporosos. En este caso, para la realización de esta medida se utilizó un porosímetro ASAP 2010 marca Micromeritics. El área superficial del catalizador se determinó aplicando el método de Langmuir, basado en la adsorción física de nitrógeno en un rango de presión relativamente bajas ($P/P_0 \leq 0,15$).

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La caracterización morfológica y química de los materiales permite revelar las características físicas de las muestras (forma, tamaño, aspecto y textura), el microscopio electrónico de barrido, permite observar la imagen de la muestra formada con los electrones secundarios, además de realizar análisis relacionados con la morfología topográfica superficial, y el estudio de los defectos superficiales volumétricos. Todos los datos, imágenes y espectros de cada partícula pueden ser almacenados para facilitar su análisis, comparación y ordenamiento que se requieren en este estudio (46). Para este análisis, se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL-30

acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX), a través del modo de emisión de energía dispersada.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica consiste en hacer incidir un delgado haz de electrones acelerados, sobre una muestra delgada, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el incidente con la superficie del material. Se utilizó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 de 100 kV. Esta técnica permitió obtener información acerca de la morfología interna y microestructura de los materiales.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja representa una buena técnica para el estudio y caracterización de materiales, aunque su uso requiere realizar interpretaciones que van más allá de un cálculo directo de la estructura de los espectros observados, a pesar de ser una de las pruebas estructurales más directas de sólidos no cristalinos; esto debido a que el número de parámetros estructurales es muy grande, por lo que se requiere utilizar técnicas complementarias para obtener una información más precisa de la estructura del material. Sin embargo, la absorción infrarroja puede resultar una técnica poderosa cuando se utilizan procedimientos que permiten aumentar el número de observables, facilitando así la interpretación estructural de los espectros.

En el caso de las zeolitas, la espectroscopia infrarroja se emplea para lograr información sobre las modificaciones estructurales, la relación Si/Al intrarreticular y los cambios en el orden estructural de las mismas. El equipo que se utilizó para esta técnica fue un espectrofotómetro de Fourier Magna-IR 560, marca Nicolet. Esta técnica de caracterización permitió obtener información acerca de las modificaciones estructurales del material sintetizado, la relación Si/Al intrarreticular y los cambios en el orden estructural.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{27}Al (RMN)

La espectroscopia de RMN ^{27}Al permite distinguir en forma inequívoca y de manera cuantitativa entre los átomos de aluminio de coordinación tetraédrica y los átomos de aluminio de coordinación octaédrica (8). Esto hace posible seguir los diversos casos ocurridos en las zeolitas luego de ser sometidas a diversos procesos de desaluminación y permite calcular la relación Si/Al intrarreticular. El equipo que se utilizó para la obtención de los espectros de ^{27}Al RMN fue un espectroscopio de RMN marca Brüker-Avance 300 usando un campo de 7 Tesla. A través de esta técnica de caracterización, se determinó la naturaleza del aluminio incorporado en la estructura del material.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MATERIAL INTERCAMBIADO

En unos microrreactores de 25 ml se añadieron 0,3 g de los sólidos preparados y 4 ml del alcohol (1-dodecanol). Los microrreactores fueron cerrados herméticamente y colocados en una estufa a una temperatura de 200°C durante 4 horas. Posteriormente, fueron retirados de la estufa y se introdujeron en un baño de agua con hielo hasta enfriarlos. Finalmente, se decantó el líquido y se analizó por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases.

Cromatografía de gases (CG)

Para esta técnica se utiliza como fase móvil un gas en vez de un solvente líquido. Se basa en un instrumento conocido como cromatógrafo de gases. Una pequeña cantidad de muestra de la mezcla se inyecta con una jeringa en un puerto caliente de entrada al

cromatógrafo de fase gaseosa. La muestra se vaporiza de manera instantánea y es arrastrada a través de la columna caliente de cromatografía (que contiene la fase estacionaria) por una corriente de gas portador (fase móvil). Los componentes puros ya separados, van saliendo por diferencia de polaridades por un extremo de la columna. La aparición de cada uno se detecta y se registra como un pico en una gráfica. La actividad catalítica de los catalizadores, se determinó, en este caso, mediante la deshidratación total de dodecanol a su alqueno respectivo. El cálculo de la deshidratación total del alcohol, se hizo en función del área cromatográfica del alcohol convertido, el cual se registró en cada inyección. Las muestras que se obtuvieron en el estudio de la actividad catalítica en esta investigación se analizaron empleando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies modelo 5973N. La separación se realizó con una columna capilar HP-5ms (5% fenilmetilsiloxano) de 30 m·250 μm ·0.25 μm . El gas acarreador fue helio con un flujo constante de 1 ml/min. Se inyectó 1 μl de muestra en modo *split* 15:1 a 200°C. El horno inició a 50°C durante 3 min. Posteriormente se incrementó a 10°C/min hasta 300°C y permaneció a esa temperatura por 2 min. La temperatura de la línea de transferencia fue de 280°C. La ionización utilizó 70 EV en modo “scan” (m/z 10-200). La identificación de los compuestos se realizó tras comparar los espectros de masas de cada compuesto con los registrados en la biblioteca espectral NIST 2002. Este método de análisis, se empleó para identificar los componentes de los productos resultantes en la reacción de deshidratación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizados los catalizadores, fueron analizados mediante las técnicas de área superficial utilizando el método de Langmuir, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{27}Al y la actividad catalítica de los mismos por cromatografía de gases.

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis por DRX, mostró los difractogramas de los materiales bajo estudio, en un rango de $30^\circ/2\theta$. En la Figura 13, se pueden observar cuatro reflexiones visibles y más importantes, en los planos (101), (200) y (501) y (303). Una reflexión entre $7-9^\circ$ y otra ubicada entre $22-25^\circ$, son características de la zeolita ZSM-5, siendo evidente que no predomina otra fase cristalina. Esta caracterización permitió identificar todos los planos de difracción, de lo que se sugiere que este tipo de materiales presentaron un empaquetamiento ordenado de poros, conformándose con ello la obtención de un material microporoso con un alto orden estructural. Esto indicó que los sólidos sintetizados bajo condiciones hidrotermales conducen a la formación de zeolitas ZSM-5 puras, evidenciado con el gran número de reflexiones presentadas. La estructura tetraédrica de los iones tetrapropilamonio (TPA^+) sugiere que la cristalización de la zeolita se inicia con este ion, el cual define la estructura final del material.

El difractograma de la zeolita ZSM-5 con relación $\text{Si}/\text{Al} = 20$ mostró reflexiones un poco menos intensas entre los $7-9^\circ$, las cuales indican que a medida que se incrementa la cantidad de aluminio al gel de síntesis, este posee un mayor desorden en la estructura del cristal. Estas reflexiones sugieren materiales con una estructura muy poco ordenada y con un empaquetamiento poco compacto de los cristales y con poca simetría y particularidades amorfas por la incorporación de una mayor cantidad de aluminio, lo cual ocasionó que el esqueleto cristalino del sólido se deformara, debido a las longitudes de enlace entre Si-O-Al.

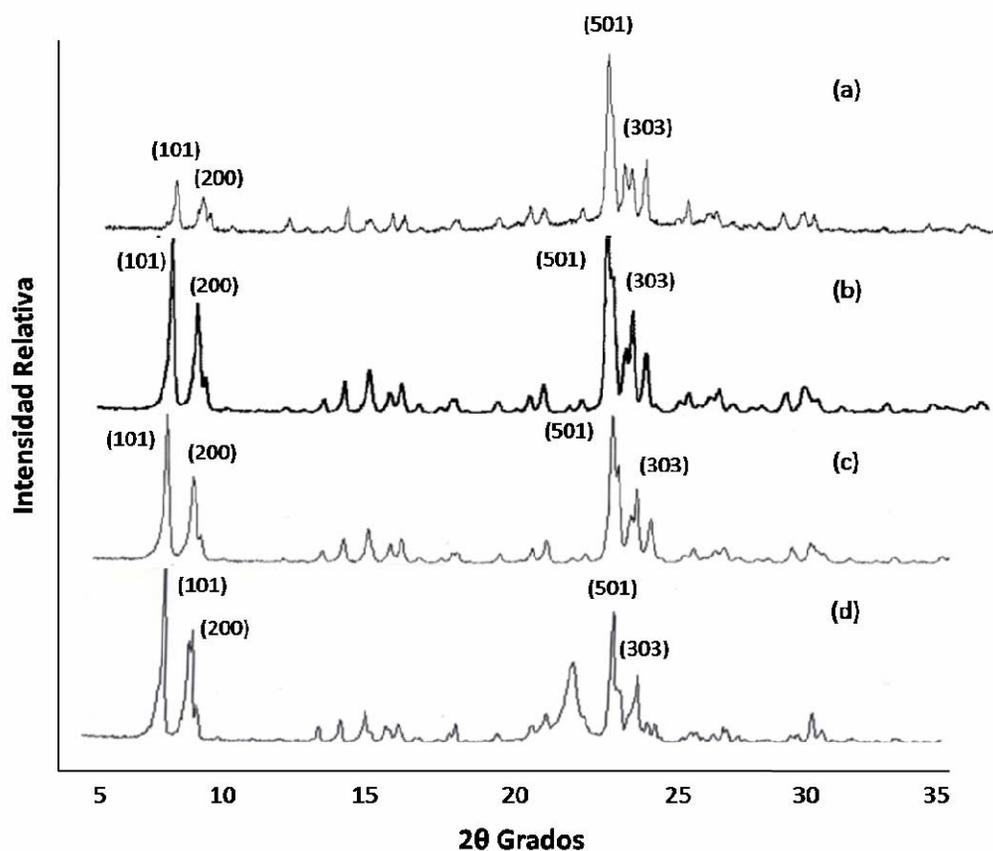


Figura 13. Difractogramas de las zeolitas sintetizadas con diferentes relaciones Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞ .

Puede notarse que a medida que se incorpora una mayor cantidad de aluminio al gel de síntesis, el sólido obtenido pasa a exhibir particularidades de amorficidad y distorsión del esqueleto cristalino, lo que ocasiona que las reflexiones de cada material se corran o se presenten con menor intensidad en los planos correspondientes.

Las ZSM-5 se caracterizan por tener reflexiones bien definidas, debido a que la síntesis de ésta está dominada por las interacciones electrostáticas (fuertes) entre el ADS (catiónico) y la fuente inorgánica (aniónica), lo que permite un alto orden estructural. Es importante acotar, también, que estos materiales fueron preparados por tratamiento

hidrotérmico, proporcionando una mayor compactación de las micelas, y por ende, un mayor orden en la estructura de los poros (con un arreglo bien definido).

En general, en estos difractogramas se observa que a medida que se incorpora aluminio al gel de síntesis, las reflexiones intensas características de estos materiales van disminuyendo, y las reflexiones de menor intensidad prácticamente desaparecen. Éste comportamiento es indicativo de una distorsión en la estructura, originada por un colapso parcial, atribuido a la introducción gradual de aluminio en la red de la ZSM-5. Inicialmente, se tenía que, en la red de la ZSM-5 predominaban los enlaces Si-O-Si, la cual presenta una longitud de enlace inferior. Después que se incorpora aluminio, se forma una nueva estructura o red cristalina debida a los enlaces Si-O-Al, donde la longitud del enlace O-Al es mayor, produciendo un colapso parcial de la estructura, asociado con la expansión de ésta.

ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

Existen diferentes tipos de vibraciones observables en los espectros de IR de las zeolitas, entre ellas se destacan las vibraciones internas de los tetraedros TO_4 o unidades primarias de constitución de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales. Las vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Las vibraciones se asignan a los grupos TO_4 y a los enlaces T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace del átomo central T.

En la Figura 14, se presentan los espectros infrarrojos de los materiales ZSM-5 con las diferentes relaciones Si/Al. En esta, se pueden observar bandas intensas de absorción a 3632 y 3413 cm^{-1} , las cuales corresponden, respectivamente, a la vibración de enlaces silanoles (Si-OH) y a la deformación de agua molecular, ya que estos materiales se caracterizan por ser higroscópicos, por retener agua, debido a su gran poder adsorbente, de igual manera se observan bandas muy pronunciadas a 1100 y 960 cm^{-1} que

corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si, en los cuales los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase; a 775 cm^{-1} se observa una banda que representa la formación de enlaces Si-OH y Al-OH. En la misma Figura 14, se puede observar una banda a aproximadamente 1680 asignada a los modos de torsión del enlace O-H del agua.

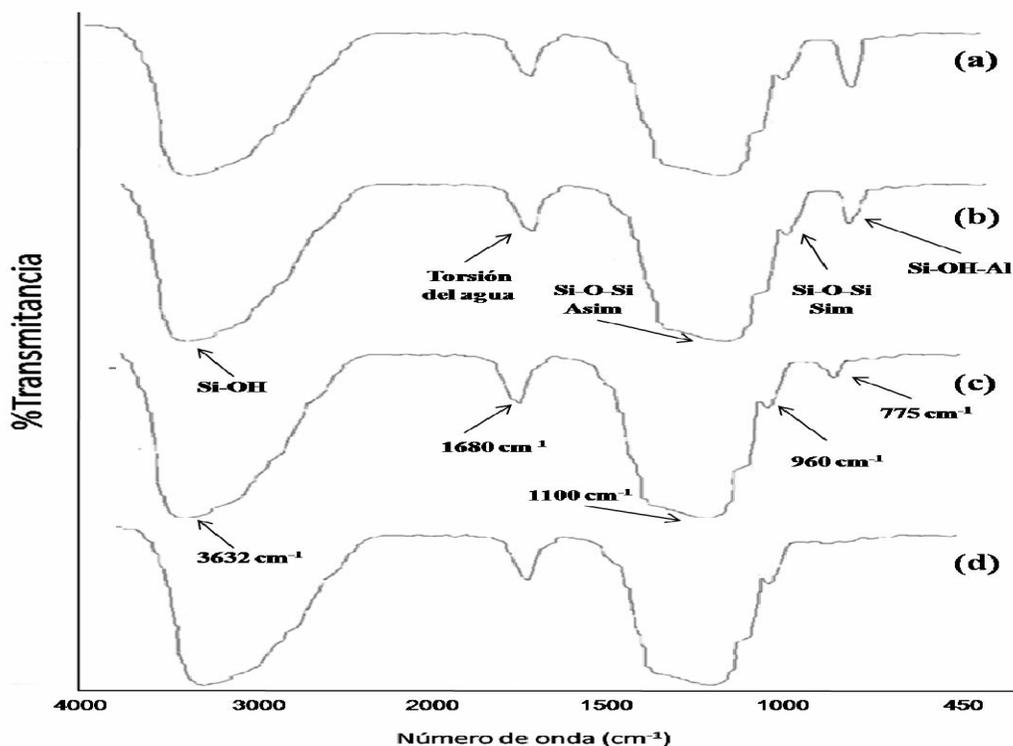


Figura 14. Espectros de infrarrojos de los diferentes catalizadores de tipo ZSM-5, preparado con diferente relación Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞ .

Se puede distinguir, igualmente, en la Figura 14, que con el aumento gradual de la cantidad de aluminio incorporada al gel de síntesis, las bandas características a la estructura silícea y formación de enlaces Si-OH-Al ubicadas a aproximadamente 775 cm^{-1} van aumentando. Por lo que se puede observar que la muestra sintetizada con relación Si/Al = 20 exhibe una banda más pronunciada en la región antes mencionada que la zeolita sintetizada sin aluminio, en la cual se nota la ausencia de dicha banda, pues la interacción Si-OH-Al.

En cuanto a las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si simétrico y Si-O-Si asimétrico también disminuyen con la incorporación de aluminio, ya que ocurre una redistribución de la estructura, es decir, la red silícea se destruye para dar paso a la formación de la estructura Si-O-Al.

ANÁLISIS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{27}Al (RMN)

Esta técnica permite distinguir de manera inequívoca y cualitativa la coordinación tetraédrica u octaédrica de las zeolitas sintetizadas. En la Figuras 15 y 16 se exhiben los espectros de RMN de las zeolitas preparadas con relación Si/Al igual a 20 y 40, ésto debido a que son los resultados que se encuentran en el intervalo medio de acuerdo a las condiciones de síntesis por incorporación de aluminio en el gel de síntesis.

Mediante esta técnica de caracterización se pudo distinguir de manera cualitativa la coordinación que presenten los átomos de aluminio en las zeolitas sintetizadas. En el caso de la ZSM-5 con relación Si/Al = 40, presentada en la Figura 16, se puede observar una sola señal, a un desplazamiento químico de 50 ppm, correspondiente a la formación de aluminio tetraédrico o estructural, debido a que las longitudes de los enlaces Si-O-Al se mantienen compensadas unas a otras manteniendo la coordinación de dicho átomo. Esta señal se notó menos pronunciada al incorporar una mayor cantidad de aluminio en el gel de síntesis, como puede notarse en la Figura 15. En ésta, se observan 2 señales, a desplazamientos químicos de 50 y 0 ppm, ésta última señal, evidencia la presencia de una estructura octaédrica no estructural en el esqueleto cristalino del sólido sintetizado, debido a la deformación de los tetraedros que forman los correspondientes pentágonos, característicos de este tipo de materiales. Esto corresponde con el alargamiento de los enlaces Si-O-Al, ya que al incorporar mayor cantidad de aluminio al gel de síntesis, dichos enlaces presentan una mayor longitud por lo que ocasionan la deformación del esqueleto cristalino de la zeolita sintetizada al igual que los poros de las mismas.

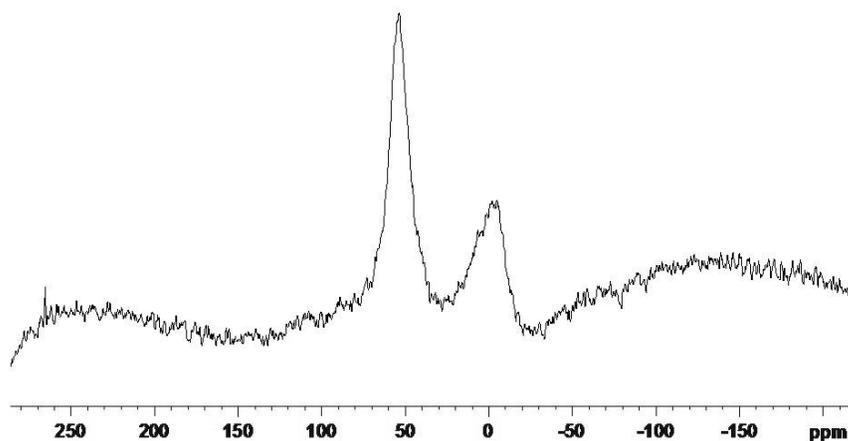


Figura 15. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al de la zeolita con relación Si/Al = 20.

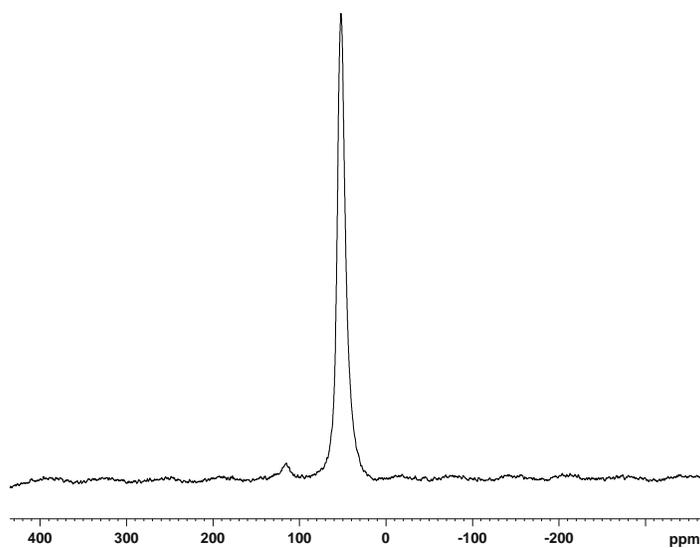


Figura 16. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al de la zeolita con relación Si/Al = 40.

ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL USANDO EL MÉTODO DE LANGMUIR

El área superficial de los materiales obtenidos fue estimada por la adsorción de N_2 a 77 K. El tipo de isoterma permitió clasificar a los materiales considerando la clasificación de la IUPAC.

Cuadro 2. Valores de área superficial de los sólidos sintetizados.

Material	Diámetro de microporo (Å)	Área superficial de Langmuir ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
ZSM-5 (20)	4,8	147
ZSM-5 (40)	5,7	334
ZSM-5 (60)	5,6	393
ZSM-5 (∞)	5,5	383

Al examinar la Tabla 2, se observan las áreas superficiales de los materiales ZSM-5 sintetizados. El área superficial de dichos materiales fue elevada, y esta disminuye proporcionalmente, con el porcentaje de aluminio incorporado, debido a que hay un aumento de masa de los materiales, es decir, el metal (aluminio) ocupa la mayor parte del área superficial y, también ocurre un colapso parcial de la estructura porosa de los materiales, al igual que una mayor distorsión de la estructura, ya que esta familia de materiales se caracteriza por tener espacios vacíos entre agregados de partículas, por lo tanto, existe mayor área disponible

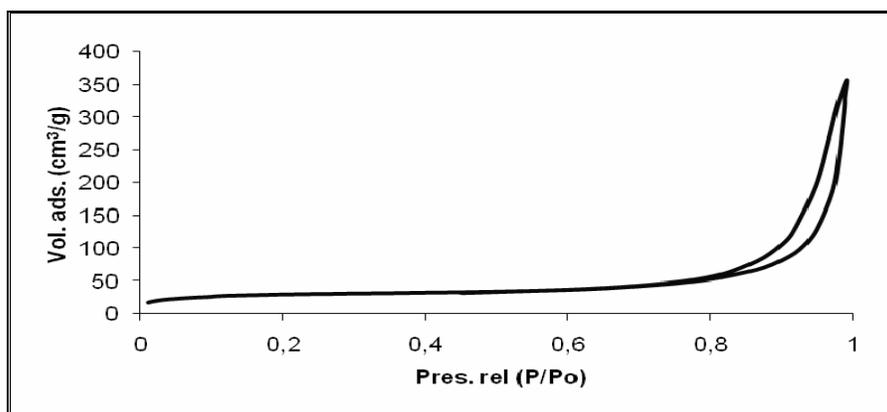


Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de la zeolita ZSM-5 relación Si/Al = 20.

Por otro lado, la Figura 17 muestra la isoterma de adsorción obtenida para el sólido sintetizado usando la relación Si/Al = 20. La isoterma obtenida, puede decirse que es de tipo II, ésta se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, como es el caso de los sólidos macroporosos. Esta isoterma no fue la esperada, pues, por tratarse de materiales microporosos, la isoterma ideal esperada es de tipo I o de Langmuir. Esta diferencia puede atribuirse a la incorporación de aluminio al gel de síntesis, lo que ocasiona una distorsión en el esqueleto cristalino del sólido sintetizado. Al incorporar

una mayor cantidad de aluminio al material ocurre una deformación respecto a los enlaces Si-O-Al, lo que ocasiona poros no bien definidos para ser enmarcados en una clasificación específica y, por lo tanto, no ocurra interacción alguna entre el adsorbato y el adsorbente.

A presiones relativas medias altas posee una histéresis del tipo B, característica de sólidos que presentan apilamientos de partículas entre láminas paralelas. En esta zona, la adsorción se produce en las paredes de los poros y se asocia a estructuras donde predominan mesoporos.

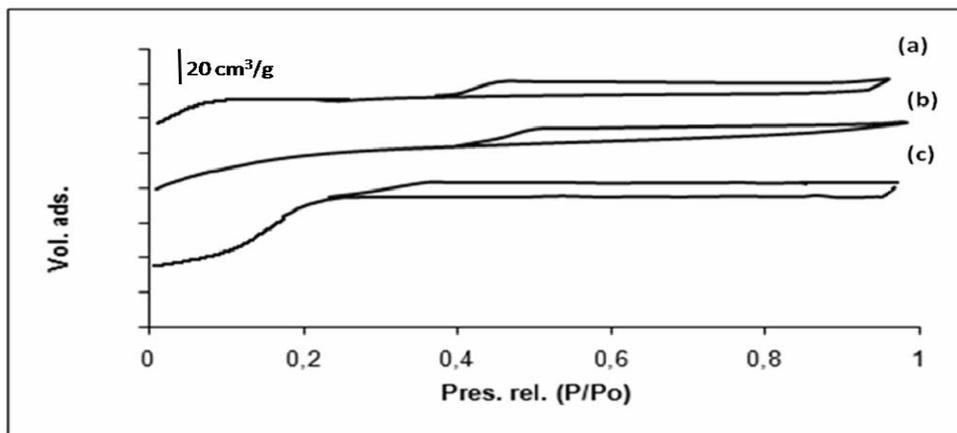


Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción de las zeolitas ZSM-5 preparadas a diferentes relaciones Si/Al: (a) 40, (b) 60 y (c) ∞ .

En la Figura 18, se pueden observar las diferentes isotermas de adsorción-desorción de los sólidos sintetizados con diferentes relaciones Si/Al. Se puede notar, que las muestras sintetizadas, haciendo uso de la fuente de aluminio, presentaron isotermas de tipo I o de Langmuir, por lo que puede decirse que se obtuvo el resultado esperado, puesto que, las zeolitas ZSM-5 son materiales microporosos, y este tipo de materiales se caracteriza por presentar este tipo de isotermas. Este tipo de materiales se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. En éstas se nota un llenado inicial de microporos. De la misma manera, se puede observar que la zeolita sintetizada sin incorporación de aluminio al gel de síntesis exhibió isoterma de tipo II, esto puede atribuirse a que en este tipo de materiales, sin incorporación de aluminio, no se produce

la formación de poros bien definidos, por lo tanto, los obtenidos bajo esta condiciones, colapsan, produciendo estructuras o propiedades de sólidos supermicroporosos o algo de mesoporosidad. Al igual que el catalizador con relación $\text{Si}/\text{Al} = 20$ se puede observar que los demás también presentaron una histéresis del tipo B, asociada de la misma manera a la adsorción-desorción correspondientes a estructuras donde predominan mesoporos.

ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Los análisis de microscopia electrónica de barrido permitieron determinar la morfología de los materiales preparados. La Figura 19 muestra la micrografía de la zeolita ZSM-5 con mayor cantidad de aluminio, en ésta se pueden observar partículas dispersas de diferentes tamaños. Hay zonas claras donde se aprecia un gran conglomerado de partículas de pequeño tamaño que semejan una especie de esponja. También se puede observar una serie de agregados de partículas esféricas e irregulares, con partículas menores a los $25\ \mu\text{m}$ aproximadamente, lo cual puede deberse a la hidratación de las partículas de la zeolita al entrar en contacto con soluciones acuosas, lo que conlleva a una aglomeración que cambia el tamaño de las partículas. Se observan también, formas de nubes, las cuales podrían ser ricas en aluminio lo que podría indicar una gran incorporación de aluminio en el proceso de formación del material, lo cual sugiere la heterogeneidad de estos materiales.

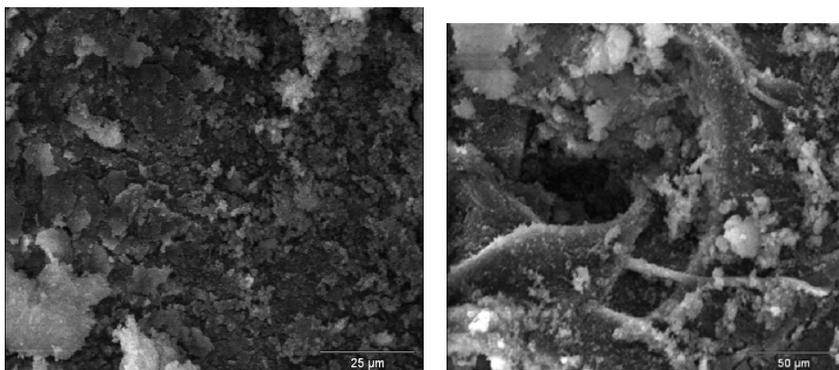


Figura 19. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación $\text{Si}/\text{Al} = 20$.

Las micrografías de las muestras con relación Si/Al igual a 40 y 60 se muestran en las Figuras 20 y 21, respectivamente. En la primera, se observa que este tipo de material presentó morfología cúbica con bordes pronunciados y muy geométricos, formada por capas aglomeradas. Por su parte, la Figura 21 muestra que la morfología para este tipo de materiales es muy irregular, aparentemente en forma de esferas, agrupadas por multitud para lograr la formación del cristal.

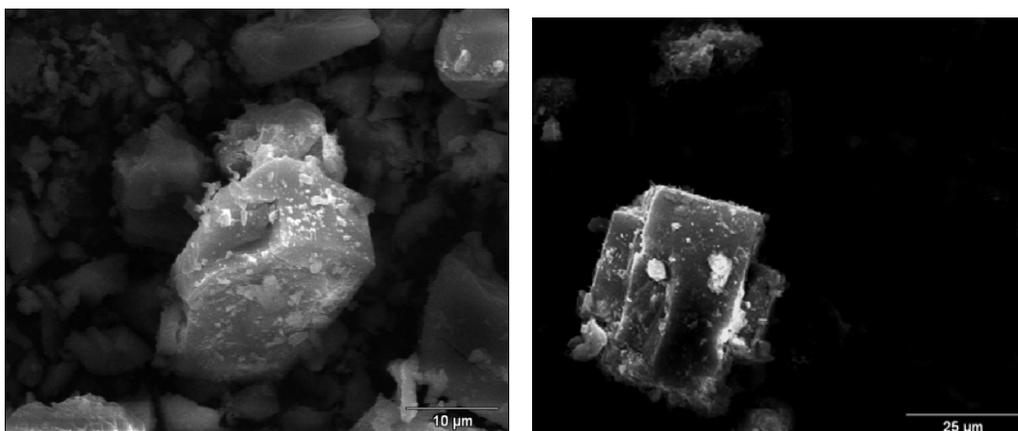


Figura 20. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = 40.

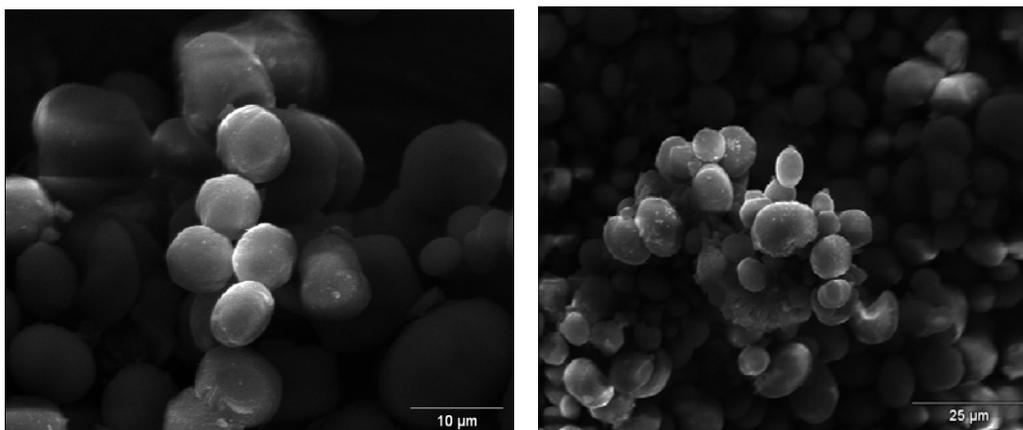


Figura 21. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = 60.

Como puede observarse, en las Figuras anteriores, la cantidad de aluminio incorporada al gel de síntesis es una fuente de gran influencia en la morfología del material, exhibiendo características totalmente distintas las una de las otras. De esto no escapa la

muestra sintetizada sin hacer uso de la adición de la fuente de alúmina, la cual se observa en la Figura 22. La micrografía refleja que la morfología de este material es en forma de cubo compuesto por láminas apiladas una sobre otra hasta lograr la estructura antes mencionada.

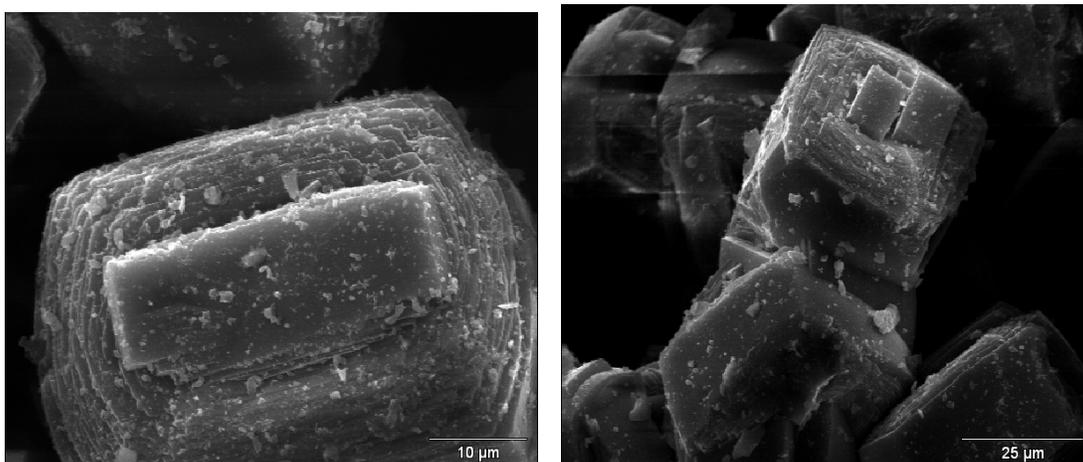


Figura 22. Micrografías electrónica de barrido de la ZSM-5 con relación Si/Al = ∞ .

Aunque no se puede saber a ciencia cierta la morfología que presentarán este tipo de materiales antes de realizar su síntesis, es útil realizar esta técnica para comprobar que este parámetro depende notablemente de las condiciones de síntesis, los reactivos y el precursor o ADS utilizado.

ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Las imágenes de MET de los materiales ZSM-5 sintetizados se muestran en las Figuras 23, 24, 25 y 26. Estos materiales se caracterizan por tener una estructura de simetría hexagonal de microporos bien definida, separados por delgadas y amorfas paredes similares a un panal de abejas, con distribución de tamaño de partículas uniforme.

En la Figura 23, se observa la MET de la zeolita ZSM-5 con relación Si/Al = 20, se evidencia una estructura formada por una aglomeración de partículas debido al tratamiento de síntesis de los materiales. De igual manera se distinguen partículas

homogéneas, con diferentes tamaños, en el orden de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$. Se observa una estructura porosa evidenciada por espacios vacíos, con dispersión de partículas con distribución uniforme, pero no se observa claramente debido a que se necesita un microscopio de mayor resolución (al menos de 150 kV), para que la claridad sea óptima.



Figura 23. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 20

La Figura 24 corresponde a la micrografía de transmisión de la zeolita ZSM-5 con relación Si/Al = 40. En ésta se pueden observar granos cristales con comportamiento heterogéneo y con tamaños de partículas de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$. Se observan láminas porosas y asimétricas que constituyen la formación de los poros. De lo anterior, se puede decir, y de acuerdo a la Figura 24, que la porosidad de este material se observa en forma de láminas. De igual forma, se observa presencia total de porosidad en la muestra, así como zonas oscuras que son atribuidas a conglomerados de partículas que se presentan como paquetes de láminas, y una serie de zonas claras que corresponden a la porosidad formada en la estructura del mineral, y que comprueba la formación de poros en la estructura zeolítica.

En la Figura 25, se puede observar la micrografía MET de la ZSM-5 (60). En ésta se evidencia una distribución homogénea compacta de poros, es decir, un orden estructural de la superficie del material microporoso, no afirmándose con claridad el arreglo

hexagonal de los poros característicos de este material, debido a la baja resolución del equipo. Sin embargo, se afirma que sí está presente dicho arreglo, debido a los resultados obtenidos en DRX donde se obtuvieron reflexiones teóricas de este tipo de material, asignada a una estructura hexagonal y arreglo de poros con alta simetría.

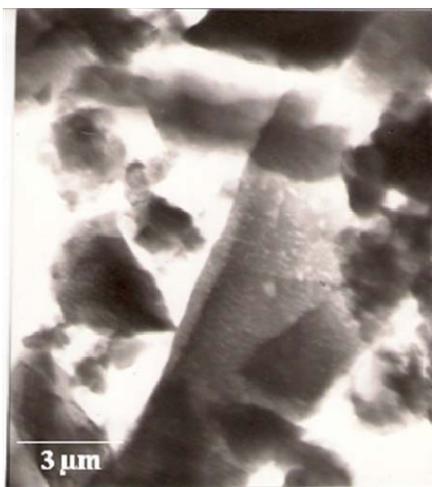


Figura 24. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 40.

Comparando las micrografías de la ZSM-5 = 60 con las de 20 y 40, se puede visualizar, en la primera, una mayor porosidad, la cual corresponde con un mayor volumen de zonas claras en las imágenes

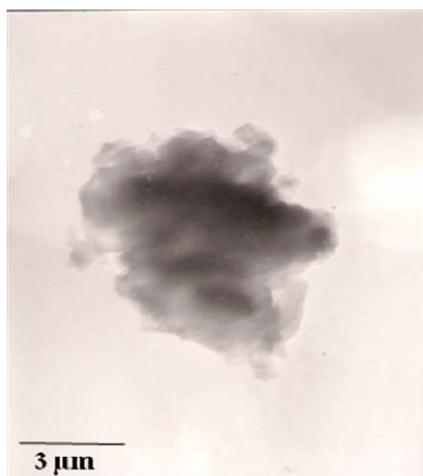


Figura 25. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = 60.

Por su parte, la Figura 26 muestra la micrografía MET de la zeolita sintetizada sin hacer uso de la fuente de aluminio en el gel de síntesis, en ésta se observa con mucha claridad, el conglomerado de partículas y espacios vacíos entre ellas, producto de alto desorden estructural que mostró este material, evidenciado por DRX. La muestra exhibió porosidad, aunque muy asimétrica, debido a que el aluminio incorporado es uno de los factores fundamentales para la formación de este tipo de materiales.



Figura 26. Micrografía electrónica de transmisión de la ZSM-5 con relación Si/Al = ∞ .

Haciendo una comparación de todas las micrografías MET se puede observar que éstas van tornándose un poco más claras a medida que disminuye la cantidad de aluminio incorporado al gel de síntesis. Puede notarse que la muestra sintetizada con un mayor contenido de aluminio (Figura 23), presenta una micrografía MET con tonalidades y zonas más oscuras, en comparación con la muestra sintetizada sin hacer uso de la fuente de este elemento químico (Figura 26), por lo que se puede afirmar que las zonas oscuras en las micrografías son atribuidas al aluminio intrarreticular presente en los materiales sintetizados.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS MEDIANTE LA DESHIDRATACIÓN DEL 1-DODECANOL

La actividad catalítica de los sólidos preparados fue probada a través de la deshidratación de un alcohol (1-dodecanol), puesto que todos los análisis realizados

previamente indican que los materiales poseen buenas características para ser empleados en este tipo de reacción, debida a su propiedad de selectividad y tamaño de poros.

A continuación se muestra el espectro infrarrojo con transformada de Fourier del 1-dodecanol.

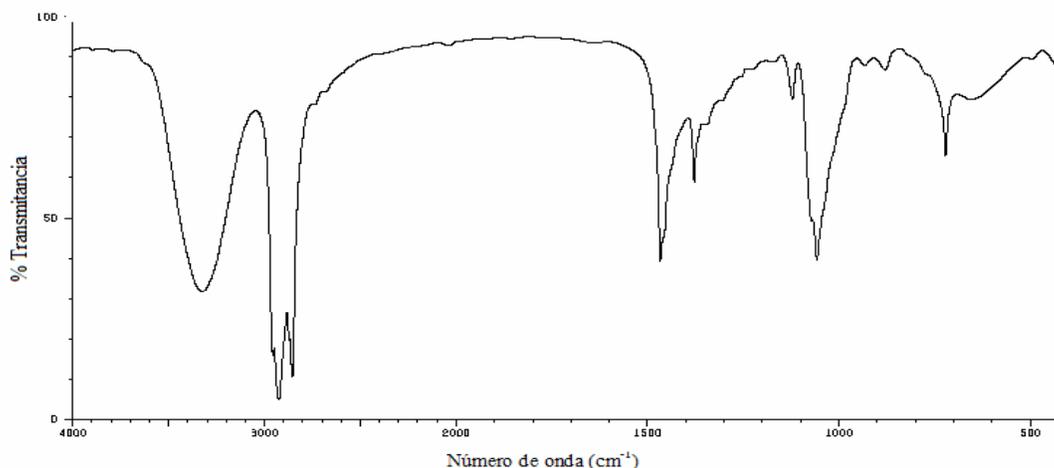


Figura 27. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).

En la Figura 27, se observa el espectro del alcohol al cual se le aplicó la deshidratación, cuyo mecanismo se ilustra en la Figura 12. Si se compara éste con el espectro de los productos obtenidos, los cuales se muestran en la Figura 28, se puede observar una banda alrededor de 1645 cm^{-1} , aproximadamente, que no se encuentra en el espectro del alcohol de partida, la cual corresponde a la tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, lo que indica que el proceso de deshidratación fue efectivo, y que el producto principal formado en las diferentes reacciones es el 1-dodeceno, aunque la muestra sintetizada sin hacer uso de aluminio no produjo deshidratación del 1-dodecanol, debido a que, aunque presentó mayor área superficial, esto no es indicativo de que las moléculas del reactante pudieron difundirse en el interior de los poros, producido por oclusión de los mismos.

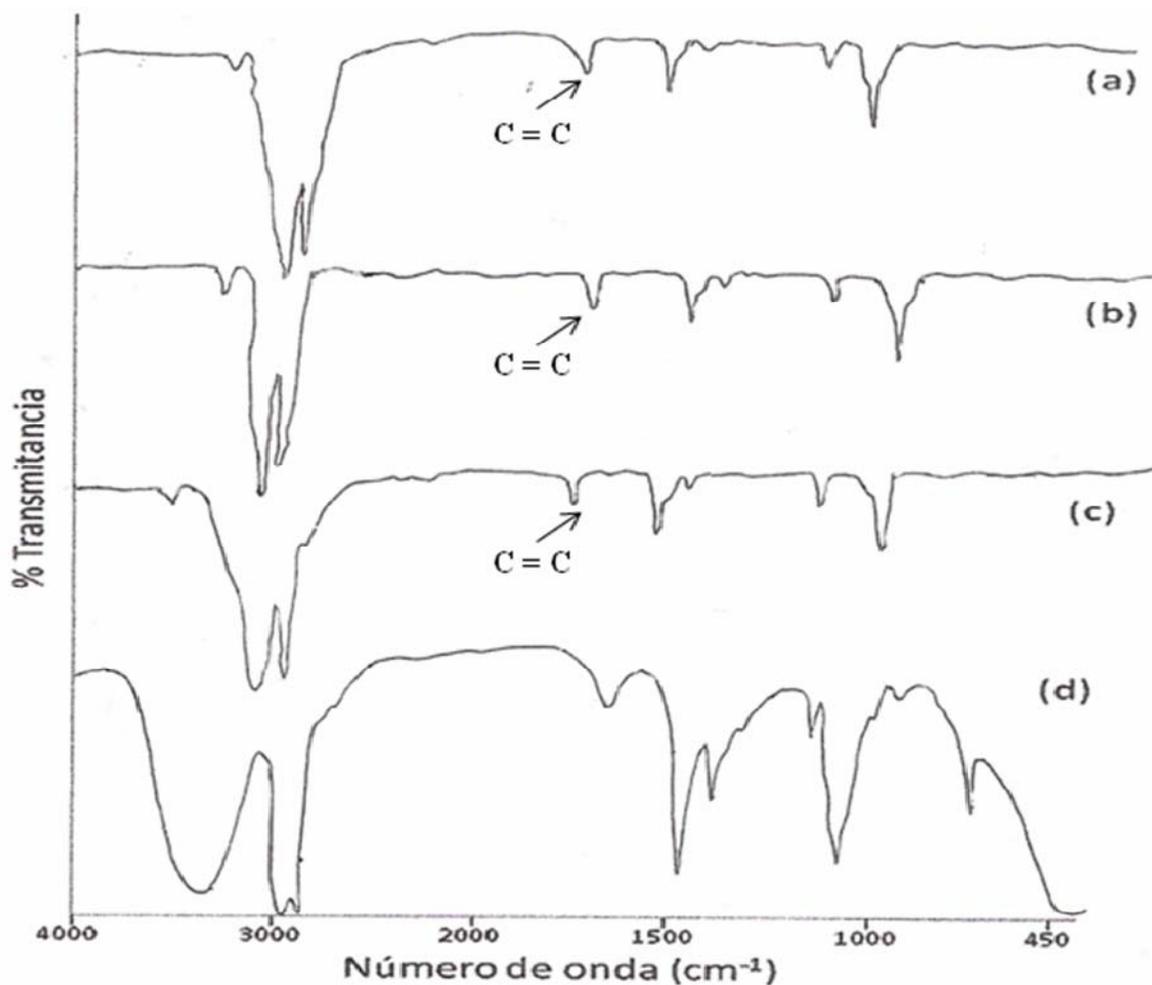


Figura 28. Espectros infrarrojos de los productos obtenidos de la deshidratación del dodecanol empleando como catalizador las zeolitas ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al: (a) 20, (b) 40, (c) 60 y (d) ∞ .

En la Figura 28, se pueden observar, con mucha claridad, que en la mayoría de los casos hubo conversión satisfactoria respecto a la deshidratación del alcohol a su alqueno respectivo. Puede notarse, que las muestras sintetizadas con relación Si/Al = 20, 40 y 60, exhibieron una banda a aproximadamente 1645 cm^{-1} correspondiente al enlace C=C del alqueno, de esto se puede decir que, los materiales sintetizados bajo estas condiciones presentaron gran cantidad de sitios ácidos de Brønsted, por lo que la molécula del alcohol de partida aceptó los iones H^+ que fueron donados por el catalizador utilizado. Dicho ataque ocurrió por el átomo de oxígeno del ion hidroxilo del alcohol y mediante

este ocurre la deshidratación. En este caso, la zeolita ZSM-5 actuó como catalizador ácido (donador de protones), puesto que para lograr una reacción satisfactoria de deshidratación es necesario el uso de ácidos fuertes, pero en este caso no fue necesario, pues la zeolita desempeñó este papel.

La presencia de la banda del alcohol en el espectro infrarrojo de la muestra del producto obtenido en el sólido sintetizado sin aluminio (Figura 28d), sugiere que el alcohol quedo sin reaccionar.

En la Tabla 3, se muestran los porcentajes de conversión del 1-dodecanol en la deshidratación del mismo. Se puede observar que los catalizadores mostraron una excelente actividad catalítica en la reacción de deshidratación del alcohol.

Cuadro 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol empleando las zeolitas ZSM-5 obtenidas a diferentes relaciones Si/Al.

Muestra	% de conversión
ZSM-5 (20)	94,57
ZSM-5 (40)	95,38
ZSM-5 (60)	98,16
ZSM-5 (∞)	2,18
Dodecanol	--

En la Tabla anterior, se puede apreciar que existe una relación inversa entre el porcentaje de conversión y el área de los sólidos preparados, en donde se observa que los sólidos sintetizados con menor cantidad de aluminio incorporado presentaron una mayor área superficial y, por lo tanto, mayor cantidad de sitios ácidos en los poros, a mayor área hay más sitios activos, es decir, más sitios donde las moléculas del alcohol pueden adsorberse y sufrir la transformación catalítica. También hay que destacar que a pesar de que la molécula de estudio poseía una cadena carbonada relativamente larga, esto no impidió la difusión de ésta en los poros, lo que pudo haber ocasionado un bloqueo de poros u oclusión de los mismos, también llamado envenenamiento del catalizador.

Analizando detalladamente el porcentaje de conversión y el espectro infrarrojo de la zeolita sintetizada sin aluminio se puede observar que, la ausencia de esta fuente en el gel de síntesis conlleva a una disminución de los sitios ácidos lo que ocasiona que no haya producto de conversión al hacer uso de la misma. Esto se debe a que la ausencia de este átomo produce una menor cantidad de cargas negativas en el esqueleto cristalino, por lo que al realizar la activación ácida, menos iones H^+ interactúen con el esqueleto cristalino del sólido y, por lo tanto, una menor cantidad de sitios ácidos y, por consiguiente, un menor porcentaje de conversión. De la misma manera, se puede observar que a medida que se aumenta la cantidad de aluminio en la zeolita ZSM-5, el esqueleto cristalino de la misma se deforma y, por lo tanto, la cantidad de sitios ácidos disminuye y la efectividad de los mismos se ve afectada, producto de un posible colapso de las paredes de los poros produciendo una disminución de su diámetro o posible oclusión de los sitios activos en materiales con mayor cantidad de aluminio, haciéndolos menos accesibles.

La deshidratación del 1-dodecanol se vió favorecida al hacer uso de zeolitas ZSM-5, pues este reactante presenta una cadena lineal, la cual pudo difundirse con mucha facilidad por los poros de las mismas, debido a su selectividad hacia los reactivos (Figura 2), la cual está relacionada con el impedimento que presentan las moléculas de ciertos sustratos para alcanzar los sitios activos de la zeolita usada.

A continuación se presentan los cromatogramas de gases obtenidos de la actividad catalítica de las zeolitas mediante la técnica de deshidratación del 1-dodecanol. En la Figura 29 se puede observar el cromatograma de gases del alcohol de partida y sin hacer uso de la zeolita para la reacción, esto se realizó con la finalidad de establecer comparaciones entre éste y los productos obtenidos de la deshidratación haciendo uso de las zeolitas preparadas. En dicha Figura, se puede observar que a un tiempo de retención de 11,20 min aparece la señal del 1-dodecanol con una abundancia de 98,47%, por lo que se puede decir que este porcentaje corresponde al alcohol y el restante corresponde a

posibles impurezas presentes en el mismo, aunque este fue destilado antes de someterlo a la deshidratación, para lograr de esta manera resultados más satisfactorios.

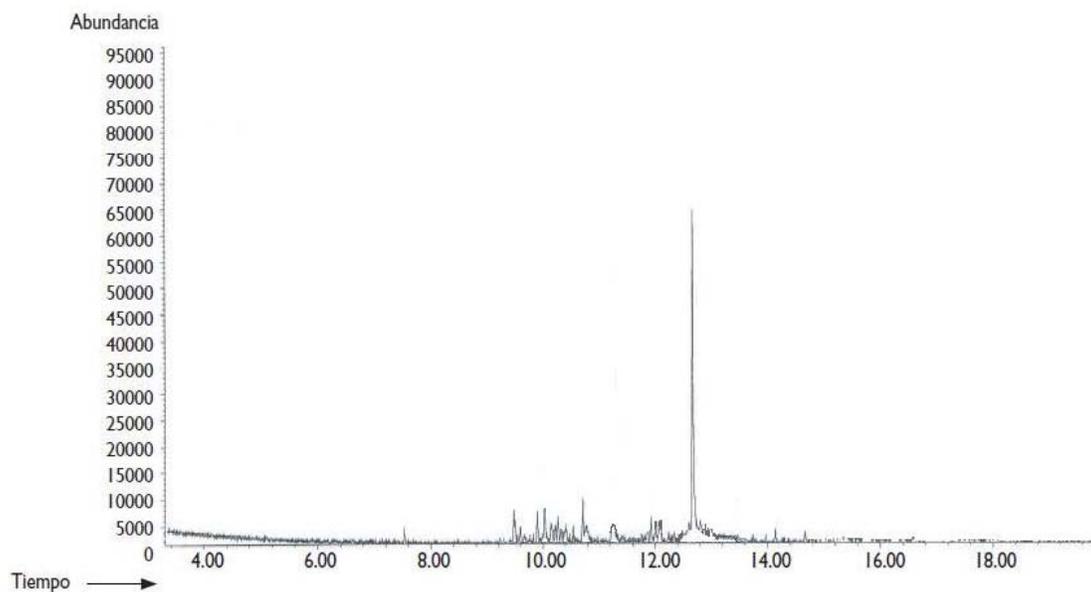


Figura 29. Cromatograma de gases del 1-dodecanol.

En la Figura 30, se observan los cromatogramas de los productos obtenidos de la actividad catalítica de los materiales ZSM-5 con el 1-dodecanol.

En general, se aprecia que los materiales presentaron actividad catalítica, ya que el pico correspondiente al 1-dodecanol, un tiempo de retención de 11,20 min no se observa, a diferencia del pico correspondiente al 1-dodeceno, el cual aparece con mayor intensidad a un tiempo de retención de 12,48 min.

Como se dijo anteriormente, la zeolita preparada sin aluminio no presentó conversión y esto se ve reflejado en su cromatograma, pues el pico correspondiente al alqueno no fue significativo, y esto puede observarse en la Figura 30d.

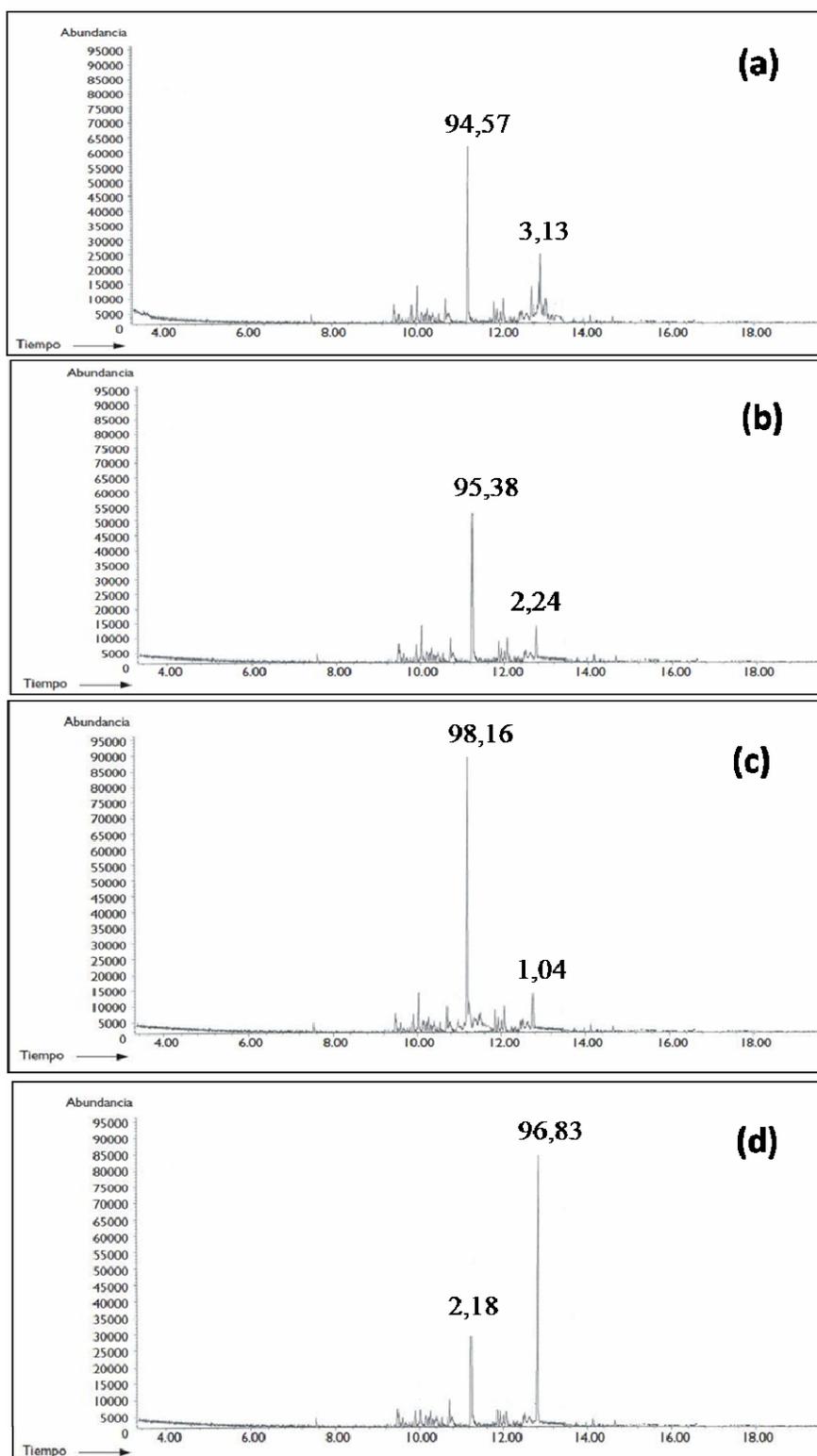


Figura 30. Cromatogramas de gases obtenidos de la actividad catalítica del 1-dodecanol como catalizador la ZSM-5 con relación Si/Al: (a) 20 (b) 40, (c) 60 y (d) ∞ .

CONCLUSIONES

Los análisis de DRX confirmaron la estructura de las zeolitas ZSM-5, exhibiendo reflexiones agudas e intensas características de este tipo de materiales, sugiriendo un empaquetamiento ordenado de poros, conformando la obtención de un material microporoso con alto orden estructural y a medida que se incorporó una mayor cantidad de aluminio al gel de síntesis, el sólido obtenido presentó particularidades de amorficidad y distorsión del esqueleto cristalino.

Por análisis de RMN ^{27}Al se observó que la incorporación de aluminio produjo una deformación de la naturaleza de este átomo en la estructura, pasando de una geometría tetraédrica o estructural (ideal) a una estructura octaédrica no estructural en el esqueleto cristalino del sólido sintetizado.

Por espectroscopia infrarroja se observó un aumento significativo en la intensidad de las bandas Si-O-Al, ratificado por la disminución en la intensidad de las bandas de absorción características del estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Si-O-Si, originado por la disminución en la cantidad de estos enlaces y por la formación de nuevos enlaces Si-O-Al en la estructura.

Las áreas superficiales de los sólidos ZSM-5 oscilaron entre 147 y 393 m^2/g , observándose que existió una relación inversamente proporcional con la cantidad de aluminio incorporada, siendo el área superficial mucho menor, cuando predominó la ausencia de este átomo en la estructura.

Por microscopía electrónica de barrido se pudo comprobar, que la morfología de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas fue diferente y notablemente dirigida por la cantidad de aluminio incorporada al gel de síntesis.

En el estudio de MET, se lograron observar las estructuras de las zeolitas ZSM-5 sintetizadas y se evidenció una compactación de los la morfología interna de las misma a medida que se incrementó la cantidad de aluminio incorporada al gel de síntesis.

Los espectros infrarrojos realizados a los productos de la deshidratación del 1-dodecanol mostraron la formación de las bandas correspondientes a la insaturación presente en el 1-dodeceno, corroborando la efectividad de los catalizadores para este tipo de reacciones.

Los cromatogramas obtenidos para los productos de las medidas de la actividad catalítica de las zeolitas ZSM-5, permitieron comprobar la formación de un compuesto principal en casi todas las reacciones, siendo este tipo de materiales, selectivos hacia la formación del alqueno esperado.

Las zeolitas ZSM-5 preparadas actuaron como ácidos de Brønsted en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol, por lo que sirvieron como donadores de protones que fueron donados por el catalizador ácido utilizado.

Todos los catalizadores sintetizados tienen una tendencia y estabilidad catalítica similar, siendo en líneas generales, más activos los que presentaron una menor cantidad de aluminio incorporado al gel de síntesis.

BIBLIOGRAFÍA

1. Blanco, J. y Linarte, R. 1976. *Catálisis: Fundamentos y aplicación industrial*. Editorial Trillas. México.
2. Blanco, J. y Linarte, R. 1989. *Catálisis*. Tercera edición. Editorial Trillas. México.
3. Shriver, D. y Atkins, P. 1999. *Inorganic chemistry*. Oxford University Press. Oxford.
4. Satterfield, C. 1980. *Heterogeneous catalysis in practice*. New York McGraw Hill Company. USA.
5. Martínez, A. 2000. Síntesis y caracterización de carburos de tungsteno, vanadio y molibdeno con interés catalítico. Trabajo de pregrado. Centro de química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
6. Trimm, D. 1980. *Design of industrial catalysts*. Elsevier scientific publishing company. New York.
7. Jeonng, M. S.; Kim, Y. y Sefc, K. 1994. Crystal structure of dehydrated methylammonium exchanged zeolites A, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{10}\text{Na}_2\text{A}$. *J.Phys Chem.*, 98: 1878-1881.
8. Giannetto P., G. 1990. *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial innovación tecnológica. Caracas. Venezuela.
9. Zhao, X.; Lu, G. y Millar, G. 1996. Advances in mesoporous molecular sieves MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 2075-2090.
10. Soualah, A.; Berkani, M. y Chater, M. 2004. Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5. *C. R. Chimie*, 7: 713–720.
11. Corma, A. 1997. Molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 97: 2386-2419.
12. Jacobs, P. 1978. *Catalysis by zeolites*. Elsever scientific publishing company. Amsterdam.
13. Ismail, A.; Mohamed R.; Fouad, O y Ibrahim I. 2006. Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources. *Cryst. Res. Technol.*, 41, No. 2: 145–149.
14. Pujado, R.; Rabo, J. A. y Genbicki, S. A. 1992. Acid funcion in zeolites. Recent progress. *Cat. Today*, 13: 113.

15. Csicsery, S. M. 1976. *Zeolite chemistry and catalysis*. J. Rabo editores. Washinton D. C. USA.
16. Derouane, E. G. 1980. *Zeolite science and technology*. Elsever scientific publishing company. Amsterdam. Holanda.
17. Bravo, F. 1992. Estudio sobre zeolitas tipo faujasitas. Trabajo de ascenso. Departamento de química, Universidad de Oriente, Cumaná.
18. Baerlocher, C.; McCusker, L. y Olson, D. 2007. *Atlas of zeolite framework types*. Sexta edición. Structure commission of the international zeolite association. New York.
19. Breck, D. W. 1980. Molecular dynamics simulation studies of zeolites A. *The Chem. Soc., Spec Pub.*, 33: 391-425.
20. Dejaifve, P.; Vedrine, J.; Bolis, V. y Derouane, E. 1980. Properties and application of zeolites. *J. Cat.*, 63: 331.
21. Cool, W. M. y Willard, J. M. 1982. Zeolites as catalysts sorbents and detergent builders. *Nutr. Rep. Int.*, 26: 759-769.
22. Zhu, Z.; Chen, Q.; Xie, Z.; Yang, W. y Li, C. 2006. The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene. *Microporous and mesoporous materials*, 88: 16-21.
23. Flanigen, E. M. 1990. Molecular sieve zeolites technology. The first twenty- five years. *Pure and Appl. Chem.* 52: 13-21.
24. Barrer, R. M. 1978. *Zeolites and clay mineral as sorbents and molecular sieves*. Academic Press. London. 453.
25. Quinhua, X. y Aizmen, Y. 1990. Hidrothermal synthesis and applications of zeolites. *Prog. Crys. Growth and Charact.*, 29: 21-27.
26. D' León, C. 1985. Estudio sobre síntesis y caracterización de zeolitas del tipo pentasil. Trabajo de pregrado. Departamento de química, Universidad de Oriente, Cumaná.
27. Breck, D. 1974. *Zeolites molecular sieves structure chemistry and use*. John Wiley & Sons, New York. USA.

28. Ghobarkar, H. Schäfer, O. Massiani, Y. Knauth, P. (2003). Zeolite synthesis by simulation of their natural formation conditions: from macroscopic to nanosized crystals. *J. Solid State Chem.*, 173: 27-31.
29. Bonilla, G.; Díaz, L.; Tsapatsis, M.; Jeong, H.K.; Lee, Y. y Vlachos, D.G. (2004). Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure directing agents. *Chem. Mater.*, 16: 5697-5705.
30. Beck, J.; Varutli, J.; Roth, W.; Leonowicz, M.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J. y Schlenker, J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal template. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 10834-10846.
31. Cheng, C.; Luan, Z. y Klinowski, J. 1995. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieves MCM-41. *Langmuir*, 261: 2815-2819.
32. Murat, M.; Bastide, J. y Montanaro, L. 1992. Synthesis of zeolite from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay minerals*, 14: 27-38.
33. Sang S.; Fuxiang C.; Zhongmin L.; Changqing.; Yanli H. y Lei X. 2004. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Cat. Today*, 93-95: 729-734.
34. Somani, O. G.; Choudhari, A. L.; Rao, B.S. y Mirajkar, S.P. 2003. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. *Mater. Chem. and Phys.* 82: 538-545
35. Vatulji, J.; Kresge, C.; Leonowicz, M.; Chu, C.; McCullen, S.; Johnson, I. y Sheppard, E. 1994. Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicate. *Chem. Mater.*, 6: 2089-2095.
36. Shirazi, L.; Jamshidil, E y Ghasemi, M. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Cryst. Res, Technol*, 43 (12): 1300-1306.
37. Valverde, J. 1991. Alquilación de tolueno con metanol mediante catalizadores de zeolitas ZSM-5 modificados. Memoria para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Departamento de ingeniería química, Universidad Complutense de Madrid. España.
38. Reding, G.; Mäurer, T. y Kraushaar-Czarnetzki, B. 2003. Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5. *Microporous and mesoporous materials*, 57: 83-92.

39. Somani, O.; Choudhari, A, Rao, B. y Mirajkar, S. 2003. Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: synthesis of ZSM-5. *Mater. Chem. and Phy.s*, 82: 538–545.
40. Aboul-Gheit, A.; Aboul-Fotouh, S. y Aboul-Gheit, N. 2005. Hydroconversion of cyclohexene using catalysts containing Pt, Pd, Ir and Re supported on H-ZSM-5 zeolite. *Appl. Cat. A: General* 283: 157–164.
41. Mohamed, R.; Fouad, O.; Ismail, A. e Ibrahim, I. 2005. Influence of crystallization times on the synthesis of nanosized ZSM-5. *Mater. Lett*, 59: 3441 – 3444.
42. McMurry, J. 1993. *Química orgánica*. Tercera Edición. Grupo Editorial Iberoamérica. México, D. F.
43. Aragón, A.; Torres, G.; Monroy, M.; Luszczewski, A. y Leyva, R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, México. *Atm. Env.* 34: 4103-4112.
44. Jenkins, R. y Snyder, R. 1996. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. V. 138. J. Wiley & Sons, Inc., New York.
45. Goldstein, J.; Newbury, D. y Echiln, D. 1984. *Scanning electron microscopy and microanalysis*. Second edition, Plenum press. New York.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE ZEOLITAS ZSM-5 Y SU ACTIVIDAD EN CATÁLISIS ÁCIDA
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Bellorín R.; Mary C.	CVLAC	17.622.328
	e-mail	<i>marybellorin116@hotmail.com</i>
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Zeolitas
ZSM-5
Catálisis

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron zeolitas de tipo ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al (20, 40 y 60) y una pura de óxido de silicio (∞), haciendo uso de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como agente director de síntesis, sílice y nitrato de aluminio como fuente de silicio y fuente de aluminio, respectivamente. La actividad catalítica fue medida mediante la reacción de deshidratación de 1-dodecanol. Por DRX se observaron difractogramas con reflexiones agudas e intensas en el rango esperado para este tipo de materiales, exhibiendo un patrón característico, sugiriendo una alta cristalinidad de los materiales preparados. La relación Si/Al utilizada para la síntesis de estos catalizadores influyó notablemente en la deformación del esqueleto cristalino, observándose que a medida que aumentó la cantidad de aluminio en el gel de síntesis, éste distorsionó su estructura, proporcionando amorficidad en la misma. Tal distorsión también fue apreciable en la medición del área superficial, disminuyendo ésta a medida que aumentó la incorporación de aluminio en la estructura, alcanzando valores inferiores a 400 m²/g. Por MEB se comprobó que la morfología de las ZSM-5 sintetizadas fue diferente y notablemente dirigida por la cantidad de aluminio incorporada, mientras que por MET se obtuvieron morfologías internas conducidas, igualmente, por este factor. Los sólidos sintetizados, al someterlos a la reacción de deshidratación del 1-dodecanol para medición de su actividad catalítica, exhibieron resultados superiores a 90%. Este porcentaje aumentó inversamente con la cantidad de aluminio agregada. La relación Si/Al presente en la estructura de una ZSM-5 proporciona uno de los parámetros encargados de regir las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, catalíticas y estructurales de este tipo de sólidos.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail
Bastardo G., Ernesto L.	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC 10.460.755
	e-mail <i>ernieluis@hotmail.com</i>
	e-mail
González, Oscar	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail
Velazco, Euclides	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC 9.975.901
	e-mail <i>evelazco98@hotmail.com</i>
	e-mail
	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	01	11

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-bellorinm.doc	Application/Word

Alcance:

Espacial : Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio: Química

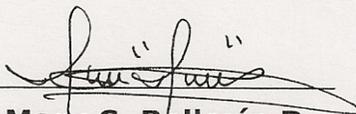
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

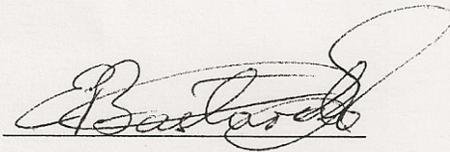
UNIVERSIDAD DE ORIENTE

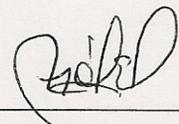
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso –
5/5

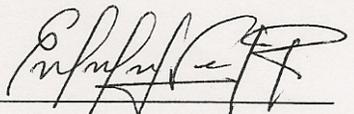
Derechos:

Yo, Mary Carmen Bellorín Rodríguez autor de la presente tesis autorizo a la Universidad de Oriente para que publique mi trabajo de grado en su totalidad con fines investigación educativa, reservándome los derechos comerciales que esta en algún momento pudiese derivar.


Mary C. Bellorín R.
AUTOR 1


Dr. Ernesto Bastardo G.
TUTOR


Dr. Oscar González
JURADO 1


Dr. Euclides Velazco
JURADO 2

POR LA COMISIÓN DE TESIS



