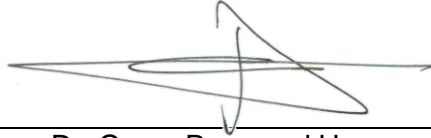
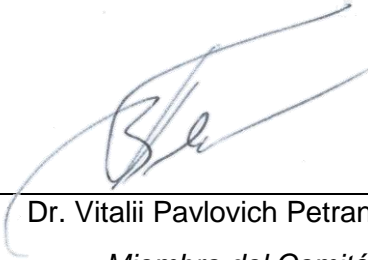


Tesis defendida por  
Omar Tzili Pozos  
y aprobada por el siguiente comité



---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
*Director del Comité*



---

Dr. Vitalii Pavlovich Petranovskii  
*Miembro del Comité*



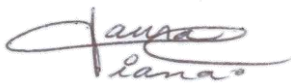
---

Dr. Rogelio Vázquez González  
*Miembro del Comité*



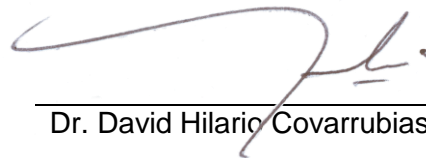
---

Dr. Trino Armando Zepeda Partida  
*Miembro del Comité*



---

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón  
*Coordinador del Programa de Posgrado  
en Física de Materiales*



---

Dr. David Hilaric Covarrubias Rosales  
*Director de Estudios de Posgrado*

05 de diciembre de 2012

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior  
de Ensenada



---

Programa de Posgrado en Ciencias  
en Física de Materiales

---

Síntesis asistida por microondas y caracterización de materiales porosos

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

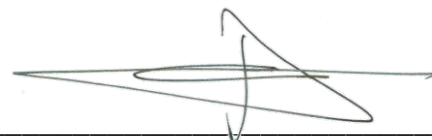
Omar Tzili Pozos

Ensenada, Baja California, México.  
2012

Resumen de la tesis de Omar Tzili Pozos, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Diciembre 2012.

### Síntesis asistida por microondas y caracterización de materiales porosos

Resumen aprobado por:



---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
Director de Tesis

Recientemente, la síntesis de materiales fotoactivos se ha llevado en la dirección de diseñar estructuras en la nanoescala con funciones fisicoquímicas específicas. Se han reportado diversos procesos para sintetizarlos, tal como su crecimiento en soportes porosos afines como las zeolitas. Por otra parte, en los últimos años han proliferado los métodos de síntesis asistida por el calentamiento de la radiación de microondas porque en muchos casos, permite sintetizar compuestos más rápido y con mayor eficiencia que los métodos convencionales de calentamiento por lo cual representa un campo prometedor para la obtención de materiales fotoactivos basados en soportes porosos.

El objetivo principal de esta tesis es la investigación en la síntesis de materiales porosos del tipo zeolita a partir de geles precursores obtenidos de soluciones molares de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) siguiendo una variante de la técnica sol-gel y empleando las microondas como método de calentamiento. La síntesis se llevó a cabo en un horno de microondas de Anton Paar Synthos 3000 a diferentes condiciones de temperatura (entre 125 y 240 °C) y tiempo (de 1 a 6 h). Las propiedades morfológicas, estructurales y químicas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, difracción de electrones, espectroscopía de energía dispersiva y adsorción física de  $\text{N}_2$ . La respuesta óptica se caracterizó por espectroscopia de absorción en el espectro UV-Vis.

En el trabajo, se demuestra cómo a partir de un mismo gel estandarizado, se obtienen polvos de zeolitas tipo mordenita y/o analcima, así como polvos nanoestructurados de una mezcla de ambas zeolitas en dependencia de las condiciones de síntesis. Se presenta un diagrama de fases de los materiales obtenidos que describe las diferentes fases cristalinas obtenidas, morfologías, tamaños de grano, así como la evolución cristalina en función de la temperatura del proceso y el tiempo de reacción. Se determinó que los materiales obtenidos son microporosos caracterizados por un diámetro de poro promedio de 18 Å y valores de área superficial característicos del tipo de zeolitas sintetizadas. Se demuestra que la ruta de síntesis empleada asistida por la radiación de microondas es una técnica de gran potencialidad para la fabricación de materiales porosos con gran control de sus propiedades y alta repetibilidad.

Palabras Clave: **materiales porosos, síntesis asistida por microondas, zeolitas**

Abstract of the thesis presented by Omar Tzili Pozos as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Física de Materiales. Ensenada, Baja California, México. December, 2012.

Microwave assisted synthesis and characterization of porous materials

Abstract approved by:



Dr. Oscar Raymond Herrera  
Advisor

In recent years photoactive materials synthesis has been directed into nanoscale structures design with specific physicochemical features. Many synthesis processes have been reported to obtain them such as growth on porous supports as zeolites. On the other hand, in last years many synthesis methods have been assisted by the heating from microwave radiation which allow synthesizing different materials faster and with more efficiently than conventional heating methods and also they represent a promising field for obtaining photoactive materials onto porous supports.

The main aim of this thesis is the research on porous materials synthesis as zeolite-type materials from reagent gels prepared from sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and aluminum sulfate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) in molar solutions according to a varying sol-gel method and using the microwave heating. The synthesis was carried out in an Anton Paar Synthos 3000 microwave oven at different temperature (from 125 to 240 °C) and time (1 to 6 h) conditions. Morphological, structural and chemical properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, electron diffraction, energy dispersive spectroscopy and physical adsorption of  $\text{N}_2$ . The optical response was characterized by UV-Vis absorption spectroscopy.

Powders of mordenite and analcime type zeolites, as well as a mixed of them were obtained from a standard single reagent gel depending on the synthesis conditions.

A phase diagram as a function of process temperature and reaction time describes the differences between the crystalline phases, morphologies, grain sizes as well as the crystalline evolution of the synthesized materials. Porous materials obtained in the present work were microporous sized that were characterized by an average pore size of 18 Å and surface area values characteristic of the zeolite types synthesized. It's demonstrated that microwave assisted synthesis as the synthesis route employed in this work is a great potential technique to obtain porous materials with greater control of their properties and high repeatability.

**Keywords: microwave assisted synthesis, porous materials, zeolites**

## Dedicatoria

*Este trabajo está dedicado a mis padres*

*A mis hermanos*

*Mi familia*

*Amigos*

*Ensenada B.C. mi nuevo hogar.*

## Agradecimientos

Agradezco al CICESE por ser la institución receptora de los estudios de maestría.

Agradezco el apoyo económico al CONACYT por haber sido beneficiado con una beca.

Mi profundo agradecimiento al Dr. Oscar Raymond Herrera por la dirección de este trabajo, por todo el apoyo y guía, por dedicarme tiempo lunes a lunes, por llamarme la atención y aterrizar mi carrera.

También les agradezco a todos los investigadores que conformaron el comité de esta tesis. Al Dr. Vitalii Petranovskii, al Dr. Trino Armando Zepeda Partida y al Dr. Rogelio Vázquez González por su participación y quienes de principio a fin compartieron lo mejor y positivo para completar el trabajo, por aterrizar el proyecto y brindarme palabras de aliento, por la asesoría y soporte en la sección de caracterización del trabajo.

Mi sincero agradecimiento al M.C. Oscar Jaime Acuña por la orientación y codirección de la tesis.

Gracias a todo el personal técnico que permitió la obtención de datos, a los técnicos M.C. Martha Eloísa Aparicio, Dr. Erick Flores, Ing. Israel Gradilla, Ing. Francisco Ruíz, y al laboratorista Jaime Mendoza.

Agradezco el apoyo de los proyectos CONACYT 127633 y DGAPA IN113312.

Quiero agradecer al personal académico del CNyN, a todo el personal del CNyN y del CICESE y a cada departamento de ambas instituciones porque al cumplir y desempeñarse éticamente en su trabajo facilitaron la realización de esta investigación.

Les agradezco a mis colegas del CNyN y a mis compañeros de cubículo por hacer que dentro y fuera de las instalaciones de este centro mi estancia fuera un segundo hogar.

Les agradezco a mis compañeros de meditación quienes me compartieron experiencias útiles para el crecer humano. También le agradezco a Lama Dawa y

Lama Bruice por dedicarme el tiempo para transmitir sus enseñanzas y muy especialmente le agradezco a Ignacio Beamonte por el tiempo y esfuerzo que le toma recibirme y enseñarme las técnicas de meditación, sin las cuales los frutos de este trabajo no serían los mismos.

Mi profundo agradecimiento a mis maestros de Ashtanga Diana Álvarez, a Susana Peralta por la constancia y toda su ayuda dentro y fuera del tapete, a Oscar Olivares por sus especiales gestos de motivación, a Paúl y Lulú Madrigal, a todos ellos les agradezco la guía para aprender a vivir un singular y significativo estilo de vida que lo considero esencial en mis estudios de maestría. También le agradezco a amigos y compañeros de práctica del AYE: Silvia, Lupita de Álvarez, David Álvarez, Isabel Ponce, David Cervantes, Margarita Martínez, Felipe Ramírez, Esteban, Bárbara y todos aquellos con quienes compartí ese especial momento.

Muy especialmente le agradezco a mi amiga Cinthya Nava por soportar mis esquizofrenias, mis delirios y mis verborreas, por compartirme su tiempo y acompañarme en tantas sobremesas, soledad y silencios. Por nutrirme y cuidar de mi salud física, mental y emocional, por procurarme y compartirme sus conocimientos. Y sobre todo por el apoyo durante el periodo de escritura de esta tesis.

Todo mi agradecimiento a mi familia, máxima flor de mi existencia.

A mis papás Julián Tzili Almazán y Trinidad Pozos Loaiza por TODO porque son el combustible que mueve este corazón de lata, los amo.

## Contenido

	Página
Resumen español.....	1
Resumen ingles.....	2
Dedicatoria.....	3
Agradecimientos .....	4
Índice de tablas.....	8
Índice de figuras .....	9
Capítulo 1. Introducción .....	12
1.1 Antecedentes .....	12
1.2 Hipótesis y Objetivos.....	16
1.2.1 Hipótesis.....	16
1.2.2 Objetivos.....	17
1.3 Metodología .....	17
Capítulo 2. Materiales y métodos .....	19
2.1 Materiales porosos.....	19
2.1.1 Zeolitas .....	20
2.1.2 Mordenita.....	21
2.1.3 Analcima.....	22
2.2 Síntesis de materiales mesoporosos.....	23
2.3 Caracterización de Materiales Nanoestructurados.....	28
2.3.1 Caracterización estructural y morfológica.....	28
2.3.1.1 Difracción de rayos X.....	29
2.3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	31
2.3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	31
2.3.2 Caracterización de propiedades ópticas y fisicoquímicas.....	32
2.3.2.1 Espectroscopía Raman.....	32
2.3.2.2 Análisis térmico .....	34
2.3.2.3 Espectroscopía UV-Vis .....	35
2.3.2.4 Adsorción física de gases .....	36
Capítulo 3. Análisis y discusión de los resultados .....	37
3.1 Caracterización estructural y morfológica .....	37
3.1.1 Difracción de rayos X.....	37
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	49
3.1.3 Selección de muestras representativas .....	53
3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	56
3.2 Caracterización de propiedades ópticas y fisicoquímicas .....	58
3.2.1 Espectroscopía Raman .....	58
3.2.2 Análisis térmicos.....	59
3.2.3 Espectroscopía UV-Vis.....	62
3.2.4 Adsorción física de gases.....	63



## Contenido (continuación)

3.2.5 Pruebas de repetibilidad .....	66
Conclusiones .....	70
Recomendaciones .....	72
Referencias bibliográficas .....	73
Anexos .....	1
Anexo 1 .....	1
Anexo 2 .....	10

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de las zeolitas (Olguín Gutiérrez, 1998, p. 2).....	21
Tabla 2. Resumen del diseño experimental que muestra la distribución de las 47 muestras sintetizadas en función de la temperatura y tiempo de síntesis. Los números en las celdas son la cantidad de muestras obtenidas. ....	28
Tabla 3. Descripción de algunas muestras sintetizadas y seleccionadas para análisis posteriores. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tabla 4. Resultados del análisis de adsorción física de gases para la muestra MOR 230 después de lavarse y aquellos de MOR <sub>ref</sub> obtenida con autoclave.....	64
Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos por las técnicas DRX, EED y Adsorción física de gases para las muestras de repetibilidad. ....	67

## Índice de figuras

Figura 1. Número de artículos publicados sobre la síntesis de zeolitas asistida por microondas desde 1989 hasta 2012 (Base de datos Scopus e ISI Web of Knowledge). .....	15
Figura 2. (a) Representación en tres dimensiones de la estructura tipo MOR. (b) Vista de la dirección [001] de la celda unidad de la estructura tipo MOR. (c) Dimensiones del canal compuesto por 12 miembros. (d) Dimensiones del canal secundario conformado por 8 miembros. Imágenes recuperadas de Baerlocher & McCusker (1996). .....	22
Figura 3. (a) Representación en tres dimensiones de la celda unidad de la estructura tipo ANA. (b) Dimensiones del canal conformado por 8 miembros. Imágenes recuperadas de Baerlocher & McCusker (1996).....	23
Figura 4. (a) Ubicación del sensor de infrarrojo 5696 AntonPaar con respecto al vaso de reacción. El vaso de reacción se coloca en el (b) rotor XF100 que se ubica en el (c) horno de microondas Synthos 3000. Imágenes recuperadas del manual instructivo del horno de microondas (pp. 20, 30 y 266)......	25
Figura 5. Salida gráfica del programa Softprint V2.2: (a) para un único vaso y (b) para los cuatro vasos empleados durante una síntesis de seis horas. Ambas figuras muestran en gris la presión promedio del rotor XF100 y en color azul la variación de la potencia a lo largo de este proceso. La temperatura de cada vaso se ajusta a una recta en el intervalo de estabilidad para calcular su temperatura promedio. ....	27
Figura 6. (a) Patrón de difracción de un material tipo mordenita sintetizado por el método de sol-gel. (b) Patrón de difracción del gel precursor antes de someterlo a calentamiento y que presenta una respuesta típica de los materiales amorfos. Figura recuperada de Morsli, 2007. (p. 212). ....	29
Figura 7. Espectro de dispersión Raman de muestras zeolíticas naturales: analcima y mordenita. Imágenes recuperadas de Mozgawa, 2001. (p. 131 y 135). ....	33
Figura 8. Termograma ATG/ATD de la zeolita tipo mordenita sintetizada mediante sol-gel por calentamiento convencional. Imágen recuperada de Sharma, 2008. (p. 550). ....	34
Figura 9. Espectro UV-Vis en modo de reflectancia difusa de la zeolita tipo mordenita sintetizada en autoclave mediante calentamiento	

## Índice de figuras (continuación)

convencional y empleando una plantilla de o-fenilendiamina. Imagen recuperada de Mohamed, 2006. (p. 76).....	36
Figura 10. Difractogramas de las 47 muestras sintetizadas ordenadas en función de la temperatura y el tiempo de síntesis en relación a la Tabla 2 del diseño experimental. Cada difractograma se presenta en escala de intensidad normalizada de 0 a 100 en el eje de las ordenadas y en el intervalo de $2\theta$ de $2^\circ$ a $60^\circ$ en el eje X. Se diferencian cuatro zonas: Zona A (difractogramas en color rojo), Zona B (difractogramas en color azul), Zona C (difractogramas en color naranja) y Zona D (difractogramas en color verde).....	39
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X modelados e indexados de acuerdo a los datos de las fichas cristalográficas de la base de datos ICSD: (a) 68445 para la mordenita la cual presenta sus principales reflexiones en los planos (200) y (202). (b) 40451 para la analcima, cuyas reflexiones principales son los planos (040) y (112).....	42
Figura 12. Diagrama de fases obtenido a partir de los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas. Se diferencian a color cuatro zonas cristalinas: zona A en color rojo, zona B en azul, zona C en naranja y la zona D se ilustra en verde. También se identifica con símbolos la fase o mezcla de fases obtenidas para cada muestra sintetizada.....	45
Figura 13. Difractogramas de DRX de muestras representativas del diagrama de fases. Se identifican con el símbolo $\blacklozenge$ las principales reflexiones que corresponden a la fase MOR y con el símbolo $\bullet$ las reflexiones que corresponden a la fase ANA.....	46
Figura 14. Micrografías de MEB de la morfología de las muestras representativas seleccionadas de las zonas A, B, C y D. En blanco y negro se presentan la muestras representativas de la zona A, en azul se ilustran las de la zona B, en naranja las de la zona C y en verde las de la zona D.....	51
Figura 15. Resultados de la caracterización de la muestra MOR <sub>ref.</sub> (a) Patrón de difracción obtenido por DRX. (b) Micrografía de la morfología obtenida por MEB.....	55
Figura 16. Micrografías obtenidas por MET de alta resolución y en modo de difracción de electrones de las 6 muestras representativas. ....	57

## Índice de figuras (continuación)

Figura 17. Espectro Raman de la muestra MOR 230 (—♦—) y la muestra MOR <sub>ref</sub> (—▶—). .....	59
Figura 18. Análisis térmico de las muestras MOR 230 y MOR <sub>ref</sub> : (a) Análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis diferencial termogravimétrico (DATG) y (b) el análisis térmico diferencial (ATD).....	61
Figura 19. Resultados de la absorbancia por reflectancia difusa en función de la longitud de onda en la región UV-Vis para el conjunto de las 6 muestras representativas seleccionadas del diseño de experimentos y la muestra comparativa MOR <sub>ref</sub> . .....	62
Figura 20. Comparación de los espectros UV-Vis entre la muestra MOR 230 antes y después de lavarse. ....	65
Figura 21. Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra MOR 230 y de las muestras de repetibilidad MOR 230a, MOR 230b y MOR 230c que se identifican con la ficha cristalográfica de la ICSD 68445 de la mordenita. ....	67
Figura 22. Micrografías de la morfología obtenida por SEM de las muestras: (a) MOR 230a y (b) MOR 230c. ....	68
Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis en modo de reflectancia difusa de la muestra MOR 230b.....	69

## Capítulo 1

---

### Introducción

---

#### 1.1 Antecedentes

La fotocatalisis es un proceso fundamental de la vida en la tierra y de la química de la atmósfera (Zamaraev, 1996). En el 2001, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés, International Union of Pure and Applied Chemistry) definió la fotocatalisis como una reacción catalítica que implica la absorción de luz por un catalizador o sustrato (Serpone & Emeline, 2002). Un año más tarde, Serpone *et al.* (2002) la definió como la aceleración de una fotorreacción debido a la presencia de un catalizador.

Recientemente, la aplicación de los procesos fotocatalíticos heterogéneos, tal como la purificación de agua, tiene gran atención por los científicos y los tecnólogos debido a su eficacia en la degradación de compuestos orgánicos y a la posibilidad de utilizar la radiación UV y visible de la luz solar.

Hasta ahora, los grupos de investigación se han orientado principalmente al estudio de catalizadores de óxidos metálicos soportados en vidrio. Sin embargo, el avance en los materiales ha permitido la síntesis de materiales porosos que soportan compuestos activos. Por ejemplo, la síntesis y estabilización de semiconductores crecidos en materiales mesoporosos y microporosos, como las zeolitas (Iacomí, 2003).

El término “zeolita” fue concebido hace 250 años por Alex Fredrik Cronstedt. Sin embargo, la química de la zeolita estuvo inactiva hasta que Barrer y Milton descubrieron la zeolita sintética (Masters & Maschmeyer, 2011).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con alta cristalinidad y cuya estructura forma cavidades llamadas poros. Sus aplicaciones destacadas son como tamiz molecular, intercambiadores iónicos y como catalizador en las refinerías petroquímicas. El éxito que tengan como catalizador depende de sus propiedades las cuales están asociadas a su estructura, tipo de poro y catión de compensación. (Bosch Giral & Schifter, 2001).

Como se mencionó anteriormente, el avance en el desarrollo de materiales y la optimización en las propiedades de las zeolitas ha llevado a utilizarlas como matrices para el crecimiento de nanopartículas semiconductoras en el interior de sus poros (Meteleva, Roessner, & Novikov, 2008).

Estos materiales nanoestructurados integrados por una matriz dieléctrica con nanopartículas semiconductoras generan mucho interés científico y tecnológico en las industrias óptica, electrónica y optoelectrónica. Además, son más atractivos en la fotocatalisis debido al efecto cuántico surgido del pequeño tamaño de la partícula semiconductoras y al comportamiento óptico no lineal (Meteleva *et al.*, 2008; Villavicencio García, 2004).

Las técnicas utilizadas en la síntesis de las nanopartículas semiconductoras encapsuladas en zeolita incluyen intercambio iónico en solución acuosa, intercambio iónico por fusión, absorción en fase vapor, depósito de vapor intrazeolítico de compuestos organometálicos mediante métodos químicos, depósito de vapor mediante métodos químicos y variaciones de éstas. (Iacomi, 2003).

Una variación de las técnicas de obtención de los materiales nanoestructurados es la sustitución del calentamiento convencional, como la conducción y convección, de las reacciones químicas por aquella síntesis que sea asistida mediante calentamiento por radiación de microondas (Li & Yang, 2008).

Hoy en día las reacciones químicas calentadas por radiación de microondas (MO) tienen gran atención porque las microondas aportan calentamiento molecular uniforme, favorecimiento en la cinética y la selectividad, minimización de la energía empleada y menores tiempos de reacción. Por lo

tanto, la síntesis asistida por microondas representa una tecnología verde que es sensible con el ambiente, relativamente económica y rápida (Remya & Lin, 2011; Tompsett, Conner, & Yngvesson, 2006).

Las microondas son ondas electromagnéticas que operan en el intervalo de frecuencia de 0.3 a 30 GHz Su longitud de onda está entre 0.1 y 1 m. En el espectro electromagnético se ubican entre las ondas infrarrojas y de radio.

La interacción de los materiales dieléctricos con las microondas se conoce como calentamiento dieléctrico.

Las ventajas del calentamiento dieléctrico comparadas con el calentamiento por conducción y convección (calentamiento convencional) son:

- Tiene mayor velocidad de calentamiento.
- El calentamiento es volumétrico e instantáneo, el cual ocurre sin el efecto de difusión de la pared o el calor.
- Calentamiento selectivo. En una reacción química no todos los reactivos ni materiales interactúan de la misma manera con las microondas.

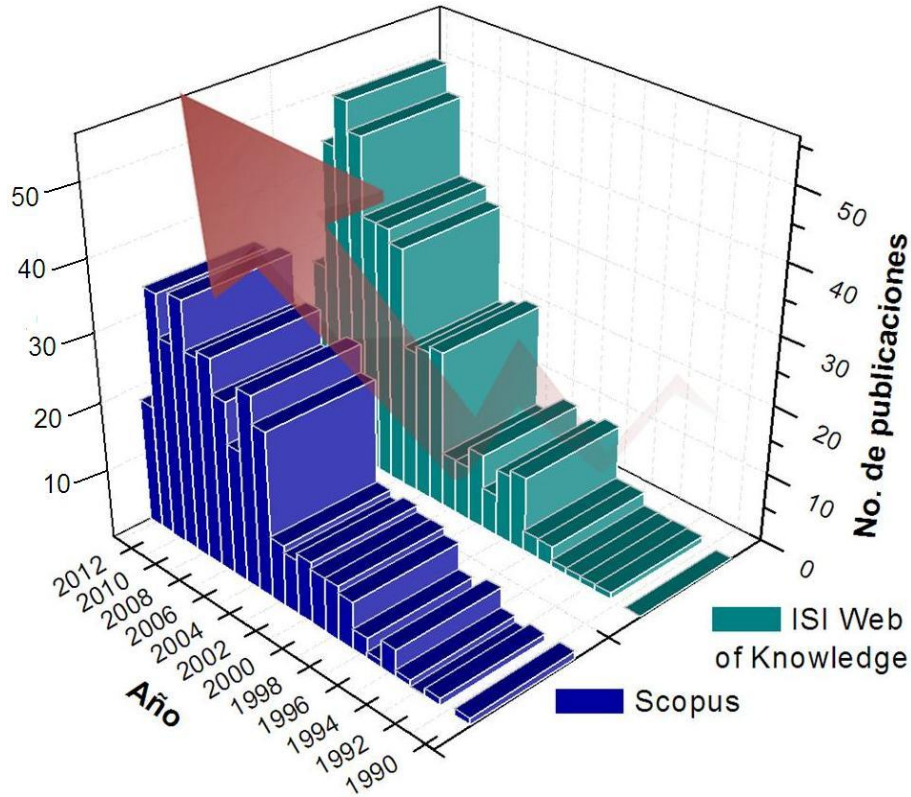
El trabajo pionero en la síntesis asistida por microondas de zeolitas se remonta a 1988. Los investigadores de la compañía Mobil en EE. UU. obtuvieron zeolitas tal como NaA y ZSM-5. Sin embargo, el primer artículo publicado en la síntesis de zeolitas mediante el calentamiento por radiación de MO apareció en 1993, donde Jansen *et al.* concluyeron que este tipo de síntesis se efectuó en menor tiempo comparada con el calentamiento convencional y que las zeolitas producto se encontraron libre de la fase no deseada (Li & Yang, 2008).

Desde entonces, existe un interés creciente en la síntesis de zeolitas asistida por microondas que se refleja en el número de publicaciones científicas como lo muestra la Figura 1.

Por ejemplo, en 1998, Cundy produjo una revisión sobre la síntesis por microondas y la modificación de las zeolitas. Más adelante, el equipo de trabajo de Tompsett hace un amplio estudio sobre la síntesis de microondas de materiales porosos. Resumió la preparación de las zeolitas, óxidos mixtos y tamices



moleculares mesoporosos mediante el uso de la energía de microondas (Li & Yang, 2008).



**Figura 1.** Número de artículos publicados sobre la síntesis de zeolitas asistida por microondas desde 1989 hasta 2012 (Base de datos Scopus e ISI Web of Knowledge).

Trabajos más recientes como el de Cao *et al.* (2009) publican los avances en la síntesis asistida por microondas para la obtención de materiales mesoporosos. Los investigadores concluyen que este método de calentamiento permite tiempos de cristalización cortos y nucleación uniforme.

Jung *et al.* (2011) sintetizaron materiales zeolíticos dopados con itrio por el método hidrotérmico.

Otro trabajo de gran interés como antecedente de esta investigación es el de Shi *et al.* (2011). Ellos sintetizaron titanio soportado en el material mesoporoso MCM-41 mediante calentamiento por radiación de microondas. Reportaron que además de efectuarse la reacción en menor tiempo que el método de

calentamiento convencional, estos materiales presentaron buena actividad catalítica.

Por último Matos *et al.* (2011) prepararon silica mesoporosa con Ti mediante microondas para la fotodegradación de azul de metileno. Los materiales mostraron mejor actividad catalítica que los comerciales de  $\text{TiO}_2$  debido a la absorción de fotones de la luz visible que presentan sus materiales.

En el CNYN, trabajos previos como el reportado por Raymond *et al.* (2003), quienes obtuvieron nanopartículas semiconductoras de  $\text{ZnS}$  y  $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{S}$  crecidas en la superficie volumétrica de las zeolitas sintetizadas tipo mordenita por intercambio iónico sustituyendo al Na por átomos de Zn y Cd. El método que emplearon para sintetizar las zeolitas fue una variación del método hidrotérmico con calentamiento convencional. Posteriormente crecen las nanopartículas sulfuradas mediante un tratamiento termoquímico en presencia de un flujo de  $\text{H}_2\text{S}$ .

Sin embargo no se tiene la experiencia de la síntesis de estos compuestos empleando las MO.

Con la finalidad de obtener este tipo de materiales aprovechando las características favorables que representa el calentamiento por radiación de microondas y como primer paso en el uso de este tipo de radiación, este trabajo se enfoca únicamente en la obtención de las matrices zeolíticas nanoestructuradas usando calentamiento por MO y se formula la siguiente hipótesis.

## 1.2 Hipótesis y Objetivos

### 1.2.1 Hipótesis

El uso de la radiación de microondas para el calentamiento de reacciones químicas en soluciones obtenidas empleando variantes del método de sol-gel, y bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, permitirá la síntesis de materiales porosos como aluminosilicatos o tectosilicatos.

### 1.2.2 Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es sintetizar materiales porosos tal como aluminosilicatos o tectosilicatos, a partir del calentamiento por microondas de un gel precursor obtenido por una variación del método sol-gel.

Los objetivos específicos son:

- Estandarizar el gel precursor para la síntesis siguiendo una variación del método de sol-gel.
- A partir del gel establecido, sintetizar materiales porosos empleando un horno de microondas comercial diseñado para la investigación.
- Explorar los parámetros de síntesis como temperatura y tiempo que favorezcan la obtención de materiales porosos deseados.
- Caracterizar la estructura cristalina de las muestras obtenidas mediante la difracción de rayos-X y/o de electrones, y la morfología empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Estudio de la respuesta óptica de las muestras mediante espectroscopía UV-Vis y caracterizar la porosidad empleando la técnica de adsorción física de gases.

### 1.3 Metodología

Para el cumplimiento de los objetivos trazados, se estableció la siguiente metodología:

1. Determinar que los reactivos y su manejo son adecuados para estandarizar el gel precursor, a partir de la variación del método sol-gel reportado por Jaime Acuña (2010).
2. Sintetizar los materiales porosos abarcando las temperaturas y horas de síntesis reportados en la literatura.
3. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados se medirán mediante las técnicas de caracterización tales como:

- a. Cristalinidad: por las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET) en el modo de difracción de electrones (DE).
  - b. Composición química cualitativa: empleando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EED).
  - c. Morfología: mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB)
  - d. Respuesta óptica espectral: a partir de la espectroscopía UV-Vis en modo de reflectancia difusa.
  - e. Área superficial y tamaño del poro: por la técnica de adsorción física de gases.
4. Se analizarán y discutirán los resultados de las propiedades de los materiales obtenidos como son: condiciones de síntesis, fase(s) presente(s), tamaño de cristal, parámetros de red, características dimensionales, porosidad, entre otros.

## Capítulo 2

---

### Materiales y métodos

---

A continuación se presenta las características de los materiales porosos, se describen las propiedades de las zeolitas tipo mordenita (MOR) y analcima (ANA) y se detalla el fundamento teórico del calentamiento dieléctrico. También, se presentan los pasos experimentales y técnicos para la síntesis de los materiales porosos nanoestructurados y la descripción de las técnicas de caracterización empleadas en esta tesis.

La radiación de microondas se usa en diversas áreas de la química y las técnicas que emplean ésta radiación se han adecuado para aplicaciones industriales, tal como la síntesis y el secado de productos químicos, en la síntesis y deshidratación de materiales sólidos, hidrólisis ácida de proteínas, la limpieza de las superficies de ciertos metales, la sinterización de cerámicos, y en la reacción de muchas síntesis orgánicas e inorgánicas. Particularmente, la técnica asistida por microondas es considerado como un método novedoso en la síntesis de sólidos inorgánicos y está desarrollándose rápidamente en el área de investigación (S. E. Park *et al.*, 2004).

#### 2.1 Materiales porosos

Los sólidos porosos son de interés científico y tecnológico debido a su capacidad para interactuar con los átomos, iones y moléculas no sólo en su superficie, sino también al interior y a todo lo largo del poro. Típicamente, las aplicaciones de los sólidos porosos son el intercambio iónico, la adsorción de ciertas moléculas por separación y la catálisis.

De acuerdo al tamaño de los poros, los materiales porosos se clasifican en: microporosos, mesoporosos y macroporosos. El tamaño de poro de los materiales microporosos es de 2 nm como máximo; los materiales mesoporosos tienen el tamaño de poro en el intervalo de 2-50 nm; y por último se denominan como materiales macroporosos a aquellos que poseen poros del tamaño mayor que 50 nm. Además, la distribución en el tamaño, las formas y volúmenes de los espacios vacíos en los materiales porosos se relaciona directamente con su capacidad para realizar la función deseada en una aplicación particular (S. E. Park et al., 2004).

### 2.1.1 Zeolitas

Las zeolitas son un ejemplo muy preciso de materiales micro y mesoporosos. Por lo tanto, son los catalizadores más ampliamente utilizados en la industria. Las zeolitas son materiales cristalinos usados exitosamente como catalizadores para la refinación de petróleo, petroquímica y la síntesis orgánica en la producción de productos químicos finos y de especialidad (Park et al., 2004).

Las zeolitas están formadas por tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$ . Dentro de sus canales contiene cantidades variables de iones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  y  $\text{K}^+$ , entre otros, que están débilmente ligados a moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno (Klein & Hurlbut, 1997).

La fórmula general de las zeolitas es la siguiente (Vicente Ferrer, 2010):



Donde:

M: es el catión de compensación.

n: es la valencia de éste catión.

x: es el número de átomos de aluminio por celda unidad.

y: es el número de átomos de silicio por celda unidad.

Las propiedades de las zeolitas, listadas en la Tabla 1, están asociadas a su estructura, tipo de poro y catión de compensación (Olguín Gutiérrez, 1998).

Tabla 1. Propiedades de las zeolitas (Olguín Gutiérrez, 1998, p. 2).

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 – 12 Å
Diámetro de cavidades	6 – 12 Å
Superficie interna	500 – 1000 m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 – 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

### 2.1.2 Mordenita

La mordenita es una zeolita que fue descrita por primera vez en 1864 por How, según Sharma *et al.* (2008). Tiene estructura ortorrómbica y pertenece al grupo espacial *Cmcm*. Las dimensiones de su celda unidad son:  $a = 18.13 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.49 \text{ \AA}$  y  $c = 7.52 \text{ \AA}$ .

Esta zeolita tiene una relación molar Si/Al  $\geq 5$  que la hace resistente a intensos tratamientos térmicos y químicos. Si la relación molar Si/Al es igual a 5, entonces la composición ideal es:



La estructura de la mordenita posee un sistema de canales principales que se compone por dos tipos: un canal de poro elíptico paralelo al eje  $c$  (Figura 2(b)) y que está compuesto por anillos de 12 miembros con dimensiones de  $7.0 \times 6.5 \text{ \AA}$  (Figura 2(c)); y el otro canal que también está paralelo al eje  $c$  (Figura 2(b)) y que está conformado por anillos de 8 miembros de dimensiones  $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$  (Figura 2(d)) (Baerlocher & McCusker, 1996).

Debido a su alta estabilidad térmica y ácida, las aplicaciones de la mordenita son: catalíticas en reacciones como hidrocrackeo, hidroisomerización, alquilación, reformación, desparafinado y la producción de dimetilaminas; adsorptivas como en la separación de mezclas gaseosas o líquidas; y otras aplicaciones en semiconductores, sensores químicos y óptica no lineal (Mignoni, Petkowicz, Machado, & Pergher, 2008).

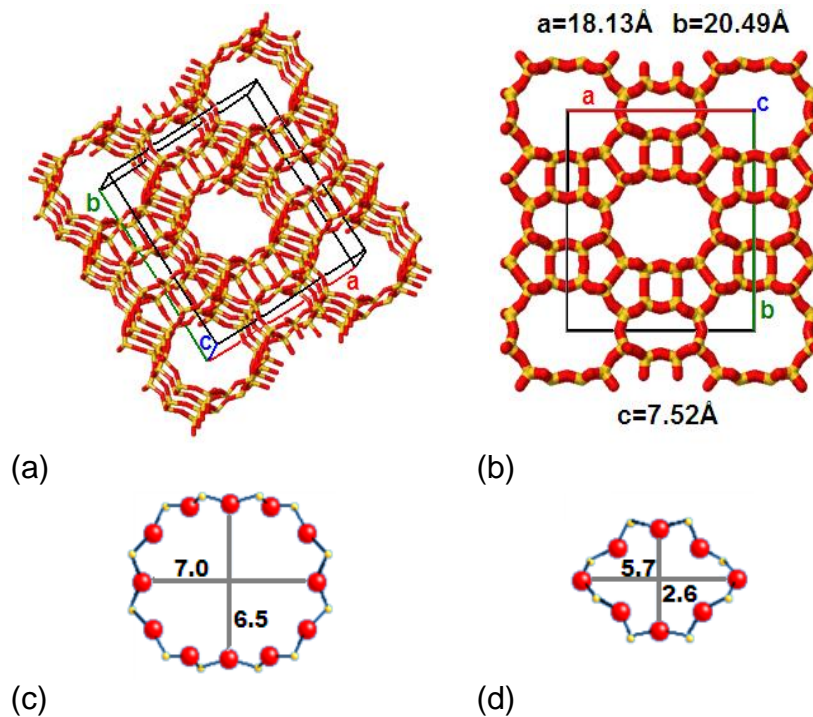
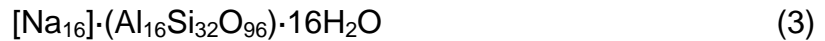


Figura 2. (a) Representación en tres dimensiones de la estructura tipo MOR. (b) Vista de la dirección [001] de la celda unidad de la estructura tipo MOR. (c) Dimensiones del canal compuesto por 12 miembros. (d) Dimensiones del canal secundario conformado por 8 miembros. Imágenes recuperadas de Baerlocher & McCusker (1996).

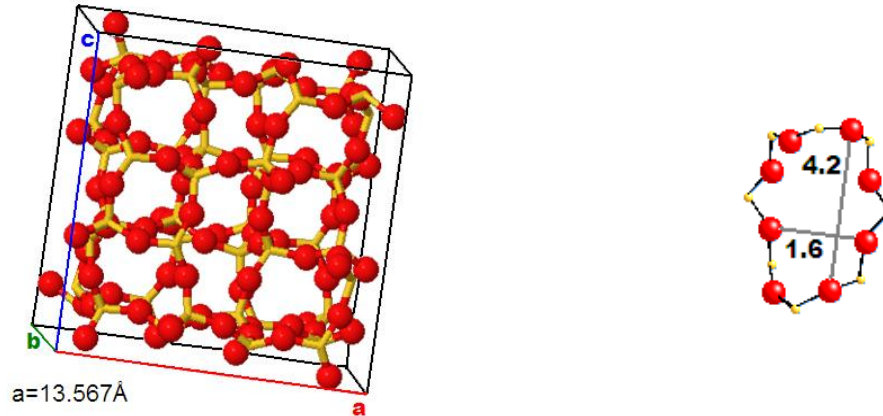
### 2.1.3 Analcima

La analcima es una zeolita con estructura abierta y de canales irregulares. Las dimensiones de los pequeños canales son  $4.2 \times 1.6 \text{ \AA}$  (Figura 3(b)) que comprenden anillos de ocho miembros. Su relación Si/Al es de 2 y su composición química se muestra en la ecuación 3 (Baerlocher & McCusker, 1996):





Este tipo de aluminosilicato posee una estructura cúbica y pertenece al grupo espacial  $Ia\bar{3}d$ . Las dimensiones de su celda unidad son  $a = 13.567 \text{ \AA}$  (Figura 3(a)) (Baerlocher & McCusker, 1996).



(a)

(b)

**Figura 3. (a) Representación en tres dimensiones de la celda unidad de la estructura tipo ANA. (b) Dimensiones del canal conformado por 8 miembros. Imágenes recuperadas de Baerlocher & McCusker (1996).**

Se ha reportado su aplicación industrial como adsorbente en la separación de mezclas de hidrógeno y propano (S. H. Park, Chung, & Seo, 2012).

## 2.2 Síntesis de materiales mesoporosos

En general, la síntesis de materiales porosos, como los tamices moleculares microporosos y mesoporosos, se ha realizado bajo condiciones hidrotérmicas de geles reactivos en medios alcalinos o ácidos a temperaturas entre aproximadamente 80 y 200 °C (S. E. Park *et al.*, 2004).

Las variaciones en los métodos químicos y físicos en la síntesis de zeolita incluye el empleo de reactivos alcóxidos y fluoruros, uso de agentes mineralizantes y de solventes acuosos y no acuosos, la reducción o elevación de

la presión, el depósito de vapor mediante métodos químicos y la síntesis asistida por calentamiento de microondas (Bekkum, 2001).

El Sol-Gel es uno de los métodos más utilizados en la producción de películas delgadas y catalizadores en polvo. La tecnología del Sol-Gel tiene aplicaciones en los campos de la ingeniería como en la industria cerámica, nuclear y electrónica; y en la investigación como en el desarrollo de materiales novedosos para catálisis, sensores químicos, membranas, fibras, medios ópticos de aumento, dispositivos electroquímicos de estado sólido, entre otros.

La variación y modificación en los métodos de Sol-Gel permite obtener polvos en gran concentración homogénea con control estequiométrico (Akpan & Hameed, 2010).

La síntesis de zeolitas mediante el proceso de Sol-Gel consiste en primer lugar en obtener un gel de la reacción entre un aluminato y un silicato llamado sol de sílice. Después, el sol de sílice se trata hidrotérmicamente para obtener la fase cristalina. Este tratamiento puede llevarse a cabo por calentamiento convencional o de microondas (Sathupunya, Gulari, & Wongkasemjit, 2002).

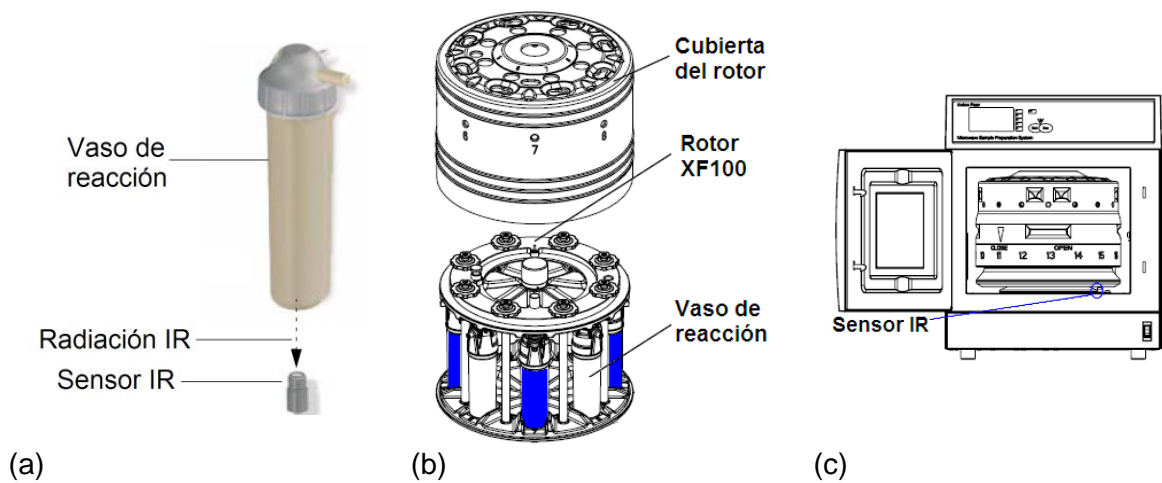
Se ha reportado que la analcima se sintetiza mediante calentamiento convencional en autoclave a temperaturas en el intervalo entre 130 y 1300 °C, dependiendo de la interacción entre los precursores, por ejemplo, la interacción entre el sulfato de aluminio y el metasilicato de sodio, o bien, la interacción del bromuro de cetiltrimetilamonio y el  $\text{KAlSiO}_4$  (Sathupunya *et al.*, 2002).

Por otro lado, Bajpai *et al.* (1986) detalla los efectos de la temperatura, la duración de las reacciones y el mecanismo y cinética de la cristalización de la zeolita tipo mordenita.

Sin embargo, la síntesis asistida por microondas se considera como una alternativa prometedora en el calentamiento de éste tipo de síntesis de sólidos porosos. En general, las técnicas de calentamiento que emplean radiación por MO son más rápidas, más limpias, más simples y con mayor eficiencia energética que los métodos convencionales (S. E. Park *et al.*, 2004).

Con la finalidad de obtener los materiales porosos se empleó un diseño de experimentos que abarcó temperaturas de síntesis desde 125 °C hasta 240 °C con duración del tiempo de la reacción de 1 hora a 6 horas.

Las muestras se sintetizaron mediante una variación del método Sol-Gel, cuyas soluciones precursoras son, necesariamente, una fuente de aluminio y una de silicio. A lo largo de la preparación se monitoreó el pH de las soluciones con el medidor de pH y de temperatura *HI 98127 Hanna Instruments*. El gel precursor se obtuvo a pH alcalino mediante la mezcla de soluciones 0.1 M de sulfato de aluminio y silicato de sodio. En este trabajo se empleó la mezcla estandarizada por Jaime Acuña (2010) con el que obtuvo zeolita tipo mordenita a 160 °C en autoclave por calentamiento convencional proporcionado por un horno de resistencia eléctrica.



**Figura 4.** (a) Ubicación del sensor de infrarrojo 5696 AntonPaar con respecto al vaso de reacción. El vaso de reacción se coloca en el (b) rotor XF100 que se ubica en el (c) horno de microondas Synthos 3000. Imágenes recuperadas del manual instructivo del horno de microondas (pp. 20, 30 y 266).

Cada reacción se realizó en el horno de microondas Synthos 3000 de AntonPaar (Figura 4(c)) con el rotor XF100 (Figura 4(b)) de capacidad para 8 muestras; en nuestro caso se usó únicamente cuatro vasos. Los vasos cargados con gel precursor se distribuyeron de tal manera que la masa total en el rotor quedó equilibrada con la finalidad que la radiación de microondas sea uniforme

como se aprecia en la Figura 4(b). La temperatura de cada vaso en todas las reacciones se monitoreó con el sensor de infrarrojo 5696 *AntonPaar* como lo muestra la Figura 4(a).

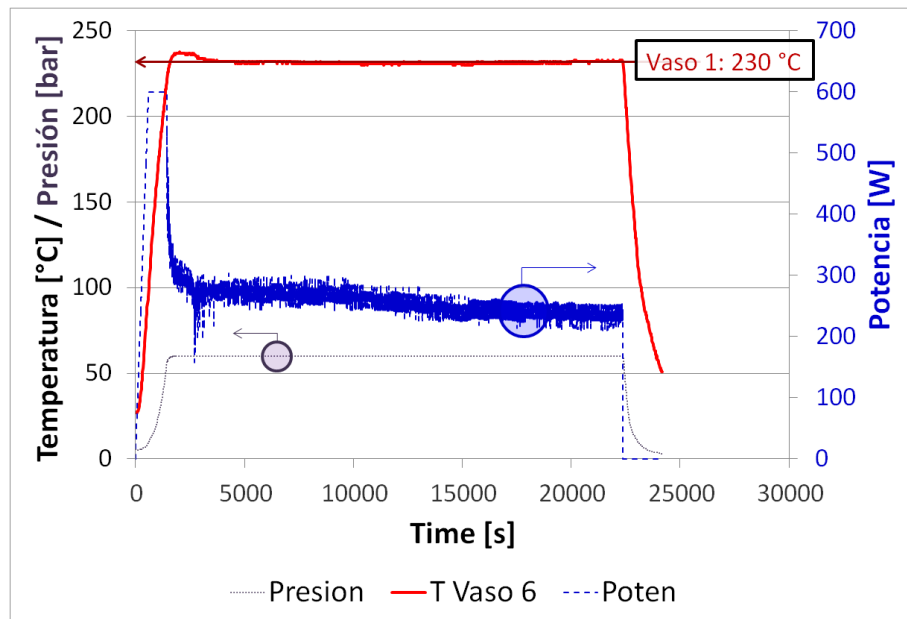
Al finalizar cada reacción, las muestras obtenidas se lavaron con agua destilada y posteriormente se filtraron y secaron a 40 °C durante 24h.

También se determinó la temperatura alcanzada por cada vaso en todas las síntesis a partir de los gráficos de salida proporcionados por el software *Softprint v2.2*. En la Figura 5 se muestran dos ejemplos.

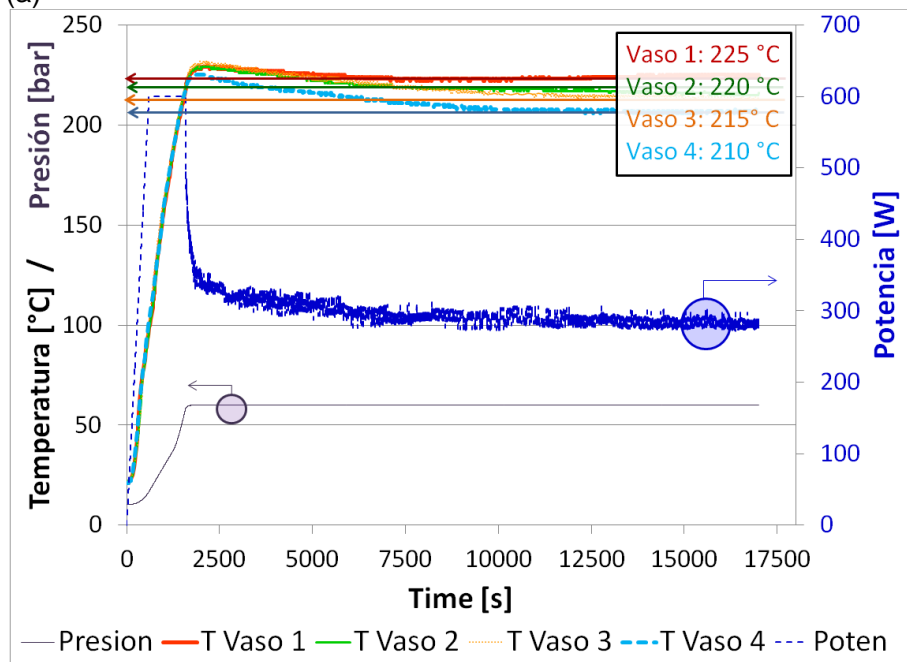
En la Figura 5(a) se muestra el comportamiento de la temperatura, la presión y la potencia para un solo vaso, a partir del cual se puede determinar la temperatura del proceso. La temperatura del vaso se determinó estableciendo una línea recta al nivel del intervalo de estabilidad de los datos. Por ejemplo, en la Figura 5(a) esta recta horizontal cae en los 230 °C. Este mismo procedimiento se aprecia en la Figura 5(b), cuyas rectas se establecen en el intervalo de estabilidad de los datos de los cuatro vasos empleados. Se determina que este intervalo de estabilidad recae en las temperaturas de 225 °C para el vaso 1, 220 °C para el vaso 2, 215 °C vaso 3 y por último de 210 °C para el vaso 4.

A partir del diseño de experimentos se sintetizó un total de 47 muestras que se presentan en la Tabla 2. Las filas contienen el tiempo de síntesis de 1, 2, 4 y 6 horas y las columnas corresponden a las temperaturas aproximadas de cada reacción.

También, en la Tabla 2 el número de cada celda es el número de muestras que fueron sintetizadas para la combinación de parámetros de temperatura y tiempo correspondiente. Puede apreciarse que en algunos casos se obtuvieron dos muestras con la misma combinación de parámetros. Sin embargo, estas muestras son diferentes en cuanto a sus características estructurales y morfológicas como se verá en el Capítulo 3 de análisis y discusión de los resultados.



(a)



(b)

Figura 5. Salida gráfica del programa *Softprint V2.2*: (a) para un único vaso y (b) para los cuatro vasos empleados durante una síntesis de seis horas. Ambas figuras muestran en gris la presión promedio del rotor *XF100* y en color azul la variación de la potencia a lo largo de este proceso. La temperatura de cada vaso se ajusta a una recta en el intervalo de estabilidad para calcular su temperatura promedio.

Tabla 2. Resumen del diseño experimental que muestra la distribución de las 47 muestras sintetizadas en función de la temperatura y tiempo de síntesis. Los números en las celdas son la cantidad de muestras obtenidas.

		Temperatura (° C)													
		~ 125	~ 135	~ 145	~ 155	~ 165	~ 175	~ 185	~ 195	~ 210	~ 215	~ 220	~ 225	~ 230	~ 240
Tiempo (h)	1	1	1	1	1	1	1	1	1			1		1	1
	2	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1		
	4	1	1	1	1	1	1	1	1				1		
	6	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	2	1	2	

Por último se especifica que por limitaciones y seguridad en la operación del horno de microondas solo fue posible obtener una muestra a la máxima temperatura de síntesis (240 °C).

### 2.3 Caracterización de Materiales Nanoestructurados

La caracterización de las muestras sintetizadas se divide en dos etapas: primero la caracterización estructural y morfológica y luego la caracterización de las propiedades ópticas y fisicoquímicas.

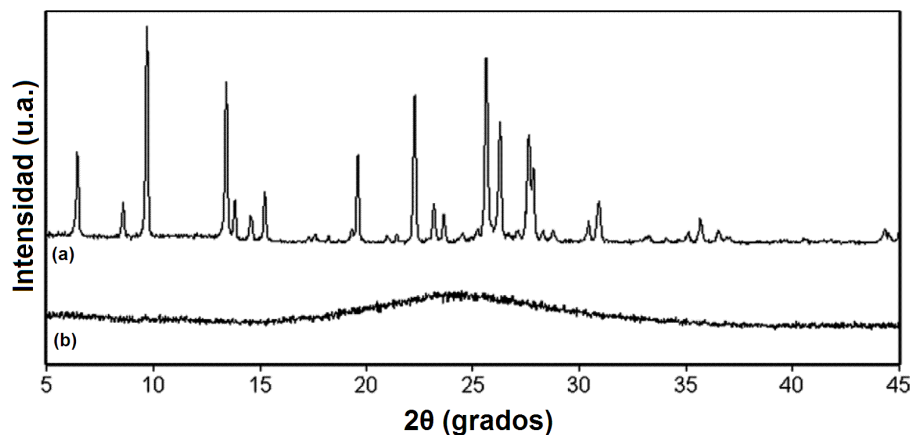
#### 2.3.1 Caracterización estructural y morfológica

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido tanto en la modalidad de detección de electrones secundarios, como en la modalidad de espectroscopía de energía dispersiva. El análisis por microscopía electrónica de transmisión se realizó a una selección de muestras.

### 2.3.1.1 Difracción de rayos X

Se determinaron las fases presentes en las muestras mediante DRX. Se usó el difractómetro de rayos X para polvos con arreglo Bragg-Brentano *Philips X'Pert* a una potencia de 45 kV, 40 mA de corriente y radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Todas las muestras se analizaron con los parámetros de: paso del barrido de  $0.02^\circ$  de  $2\theta$ , tiempo de exposición de 0.5 s y con una velocidad de barrido de 0.04 grados/s con la finalidad de que los resultados sean comparables y contengan la información requerida.

Las características principales que pueden obtenerse de un patrón de difracción de Rayos X son: la determinación de la orientación de un cristal o grano, la identificación de la estructura cristalina de un material desconocido, la identificación de una o varias fases cristalográficas presentes en una muestra y la medida del tamaño de una pequeña región cristalina (Rubio Pereda, 2012).



**Figura 6. (a) Patrón de difracción de un material tipo mordenita sintetizado por el método de sol-gel. (b) Patrón de difracción del gel precursor antes de someterlo a calentamiento y que presenta una respuesta típica de los materiales amorfos. Figura recuperada de Morsli, 2007. (p. 212).**

En la figura 6(a) se muestra el patrón de difracción característico de un material zeolítico tipo mordenita obtenido por sol-gel mediante calentamiento convencional y en la figura 6(b) el patrón de difracción del gel precursor empleado

para obtener la fase mordenita que fue secado y sometido a un calentamiento de 4h a 160° C. En éste no hay presencia de picos de difracción de la fase cristalina mordenita. En cambio, presenta un pico ancho de difracción alrededor de la distancia de 3.7 Å ( $2\theta \sim 24^\circ$ ) que es característica de la distancia promedio entre los tetraedros en el silicato amorfo y que no se ve afectado por el secado del gel (Morsli, 2007).

Además de proporcionar la fase cristalina, los difractogramas obtenidos se analizaron para obtener el tamaño de cristal, los parámetros de red y el porcentaje de las fases cristalinas presentes.

Para determinar el tamaño de cristalita se procedió primero en calcular el ancho a la altura media del pico (*FWHM* por sus siglas en inglés, full width at half maximum) con ayuda de un ajuste de curva empleando el software *Origin 8.0*. Y luego, basado en la fórmula de Scherrer (Cullity, 1956):

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4)$$

Donde  $t$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $B$  es el valor de FWHM y  $\theta_B$  es la posición del ángulo de Bragg correspondiente a la posición de la reflexión analizada. Para ello se usaron los valores de 0.9 que es el valor promedio de la constante de Scherrer y que está relacionado con la forma del cristal, 0.154 nm de la longitud de onda de la radiación  $\text{CuK}\alpha$ , cada valor calculado de FWHM correspondiente al pico más intenso y el valor del ángulo correspondiente al máximo del pico en radianes.

Por otro lado, los parámetros de red se obtuvieron mediante el análisis de los difractogramas obtenidos. Primero se modelaron las estructuras de las fases encontradas en las muestras con las fichas de la base de datos de estructura cristalina inorgánica (*ICSD*, por sus siglas en inglés, *Inorganic Crystal Structure Data*) y el software *PowderCell*. Después, se obtuvo un patrón de difracción teórico de estas modelaciones. Luego, los difractogramas experimentales se refinaron ajustándose a los teóricos con el software *DRXWin*. Los parámetros de



red se determinaron con aquellos difractogramas obtenidos por los procesos de refinamiento.

Por último, se estimó el porcentaje cristalino de las fases presentes en las muestras sintetizadas mediante la ecuación (5):

$$\%fase1 = \frac{I_{maxfase1}}{I_{maxfase1} + I_{maxfase2}} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

$\%fase1$ : es el porcentaje de la fase 1 presente en la muestra.

$I_{maxfase1}$ : es el valor de la intensidad máxima del pico más alto en la fase 1.

$I_{maxfase2}$ : es el valor de la intensidad máxima del pico más alto en la fase 2.

#### 2.3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Tanto el estudio morfológico, como el análisis químico cualitativo se realizaron con el microscopio *JEOL JSM-5300* a un potencial de 15 kV. La técnica de microscopía electrónica de barrido mediante el detector de electrones secundarios permitió obtener la imagen de la morfología de las muestras a diferentes escalas.

Por otro lado, la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (*EED*) se realizó con el detector *Thermo Norda Super Dry II*. *EED* permitió descartar de forma rápida la contaminación en los materiales sintetizados, además, proporcionó los porcentajes atómicos de oxígeno, silicio, aluminio y sodio con los que se calculó la relación Si/Al de las muestras obtenidas. Esta relación tiene un papel relevante porque nos permite conocer la capacidad de sitios activos en la estructura y por lo tanto, la capacidad de intercambio iónico del material.

#### 2.3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (*MET*), se realizó con el microscopio *JEOL JEM-2010*. Esta técnica permite observar la morfología o presencia

cristalina mediante la obtención de imágenes de alta resolución. También, mediante el modo de difracción de electrones se resolvió la presencia de nanocristales y se determinó la estructura que por DRX no pudo conocerse. En cuanto a los resultados, se obtuvieron imágenes de alta resolución a escalas de 10 y 20nm e imágenes en el modo difracción de electrones.

Las muestras seleccionadas para el estudio por MET se prepararon cuidadosamente a partir de los polvos finamente pulverizados manualmente, después se usó menos de 0.02 g de cada muestra y se dispersaron en 1 mL de alcohol isopropílico de grado reactivo, se homogenizó la dispersión de los polvos mediante agitación por ultrasonido durante 20 min y se esperó 10 min antes de montar en la rejilla limpia que se usa en el microscopio electrónico.

### 2.3.2 Caracterización de propiedades ópticas y fisicoquímicas

A continuación se describen las técnicas usadas para caracterizar las propiedades ópticas y fisicoquímicas de las muestras que se seleccionaron y cuyos resultados se describen en el capítulo 3. Estas técnicas son: espectroscopía UV-Vis, análisis termogravimétrico, análisis termodiferencial, espectroscopía Raman y adsorción física de gases.

#### 2.3.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basan en los fenómenos de dispersión inelástica o dispersión Raman de la luz monocromática de un laser. La luz laser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser cambien. Este cambio en la energía da información sobre los modos del fonón en el sistema y por tanto del enrejado cristalino bajo estudio.

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado excitado. En el efecto Raman

espontáneo, la molécula es llevada desde el estado fundamental a un estado de energía excitado y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman.

El espectro de Raman es normalmente expresado en número de ondas, que tiene unidades recíprocas de longitud y exhibe la intensidad de dispersión Raman. Esta intensidad de dispersión Raman es la cantidad en el cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica (Smith & Dent, 2005).

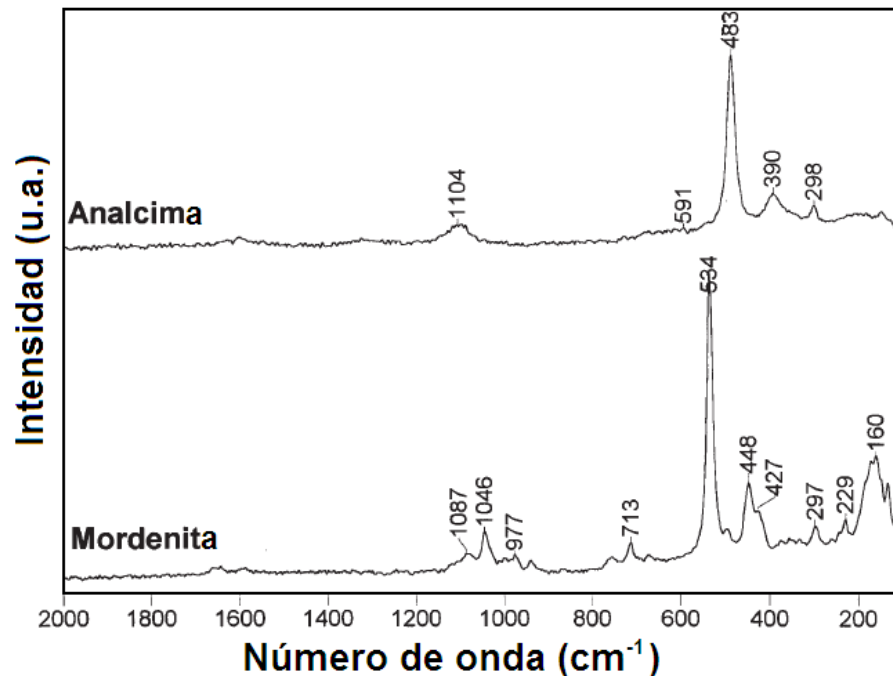


Figura 7. Espectro de dispersión Raman de muestras zeolíticas naturales: analcima y mordenita. Imágenes recuperadas de Mozgawa, 2001. (p. 131 y 135).

En la Figura 7 se muestra un ejemplo de un espectro Raman de zeolitas naturales tipo analcima y mordenita donde se aprecia en el intervalo entre 200 y 600  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones típicas de los anillos que componen ambas estructuras zeolíticas y en el intervalo entre 900 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones de los enlaces Si-O (Smith & Dent, 2005).

El análisis por espectroscopía Raman se realizó con el espectrómetro laser Micro-Raman *XplorA no. 3/90* por *HORIBA Scientific* equipado con un laser de estado sólido (532 nm). Los espectros Raman se obtuvieron en el intervalo de 100 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  con la intensidad del laser a un 25%.

### 2.3.2.2 Análisis térmico

Ambos estudios, análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD), determinan los cambios de fase, la estabilidad térmica, los procesos endotérmicos o exotérmicos y la presencia de metales ajenos a la estructura mediante las variaciones del peso y los efectos térmicos de deshidratación.

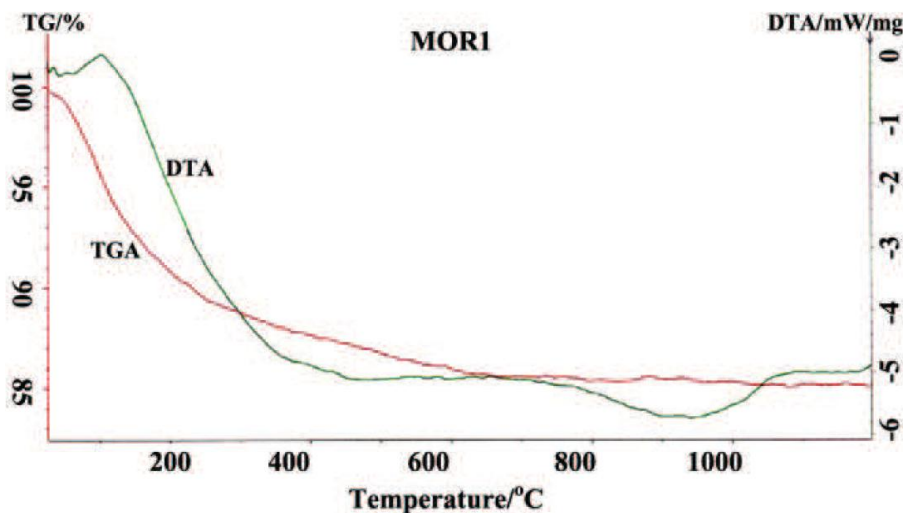


Figura 8. Termograma ATG/ATD de la zeolita tipo mordenita sintetizada mediante sol-gel por calentamiento convencional. Imagen recuperada de Sharma, 2008. (p. 550).

En la figura 8 se muestra un estudio térmico de una material tipo mordenita obtenido por Sharma *et al.* (2008). El ATG registra la pérdida de peso de la muestra en función del incremento en la temperatura. Mientras que el ATD es un registro de las diferencias en el flujo de calor también en función de la temperatura que detecta los cambios en la muestra que no están asociados con la pérdida de peso. Como resultado del ATG Sharma *et al.* (2008) concluyen que la pérdida de

peso se debe a la deshidratación física de agua adsorbida que se encuentra en la estructura, que el total de agua perdida es de 14.8% y que la muestra es estructuralmente estable hasta los 1200° C. Y por el ATD concluyen que la posición de los picos y el número de etapas de deshidratación se asocia a las energías de enlace entre los diferentes cationes compensadores y el agua, y también a la energía asociada a la difusión del agua desorbida a través de los diferentes sistemas de canales de la zeolita.

Los datos de los análisis térmicos realizados en este proyecto se registraron de forma simultánea en una termobalanza *STD-Q600* de *TA Instruments* con un crisol de alúmina. El perfil de calentamiento fue de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno hasta la temperatura de 1200 °C.

### 2.3.2.3 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica en la que se producen saltos electrónicos entre niveles de energía mediante la absorción de radiación en la zona del espectro electromagnético entre 190 nm y 900 nm.

En el desarrollo del presente trabajo, el estado electrónico de los materiales sintetizados se analizó por espectroscopía UV-Vis con el espectrómetro *AVASpec-248* de *AVANTES*, mediante el uso de una fibra óptica. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente, en el intervalo de longitud de onda entre 200 y 900 nm.

La técnica de caracterización de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa proporciona un espectro como el que se muestra en la Figura 9 en la que se registra las absorciones de energía en función de la longitud de onda de la radiación. En el análisis de los aluminosilicatos obtenidos en el presente trabajo este espectro nos brinda la información de la interacción entre las especies metálicas incorporadas en el material en el intervalo UV entre 200 y 380 nm. En la Figura 9 se muestra la respuesta óptica espectral de un material tipo mordenita obtenido en una autoclave a 160° C y empleando una plantilla orgánica. El

espectro UV-Vis muestra las bandas de absorción en 200, 290 y 370 nm que están relacionados con el estado electrónico de los aluminosilicatos sódicos y también se aprecia la respuesta de absorción de los espectros electrónicos de los metales de transición a partir de los 380 nm y en adelante, según Mohamed *et al.* (2006).

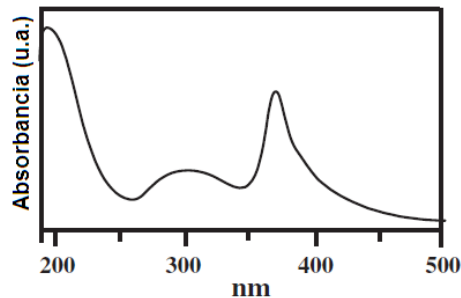


Figura 9. Espectro UV-Vis en modo de reflectancia difusa de la zeolita tipo mordenita sintetizada en autoclave mediante calentamiento convencional y empleando una plantilla de *o*-fenilendiamina. Imagen recuperada de Mohamed, 2006. (p. 76).

#### 2.3.2.4 Adsorción física de gases

Antes de caracterizar la estructura porosa de las muestras sintetizadas, éstas se trataron térmicamente. Se tomó 0.25 g de cada muestra y se trataron a 350 °C por 12 h. Una vez finalizado el pretratamiento se caracterizó el área superficial de las muestras con el equipo *Tristar Micrometrics*, en el intervalo de presión entre 0.05 y 0.9  $P/P_0$  con un total de 40 puntos medidos para la isoterma de adsorción y 30 para la isoterma de desorción. Los valores del área superficial se calcularon con los primeros siete puntos de la isoterma BET de adsorción.

## Capítulo 3

---

### Análisis y discusión de los resultados

---

En la siguiente sección se presentan los resultados de la caracterización de las 47 muestras descritas en el capítulo anterior en la Tabla 2. El capítulo de resultados se divide en dos: caracterización estructural y morfológica y caracterización de las propiedades fisicoquímicas.

#### 3.1 Caracterización estructural y morfológica

##### 3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 10 se presentan los 47 difractogramas de las muestras sintetizadas en este trabajo. Estos patrones de difracción se ordenan según la temperatura y el tiempo de la reacción en correspondencia con la Tabla 2 del diseño experimental establecido. Además, cada difractograma se presenta en escala de intensidad normalizada en porcentaje de 0 a 100 en el eje de las ordenadas y en el eje de las abscisas se abarca el intervalo de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $60^\circ$ .

Con la finalidad de discutir los resultados obtenidos por DRX, cada difractograma de la Figura 10 se identifica empleando una notación numérica conformada por una primer cifra que hace referencia a la duración de la síntesis seguida de un punto y una segunda cifra tomada del parámetro de temperatura a la que se obtuvo dicha muestra. Por ejemplo, el difractograma 1.125 es el difractograma de la muestra obtenida a una hora de síntesis a  $125^\circ\text{C}$ . Otra notación usada en este trabajo es aquel caso en el que las muestras sintetizadas se obtuvieron en una reacción durante 6 horas y que por fines prácticos se omite

la primera cifra relativa a este tiempo de síntesis y se coloca únicamente la temperatura a la que se obtuvieron las muestras. Además, hay otra variación en la manera de nombrar a estos difractogramas que se debe a dos razones: en algunos casos porque se obtuvieron dos muestras bajo los mismos parámetros de síntesis como lo muestra la Tabla 2 y además porque estas muestras presentan patrones de difracción de rayos X distintos uno del otro. Por lo tanto, los difractogramas se diferencian uno de otro agregando a su nomenclatura las letras a y b. Así, los difractogramas de la Figura 10, por ejemplo, 175a y 175b ambos se obtuvieron en una reacción de 6 horas a 175 °C, pero éstos son totalmente distintos uno de otro. Por último, los difractogramas pueden consultarse a detalle en el Anexo 1.

En cuanto a los resultados obtenidos por DRX que se muestran en la Figura 10 puede apreciarse a grandes rasgos que la cristalinidad de las muestras obtenidas varía en función del incremento de la temperatura y el tiempo de síntesis. Además, se nota que esta variación en la cristalinidad de las muestras conforma zonas cuyos patrones de difracción tienen características similares que cambian de una zona a otra. Por ejemplo, la zona que abarca la mayor parte de la Figura 10 y en la que los patrones de difracción tienen una respuesta similar a la de un material amorfo difiere de las otras zonas en las que esta respuesta evoluciona con el cambio en los parámetros de síntesis a una respuesta característica de un material cristalino.

Por tal motivo, se discute con mayor detalle la variación de la cristalinidad en función de los parámetros de síntesis enfocada a los resultados presentados en la Figura 10, donde se identifican cuatro zonas de acuerdo a la fase o fases presentes en éstas.

La Zona A se distingue con los difractogramas en color rojo y abarca las muestras obtenidas en el intervalo de duración de la reacción entre 1 y 6 horas y de temperatura entre 125 °C y en algunos casos a 165° C (6 horas) y en otros hasta 240° C (1 hora) dependiendo de la duración de la reacción.



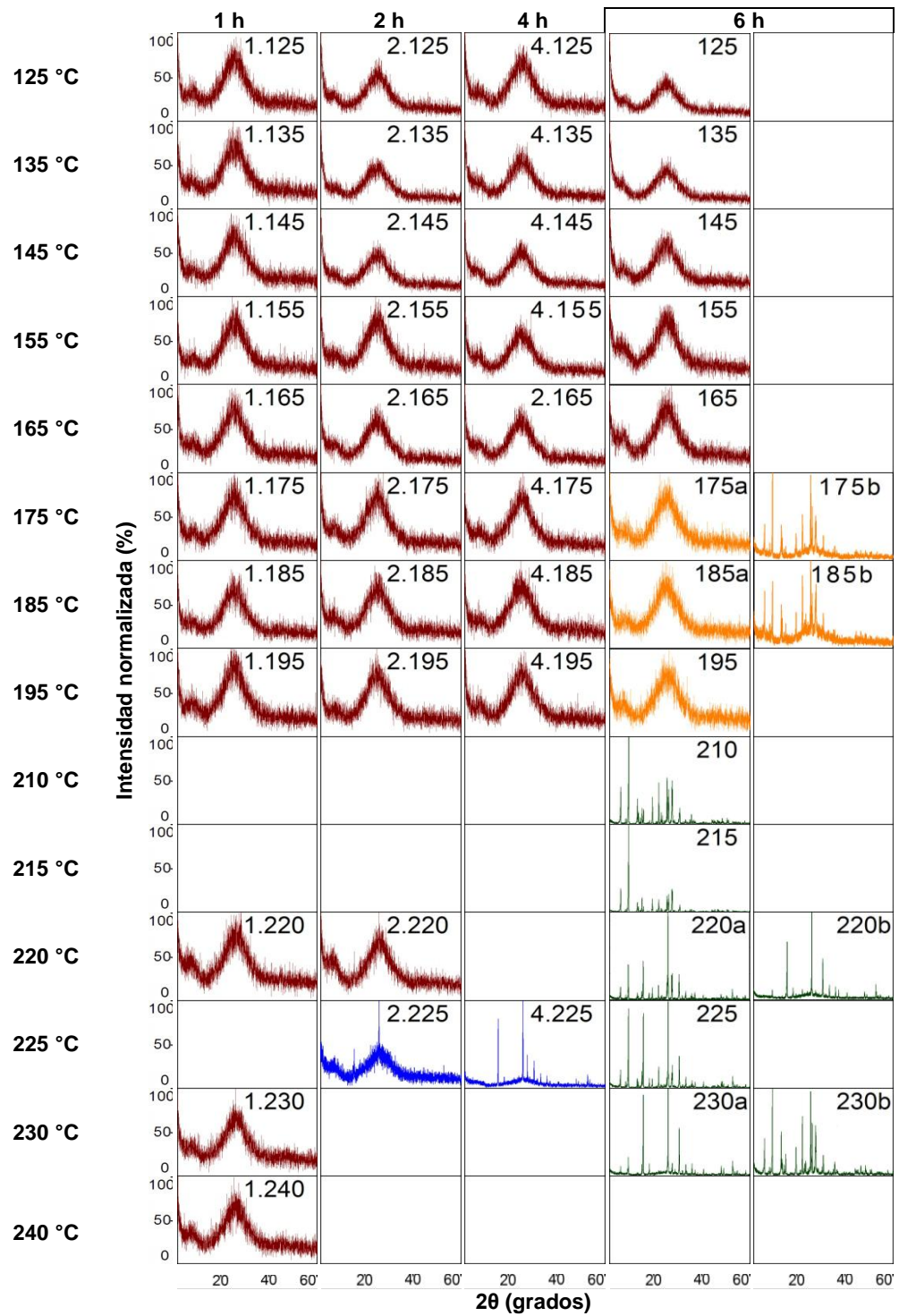


Figura 10. Difractogramas de las 47 muestras sintetizadas ordenadas en función de la temperatura y el tiempo de síntesis en relación a la Tabla 2 del diseño experimental. Cada difractograma se presenta en escala de intensidad normalizada de 0 a 100 en el eje de las ordenadas y en el intervalo de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $60^\circ$  en el eje X. Se diferencian cuatro zonas: Zona A (difractogramas en color rojo), Zona B (difractogramas en color azul), Zona C (difractogramas en color naranja) y Zona D (difractogramas en color verde).

En esta zona A se observa que los difractogramas responden de manera similar a aquellos materiales que poseen una fase amorfa. Sin embargo, en su mayoría, estos difractogramas difieren de los patrones de difracción amorfos porque repiten dos bandas con máximos alrededor de los  $8^\circ$  y  $26^\circ$  de  $2\theta$  y que pueden ser asociadas a la presencia de regiones nanoestructuradas como se verá más adelante. No obstante, para fines prácticos y en lo sucesivo a este trabajo se referirá a este tipo de respuesta como “amorfa”, pero se advierte que se trata de una respuesta no resuelta en su totalidad debido a la técnica empleada y por lo tanto sus propiedades, que se determinarán mediante las técnicas de caracterización subsecuentes, pueden o no ser similares a las propiedades de los materiales amorfos.

En la zona B, identificada por los difractogramas en color azul, se aprecia la presencia de fases cristalinas a  $225^\circ\text{C}$  de temperatura con duración de la reacción de 2 y 4 horas. En el difractograma 2.225 aparecen algunos picos de difracción que sobresalen de la respuesta aparentemente amorfa: una alrededor de  $16^\circ$  y la más intensa en  $26^\circ$  de  $2\theta$ . En el difractograma 4.225 se aprecia que estos picos se localizan en la misma posición de  $2\theta$  que en el difractograma anterior y que además, hay un notable incremento en sus intensidades. Por lo tanto, se concluye parcialmente por DRX que a  $225^\circ\text{C}$  en una reacción de 2 horas hay formación de cristales y que al incrementar el tiempo de reacción de 2 a 4 horas se mejoran las características de la cristalinidad y que por tanto la evolución cristalina está en función de la duración de la reacción y por último que bajo los parámetros de síntesis descritos ambas muestras presentan la misma y única fase.

En la zona C se distinguen en color naranja los difractogramas de las muestras sintetizadas a seis horas en el intervalo de temperatura entre  $175$  y  $195^\circ\text{C}$ . En esta zona hay dos tipos de fases: la primera es como la descrita en la zona A y se ilustra en los difractogramas 175a, 185a y 195 y la segunda se ilustra en los difractogramas 175b y 185b donde se aprecia el crecimiento de una fase cristalina

distinta a la descrita en la zona B. A diferencia de los difractogramas de la zona B estos dos difractogramas se distinguen por tener mucho más picos en el intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $30^\circ$ . También, puede apreciarse que las bandas de esta fase cristalina son más intensas y por lo tanto sobresalen del fondo con apariencia amorfa descrito en los difractogramas de la zona A.

Finalmente, la zona D es aquella en la que todas las muestras se obtuvieron en síntesis de 6 horas de duración y donde los difractogramas se ilustran en color verde. En esta zona todas las muestras sintetizadas presentan cristalinidad y por lo tanto se observa diversidad en la composición de sus fases que varía en función de las condiciones de temperatura de síntesis en el intervalo entre  $210^\circ\text{C}$  y  $230^\circ\text{C}$ . De estas siete muestras se distingue que los difractogramas 215 y 230b de la muestras sintetizada a  $215^\circ\text{C}$  y  $230^\circ\text{C}$ , respectivamente, poseen una única y misma fase que también es igual a la fase cristalina encontrada para aquellas muestras discutidas de la zona C, pero ya no presentan el fondo ruidoso que es similar a la respuesta de los materiales amorfos. Estos resultados demuestran que el incremento en la temperatura de síntesis mejora la respuesta cristalina. En el resto de los difractogramas de esta zona como lo son: 210, 220a, 220b, 225 y 230a se aprecia la mezcla de picos que se ubican en la misma posición de  $2\theta$  como los vistos para las muestras de la zona B y la zona C, y cuyos picos varían únicamente en la intensidad. Por tanto, en estas cinco muestras se obtuvo la mezcla de fases entre la zona B y C en distintas proporciones según la intensidad de los picos. Por ejemplo, el difractograma 210 de la muestra obtenida a  $210^\circ\text{C}$  es una mezcla de fases que tiene distintivamente mayor proporción de la fase encontrada en la zona C que en B, en cambio las muestras 220a, 220b y 230a con mezcla de fases posee en mayor proporción la fase cristalina descrita en la zona B que en la zona C.

Del análisis de estos resultados se encontró que las fases cristalinas identificadas en los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas que se mostraron en la Figura 10 corresponden con las fichas cristalográficas de la base de datos ICSD correspondiente a la fase mordenita de la ficha 68445

(Figura 11(a)) y a la fase analcima de la ficha 40451 (Figura 11(b)). En ambas Figuras, 11(a) y 11(b), se muestra la modelación y el indexado de los patrones generados a partir de la información de esta fichas.

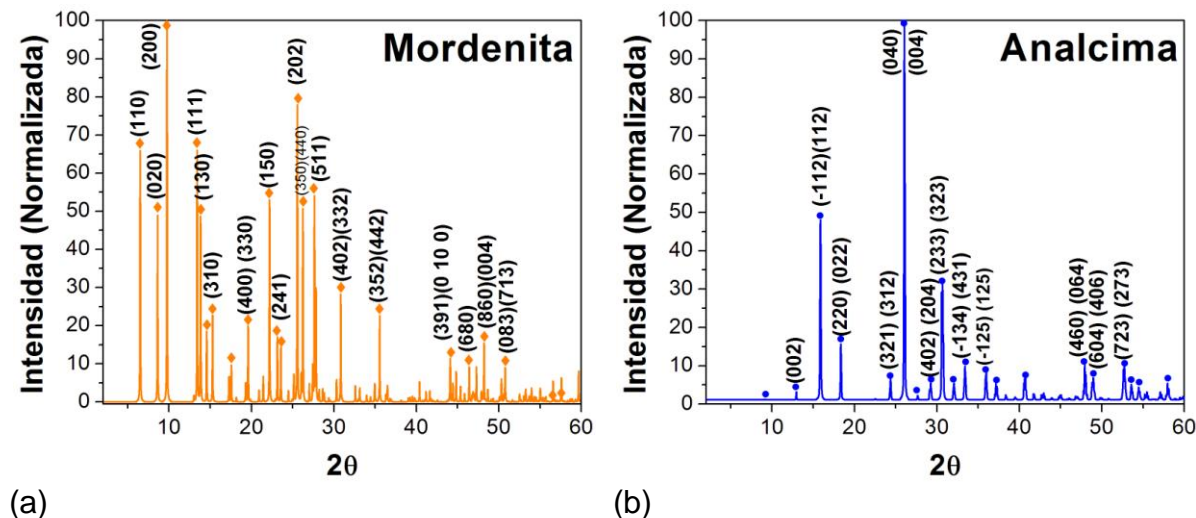


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X modelados e indexados de acuerdo a los datos de las fichas cristalográficas de la base de datos ICSD: (a) 68445 para la mordenita la cual presenta sus principales reflexiones en los planos (200) y (202). (b) 40451 para la analcima, cuyas reflexiones principales son los planos (040) y (112).

De este análisis se determinó que atendiendo a las condiciones de temperatura y tiempo de síntesis, tres fases son identificadas en las muestras sintetizadas: una fase “amorfa” denotada como AMO y dos fases zeolíticas, una de tipo mordenita denotada como MOR (Figura 11(a)) y otra de tipo analcima denotada como ANA (ver Figura 11(b)). También se obtuvieron muestras con mezclas de dos de estas fases.

En resumen, en la Figura 10 se presentaron los difractogramas de las muestras sintetizadas en este trabajo en función de la temperatura y el tiempo de reacción y después se identificaron las fases que presentan estos resultados. Entonces, en lo sucesivo a la discusión de los resultados se nombrarán las muestras discutidas como se realizó hasta ahora, en función de los parámetros de síntesis. Esta nomenclatura se complementa con la abreviación AMO, ANA o MOR que atiende a la fase cristalina que presentan las muestras obtenidas y en el

caso de que las muestras tengan mezcla de fases ambas abreviaciones de las fases que contenga aparecen en el nombre, primero la que se encuentra en mayor proporción seguida de la que se encuentra en menor proporción.

Por ejemplo, AMO 1.125 que es la muestra sintetizada a 125 °C en una reacción de 1 hora y que además se identifica que su respuesta cristalina es “amorfa”; o bien, ANA-MOR 220a y ANA-MOR 220 que son dos muestras obtenidas a las mismas condiciones de síntesis (220 °C y 6 horas), también ambas muestras presentan la misma mezcla de fases analcima y mordenita, pero en diferentes proporciones.



Una vez establecida la manera de referirse a las muestras obtenidas y a partir de los resultados de cristalinidad mostrados en la Figura 10 se construyó el diagrama de fases ilustrado en la Figura 12 en función de la temperatura y el tiempo de síntesis en correspondencia con la Tabla 2 del diseño de experimentos.



Por otro lado, se seleccionaron 6 muestras representativas, sintetizadas a 6 horas de tiempo de reacción y correspondientes a las zonas A, C y D, cuyos patrones de DRX se ilustran en la Figura 13 donde se muestra la correspondencia entre las fases que presentan con las fichas cristalográficas seleccionadas. También en la Figura 13 se señalan los picos de difracción de la fase analcima con el símbolo ● y las de la mordenita con ◆.


Las Figuras 12 y 13 se discutirán simultáneamente con la finalidad de generalizar los resultados obtenidos de las zonas A, C y D apreciadas en el diagrama de fases (Figura 12) mediante una selección de muestras expuesta en la Figura 13 con la muestra que represente a cada zona.

En el diagrama de fases (Figura 12) la zona A es una región amplia cuyas muestras repiten un patrón de difracción “amorfo” y se representan con el símbolo ✱. Sin embargo, como puede observarse en la Figura 13 en la muestra AMO 195 así como en la generalidad de las muestras de la zona A se aprecia de manera gráfica que las dos bandas con máximos alrededor de 8° y 26° de 2θ pueden corresponder a los picos de intensidad máxima de la mordenita, analcima o ambas fases y por lo tanto pueden estar asociadas a nanoregiones cristalinas con

estructuras ANA y/o MOR embebidas en una matriz amorfa y que debido a su nanoestructuración se encuentra fuera de los límites de resolución de la técnica. Sin embargo, esta conjetura será comprobada en la sección de microscopía electrónica de transmisión.

De regreso al diagrama de fases, la zona B, en la cual se concluyó el crecimiento de una misma y única fase, se determinó que esta fase corresponde a la analcima y por lo tanto los parámetros de temperatura y tiempo de síntesis de de 125 °C y 2 horas favorecen la mezcla de fases analcima y amorfo, ilustrada como  en la Figura 12 y el de 125 °C y 4 horas únicamente favorece el crecimiento de fase tipo analcima ilustrada en el diagrama de fases como . En la Figura 13, esta zona está representada por la muestras ANA-MOR 220 y ANA-MOR 230, aunque no son de la misma zona, tales muestras fueron seleccionadas representativamente debido a que tienen como fase mayoritaria la analcima cuyos planos principales son (004), (112) y (323), de la misma forma que las dos muestras de esta zona.

Como se mencionó con anterioridad en la zona C se aprecian dos tipos de muestras. Aquellas muestras con respuesta “amorfa” como lo son AMO 175, AMO 185 y AMO 195 están representados por el símbolo  en el diagrama de fases y la otra respuesta cristalina corresponde a la mezcla de fases mordenita y amorfa que son las muestras MOR-AMO 175 y MOR-AMO 185, representadas en dicha Figura 12 con el símbolo . Esta zona está representada por la muestra MOR-AMO 185 en la Figura 13 donde se aprecia claramente que la fase presente es la mordenita, pero que a diferencia de la muestra MOR 230, ésta tiene un fondo “amorfo” muy apreciable que puede atribuirse a la temperatura que se obtuvo.

Las muestras obtenidas a mayor temperatura como lo son las temperaturas 215 °C y 230 °C presentan crecimiento de la fase cristalina tipo mordenita como lo son las muestras MOR 215 y MOR 230. Estas muestras se muestran en el diagrama de fases con el símbolo . En la Figura 13 esta zona la representa la muestra MOR 230 que como ya se discutió tiene una mejor cristalización en la proporción del 100% en fase mordenita en comparación con la muestra sintetizada

a menor temperatura MOR 185. Los planos principales de esta fase mordenita son el (200) y el (202).

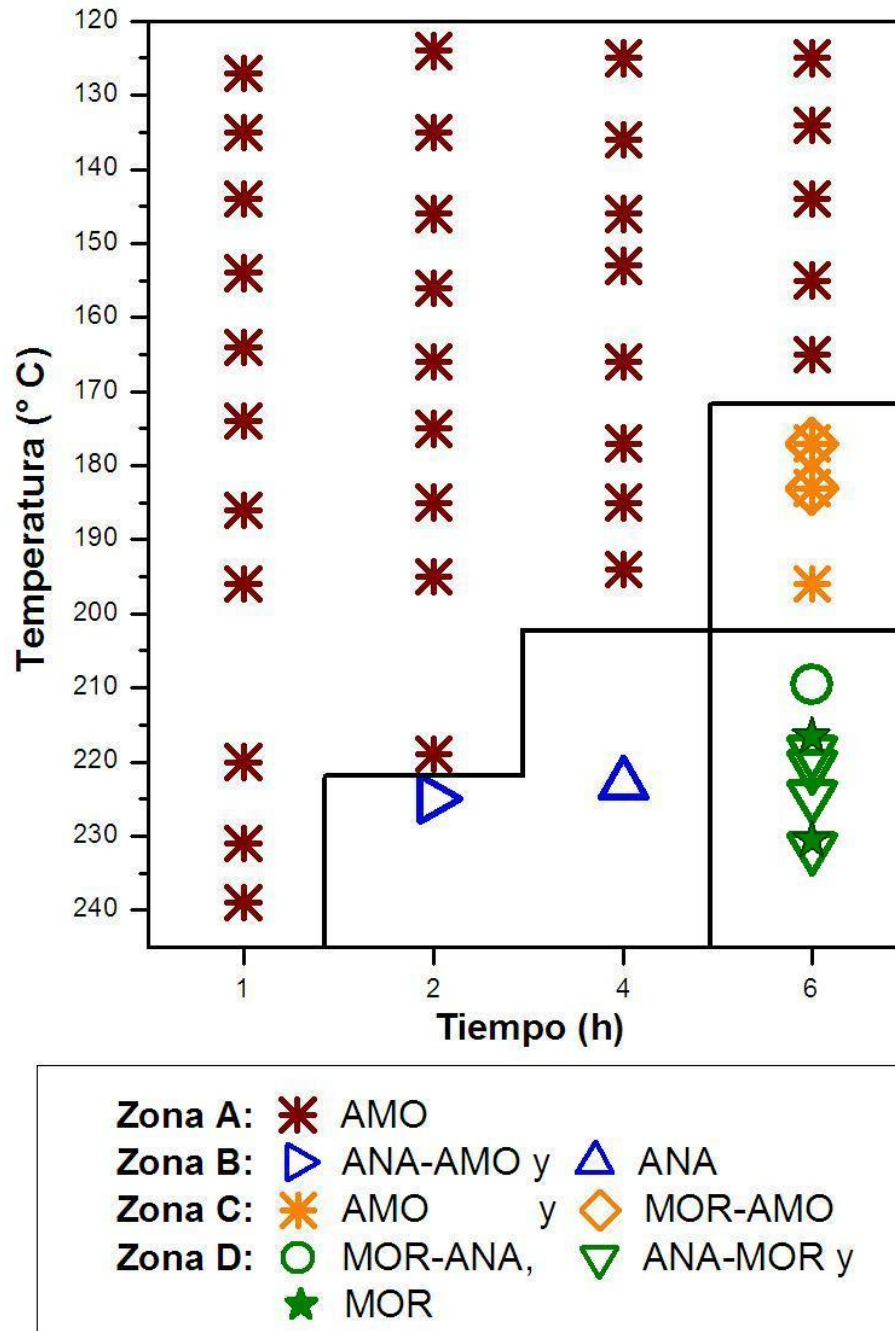


Figura 12. Diagrama de fases obtenido a partir de los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas. Se diferencian a color cuatro zonas cristalinas: zona A en color rojo, zona B en azul, zona C en naranja y la zona D se ilustra en verde. También se identifica con símbolos la fase o mezcla de fases obtenidas para cada muestra sintetizada.



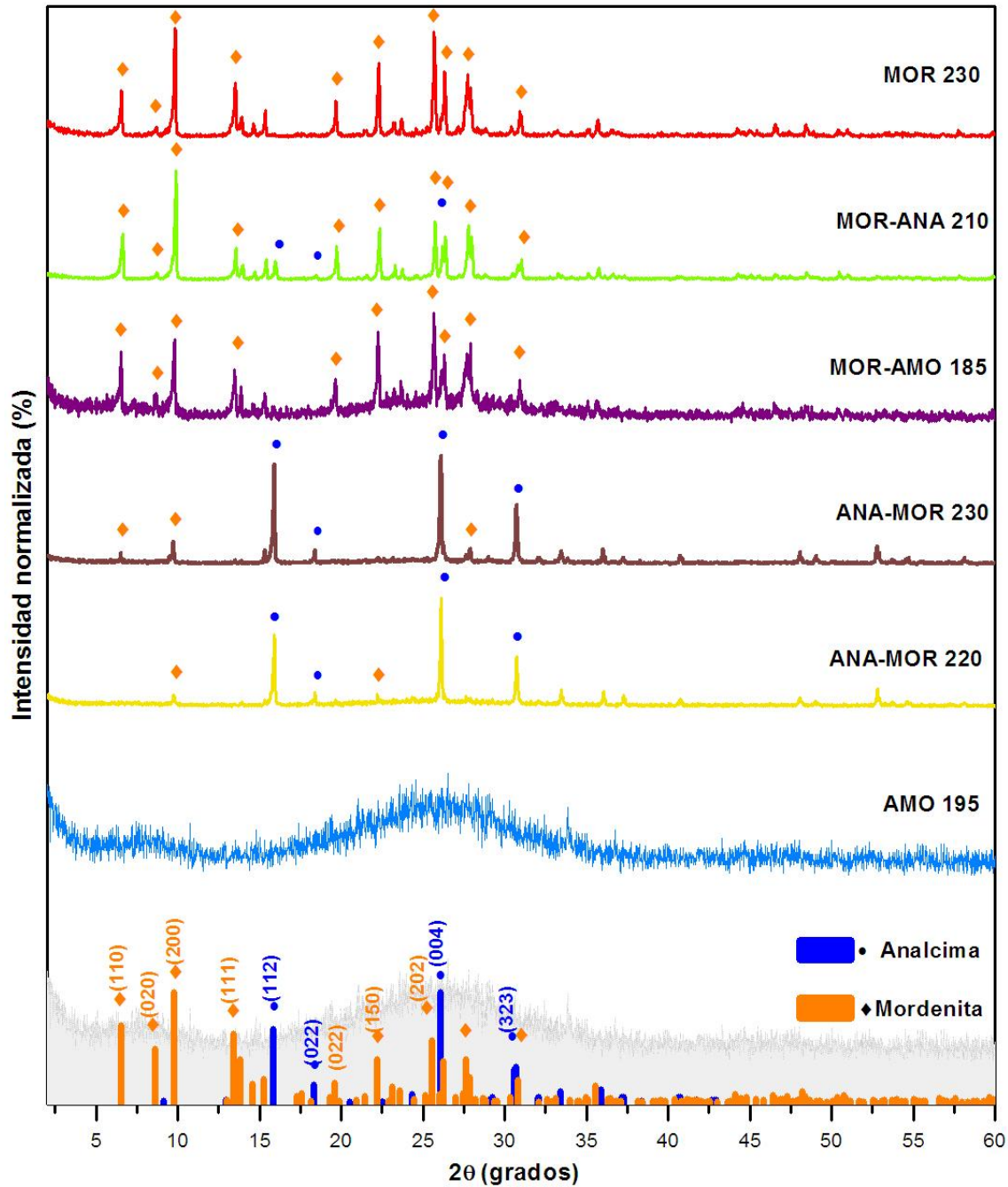


Figura 13. Difractogramas de DRX de muestras representativas del diagrama de fases. Se identifican con el símbolo  $\blacklozenge$  las principales reflexiones que corresponden a la fase MOR y con el símbolo  $\bullet$  las reflexiones que corresponden a la fase ANA.

Dándole seguimiento a la zona D, de acuerdo al diagrama de fases y también con el incremento de la temperatura se obtienen mezclas de fases en



diferentes proporciones cristalinas. Primero en la muestra MOR-ANA 210 sintetizada a 210 °C (○) se obtiene la mezcla 90% fase MOR y 10% fase ANA. Sin embargo, esta proporción se invierte para las temperaturas superiores 220 °C y 230 °C en la que predomina la fase analcima. En una síntesis de 220 °C se obtienen dos muestras con diferentes relaciones cristalinas como son las mezclas de fases: 55% ANA y 45% MOR de la muestra ANA-MOR 220a y 90% ANA y 10% MOR de la muestra ANA-MOR 220. En el mismo sentido, se obtiene la muestra ANA-MOR 230 con proporciones de 85% ANA con 15% MOR a 230 °C. Estas tres últimas muestras descritas se identifican en el diagrama de fases con el símbolo ▽.

En la Figura 13 aparecen las muestras seleccionadas que representan a esta zona como son las muestras MOR-ANA 210, MOR 230 y los casos ANA-MOR 220 y ANA-MOR 230 que también se seleccionaron para destacar la generalidad de las características en la zona B. En esta Figura 13 se aprecia la evolución de la cristalinidad en función de la temperatura. Se observa que las fases seleccionadas cambian desde una respuesta similar a los materiales amorfos, como en la muestra AMO 195 hasta obtener la mezcla de fases mordenita y analcima.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las características estructurales y de composición de algunas muestras sintetizadas que se discutirán en lo sucesivo del presente trabajo. Cada muestra se relaciona con el código establecido en la Figura 10 de los patrones de DRX y el nombre asignado en función de las fases cristalinas presentes. También, se incluye los parámetros de síntesis (tiempo y temperatura), la fase cristalina y la proporción que presenta cada muestra. Aparecen además, los parámetros de red calculados mediante la ecuación 4 y la relación Si/Al que se discutirá en la sección de espectroscopía electrónica de barrido.

Tabla 3. Descripción de algunas muestras sintetizadas y seleccionadas para análisis posteriores.

Código en la figura 10	Nombre de la muestra	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Fase (%)		Parámetros de red (Å)				Relación Si/Al
				MOR	ANA	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	beta	
1.125	AMO 1.125	1	125	-	-	-	-	-	-	8.3
1.155	AMO 1.155	1	155	-	-	-	-	-	-	9.3
1.195	AMO 1.195	1	195	-	-	-	-	-	-	8.5
1.230	AMO 230	1	230	-	-	-	-	-	-	-
1.240	AMO 240	1	240	-	-	-	-	-	-	-
2.125	AMO 2.125	2	125	-	-	-	-	-	-	7.8
2.195	AMO 2.195	2	195	-	-	-	-	-	-	8.7
2.225	ANA-AMO 225	2	225	0	100	13.6619	13.6556	13.6597	90.3666	9.5
4.125	AMO 4.125	4	125	-	-	-	-	-	-	6.7
4.195	AMO 4.195	4	195	-	-	-	-	-	-	8.4
4.225	ANA-225	4	225	0	100	13.6731	13.6455	13.6442	90.2041	9.2
125	AMO 125	6	125	-	-	-	-	-	-	8.1
175b	MOR-AMO 175	6	175	100	0	18.1251	20.5011	7.5235	-	8.6
185b	MOR-AMO 185	6	185	100	0	18.119	20.4671	7.5217	-	8.8
195	AMO 195	6	195	-	-	-	-	-	-	8.8
210	MOR-ANA 210	6	205	90		18.0324	20.4837	7.5446	-	7.2
					10	13.6018	13.5868	13.7128	90.693	
215	MOR 215	6	215	100	0	18.0357	20.5636	7.5615	-	8.2
220a	ANA-MOR 220a	6	215		55	13.6288	13.6249	13.6446	90.2895	7.0
				45		18.1091	20.5879	7.5555	-	
220b	ANA-MOR 220	6	215		90	13.6901	13.6646	13.6399	90.1941	9.2
				10		18.1475	20.5599	7.5543	-	
225	ANA-MOR 225	6	225		55	13.6859	13.6703	13.6627	90.3118	6.8
				45		18.1287	20.4566	7.5407	-	
230a	ANA-MOR 230	6	230		85	13.6641	13.6476	13.651	90.2541	8.1
				15		18.1396	20.4382	7.5531	-	
230b	MOR 230	6	230	100	0	18.1384	20.4668	7.5193	-	7.3

En cuanto a las dimensiones de la red que se presentan en la Tabla 3 se aprecia que la muestra MOR-AMO 185 de fase mordenita presenta un alargamiento en el eje *b*, mientras que en la misma fase la muestra MOR-ANA 210 tiene un encogimiento de la red en las direcciones del eje *a* y *b* y por último para la muestra MOR 230 cuya única fase es mordenita el incremento de las dimensiones se da en el eje *b* y *c*. La variación en los valores de los parámetros de red de la

fase mordenita analizada en las tres muestras descritas con anterioridad es despreciable y confirma que las muestras obtenidas poseen la red ortorrómbica de la mordenita. También, en ambas muestras ANA-MOR 220 y ANA-MOR 230 la celda unidad tanto de la fase analcima como de la fase mordenita tiene un ensanchamiento corroborado por el incremento en los parámetros de red calculados.

Por otro lado, se determinó que las muestras con fase analcima no poseen una red cristalina cúbica como se reportó por Baerlocher & McCusker (1996), sino que las muestras sintetizadas poseen un red monoclinica como la reportada en la tarjeta cristalográfica del Anexo 2 de la zeolita natural tipo analcima.

En resumen, mediante la técnica por DRX se determinó las fases cristalinas, la proporción de estas fases, los parámetros de red de las muestras sintetizadas y se construyó el diagrama de fases con el que se establecen los parámetros de temperatura y tiempo de síntesis con los que se obtienen determinadas muestras.

Ahora se da paso a las técnicas de microscopía electrónica para continuar la caracterización de las muestras sintetizadas.

### 3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En la siguiente sección se muestra la evolución de la morfología de las muestras sintetizadas y el análisis químico cualitativo de las mismas.

El uso de la técnica EED permitió calcular la relación Si/Al de los materiales obtenidos que se muestra en la Tabla 3 de la sección anterior. En cuanto a las muestras de fase mayormente mordenita la relación Si/Al varía en el intervalo entre 7.2 y 8.8. Este resultado no corresponde con lo esperado para una mordenita descrita por la ICSD 68445 donde la relación Si/Al es igual a 5 como se muestra en la Ecuación 2. Sin embargo, tales resultados están en correspondencia con los valores obtenidos en la experiencia previa a este trabajo en lo reportado por Jaime Acuña (2010) donde se sintetizan mordenitas de

relación Si/Al similares. Las muestras de fase mayormente analcima presentan la relación Si/Al en el intervalo entre 6.8 y 9.5. Esta relación Si/Al es relativamente alta en comparación al valor de la relación Si/Al igual a 2 definido para la estructura de la analcima (Ecuación 3) y que muy probablemente se asocia a la interacción de las microondas con el sol de sílice debido a que el calentamiento mediante este tipo de radiación tiene una interacción muy específica que varía dependiendo de la naturaleza del material sometido a este calentamiento. Sin embargo, este hecho debe confirmarse mediante un estudio de mayor precisión a realizarse en trabajos posteriores.

También, mediante el análisis por EED se determinó que las muestras obtenidas están libres de impurezas.

La morfología de las muestras seleccionadas que pertenecen a las zonas A, B, C y D (Tabla 3) se presenta en la Figura 14. La región a la que pertenecen las imágenes de las muestras se diferencia de una zona a otra con los colores característicos propuesta en la sección de DRX.

En la zona A se aprecian básicamente dos tipos de morfología: material relativamente pequeño sin forma definida o irregular que corresponde a las muestras AMO 1.125, AMO 1.155, AMO 2.125, AMO 4.125 y AMO 125; y la otra morfología es la formación de granos más estructurados, con menor dispersión y de mayor tamaño, pero igualmente sin forma que se aprecia en las muestras obtenidas a 1, 2 y 4h a la temperatura de 195 °C como se observa en las muestras AMO 1.195, AMO 2.195 y AMO 4.195.

En cambio, para las síntesis de 6 h al incrementar la temperatura desde la zona A de 125 °C a la zona C a 185 °C las características morfológicas son bastante distintas a las observadas en las muestras descritas con anterioridad. Esta vez se obtienen partículas empacadas en forma de prismas irregulares y de tamaños variados. Este cambio en la morfología corresponde también a la obtención de la fase mezclada mordenita y amorfo y es proporcional al incremento en la temperatura y tiempo de síntesis.

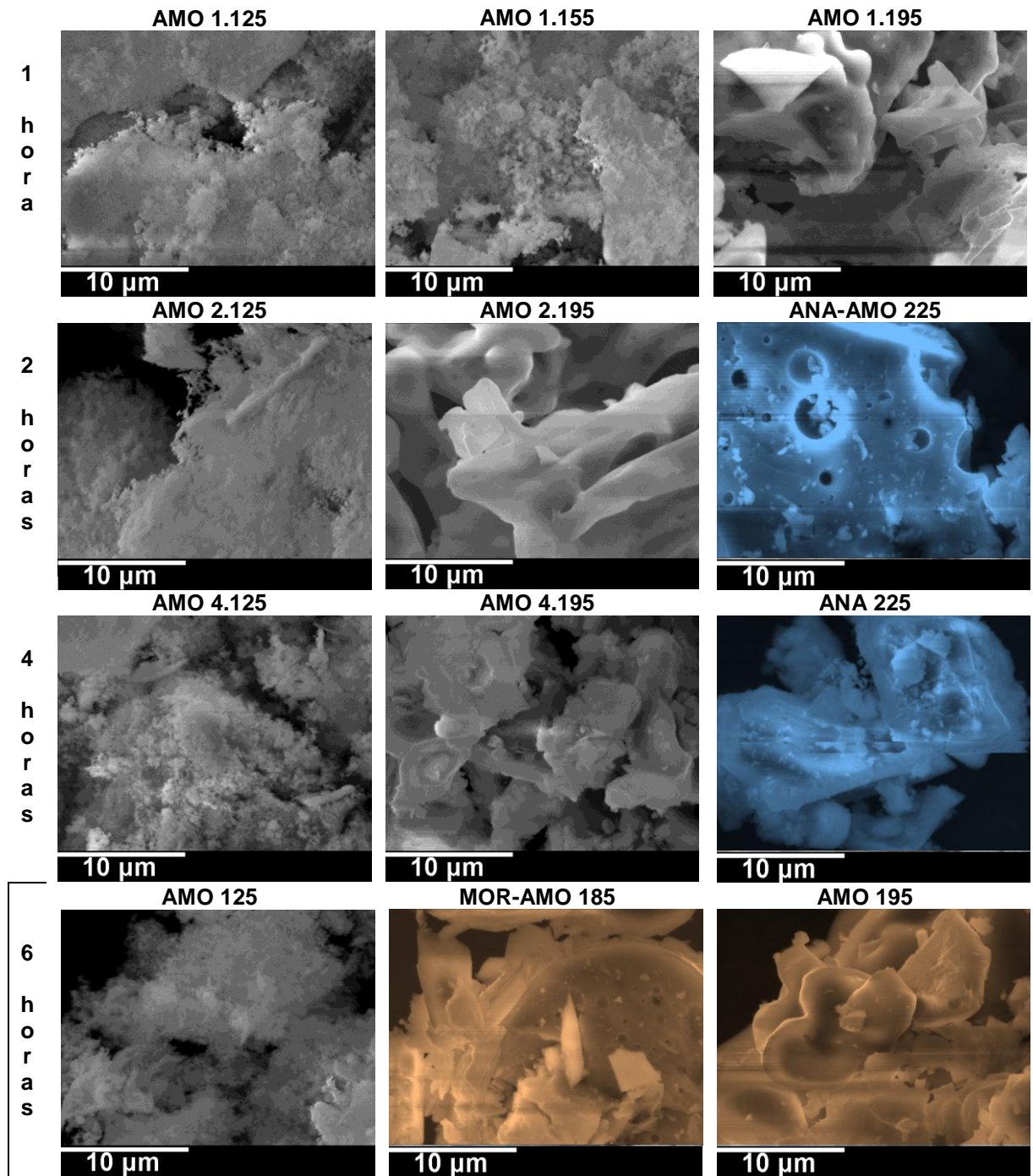
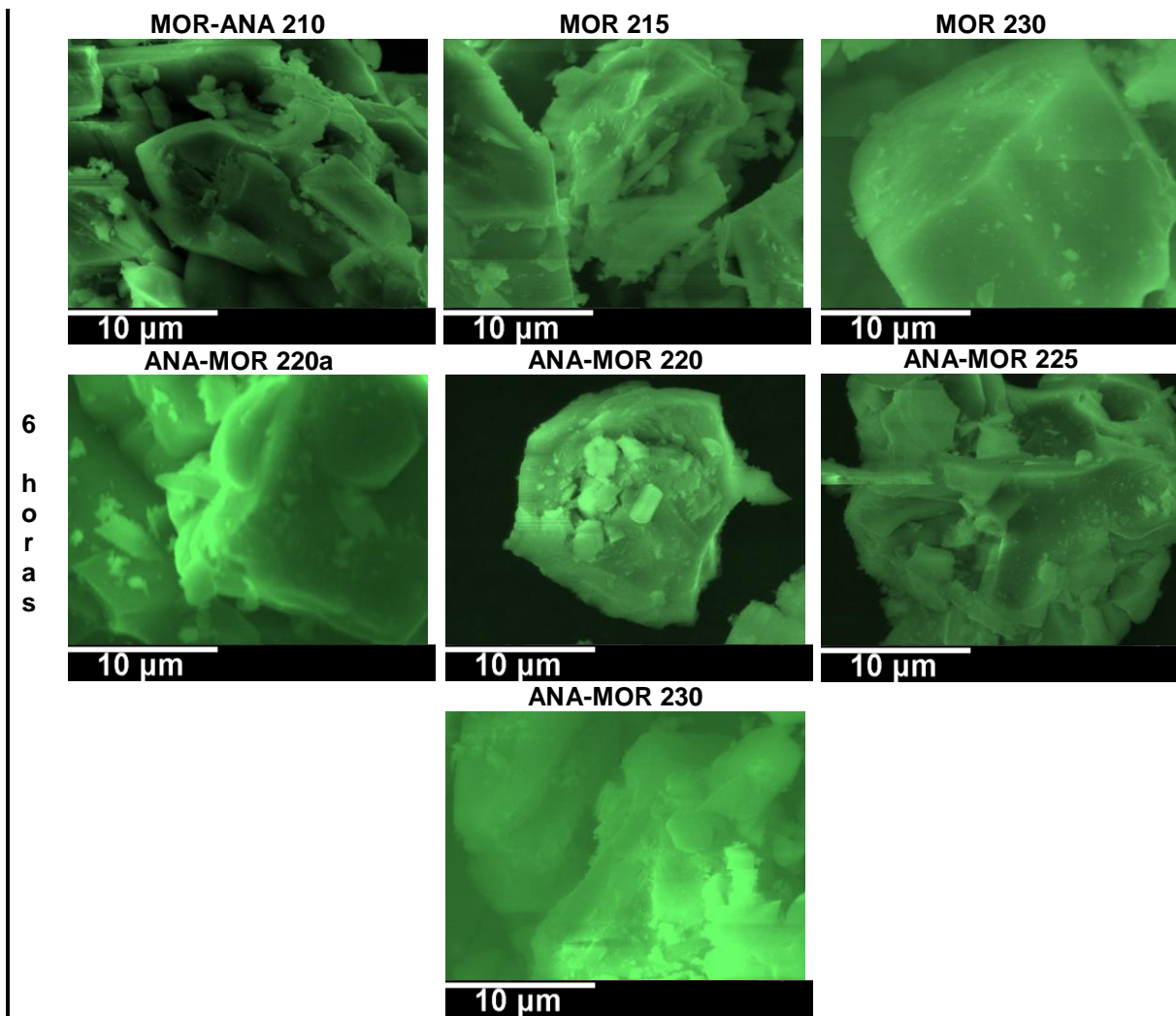


Figura 14. Micrografías de MEB de la morfología de las muestras representativas seleccionadas de las zonas A, B, C y D. En blanco y negro se presentan las muestras representativas de la zona A, en azul se ilustran las de la zona B, en naranja las de la zona C y en verde las de la zona D.

(Continuación Figura 14)



En la zona B se observa que en la morfología de la primera muestra ANA-AMO 225 hay partículas gigantes ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) con geometría irregular y poros en ella. También, dentro de los poros se aprecian partículas de menor tamaño, aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  y geometría irregular. Por otra parte, la morfología de la otra muestra de esta zona, ANA 225, tiene partículas geométricas irregulares de tamaños muy variados de  $15 \times 15 \mu\text{m}$  y otras pequeñas de  $1 \times 2.5 \mu\text{m}$ . Se puede apreciar que la morfología de estas muestras difieren muy notablemente de las mostradas en el límite de la zona A en las muestras AMO 2.195 y AMO 4.195. Esta diferencia en la morfología, además de estar estrechamente relacionado con

el incremento en la temperatura y tiempo de síntesis, también puede atribuirse a la evolución de la cristalinidad, es decir, al cambio de fases desde una fase amorfa de la zona A a la fase analcima y/o una mezcla de fases analcima y amorfa de la zona B.

La morfología de la zona D se presenta en la continuación de la Figura 14. En esta zona se clasifican muestras que únicamente se sintetizaron en 6 horas y que todas poseen un patrón de difracción cristalino. Las imágenes están ordenadas de la menor temperatura en la columna de la izquierda a la de mayor temperatura en la columna de la derecha y por filas primero las muestras en las que predomina la fase MOR y en la siguiente fila donde gobierna la fase ANA sobre la MOR.

En todas las imágenes se aprecian partículas con formas definidas y de tamaños de hasta 24  $\mu\text{m}$  como en las muestras ANA-MOR 220, ANA-MOR 225 y MOR 230.

### 3.1.3 Selección de muestras representativas

Hasta este momento se analizó la mayor parte de las muestras sintetizadas. Pero basado en las características cristalinas y morfológicas se escogieron seis muestras representativas para realizar el estudio por microscopía electrónica de transmisión que corresponden a las muestras cuyos patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 13.

Para un análisis más completo de los resultados y para evaluar las diferencias con el método de síntesis de autoclaves se emplea la muestra de mordenita ( $\text{MOR}_{\text{ref}}$ ). De este modo, las muestras representativas seleccionadas son las siguientes:

MOR 230. Esta muestra presenta sólo la fase mordenita. En su morfología se observan formas definidas y posee granos de gran tamaño (8 x 15 x 20  $\mu\text{m}$ ). La estimación del tamaño de cristal mediante la fórmula de Scherrer (Ecuación 4) es de 510 nm.

ANA-MOR 230. Muestra con mezcla de fases que contiene 85% de fase ANA y el resto de fase MOR. La selección de la muestra es de interés para comparar y diferenciar sus propiedades respecto de la muestra MOR 230 descrita anteriormente pues ambas se obtuvieron con los mismos parámetros de temperatura y tiempo de síntesis. Morfológicamente presenta granos de tamaño entre 7 y 21  $\mu\text{m}$  con la diferencia que éstos se encuentran rodeados de material disperso y sin forma definida. Según la ecuación de Scherrer, este ejemplar posee cristales de 76 nm en su fase analcima.

MOR-ANA 210. Esta muestra tiene la mezcla de fase de proporciones 90% MOR y 10% ANA. En su morfología se aprecian granos entre 8 y 16  $\mu\text{m}$ . Pese a que solo se pudo estimar el tamaño del cristal para la fase MOR este difiere de la evidencia morfológica el cual resultó de 300 nm determinado por la ec. de Scherrer (Ecuación 4).

ANA-MOR 220. Esta muestra es de interés por la mezcla de fases en la que la fase dominante es ANA con un 90% sobre la fase MOR del 10%. Se encuentra que en su morfología hay partículas bien definidas con una variedad de tamaños desde 3  $\mu\text{m}$  hasta de 17  $\mu\text{m}$ . El tamaño de cristal caracterizado por la fórmula de Scherrer es de 90 nm para la fase ANA.

MOR-AMO 185. Es una muestra para comparar y diferenciar las propiedades y características de la fase MOR obtenida a menor temperatura de síntesis. Su morfología presenta tamaños de partículas muy variados desde 3 y hasta 19  $\mu\text{m}$ ; mientras el tamaño de los cristales determinado por el método de Scherrer es de 560 nm para la fase mordenita.

AMO 195. Muestra representativa de todas aquellas que no presentaron cristalinidad aparente por DRX y por lo tanto no es posible estimar el tamaño del cristal por la ecuación de Scherrer. Sin embargo, en su patrón de difracción se distinguen dos bandas con máximos en  $8^\circ$  y  $26^\circ$  de  $2\theta$  que pueden suponer la presencia de nanocristales que no pueden resolverse por DRX. Su morfología se diferencia del resto de las muestras amorfas por la presencia de granos de forma irregular entre 9  $\mu\text{m}$  y 12  $\mu\text{m}$ .



MOR<sub>ref</sub>. Es una muestra sintetizada a partir de la misma variación del método Sol-Gel usado para obtener las muestras del diseño experimental del presente trabajo; pero su síntesis se realizó en autoclave por calentamiento convencional en un horno de resistencia. Todos los estudios de caracterización de MOR<sub>ref</sub> se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que las seis muestras seleccionadas del diseño experimental.

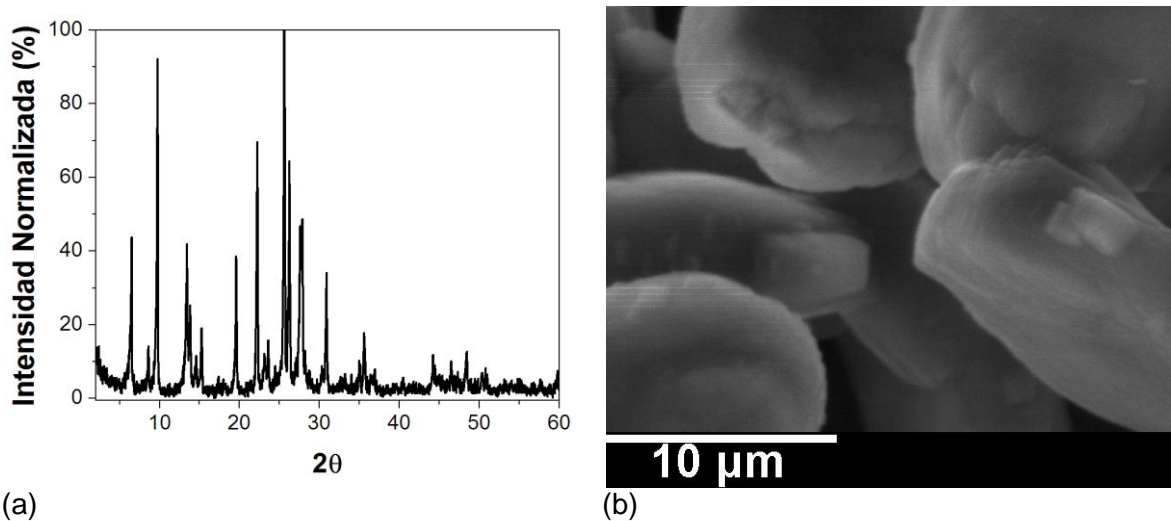


Figura 15. Resultados de la caracterización de la muestra MOR<sub>ref</sub>. (a) Patrón de difracción obtenido por DRX. (b) Micrografía de la morfología obtenida por MEB.

En la Figura 15(a) se ilustra el patrón de difracción obtenido por DRX de la muestra MOR<sub>ref</sub> que presenta cristalización sólo en fase mordenita. A diferencia de las muestras obtenidas por calentamiento de microondas, MOR<sub>ref</sub> tiene una morfología muy peculiar de cristales empaquetados en forma de discos con diámetro de hasta 12 μm por 4 μm de grosor (Figura 15(b)). Esta morfología es comparable con la observada en la muestra MOR 230 del diseño experimental si suponemos que la interacción del gel con las microondas promueve el crecimiento del grosor del cristal hasta obtenerse cristales de grosor iguales o superiores a los 20 μm. Mediante la Ecuación 4 se estimó que MOR<sub>ref</sub> posee cristales de 640 nm y empleando la técnica por EED se determinó que su relación Si/Al es igual a 7.7.

### 3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las micrografías de la morfología y los patrones de difracción de electrones capturados por MET de las muestras sintetizadas en esta investigación se presentan en la Figura 16.

La muestra MOR 230 en la imagen de alta resolución (Figura 16(a)) muestra claramente las regiones cristalinas nanoestructuradas, caracterizada por presentar distancias interplanares en el intervalo entre 0.25 nm y 0.4 nm características de materiales zeolíticos.

Asimismo, en la Figura 16(b) se presenta su patrón de difracción de electrones policristalino bien definido. Las distancias medidas desde el centro hasta cada anillo corresponden a los planos cristalinos (4 0 2), (7 1 1), (3 5 3) y (0 12 0) del material estructurado tipo mordenita. Los resultados de esta muestra son una evidencia fehaciente de la nanoestructuración de las muestras sintetizadas.

Similarmente a la muestra MOR 230, en la Figura 16(c) la micrografía de alta resolución de la muestra MOR-ANA 210 se aprecian planos cristalinos con distancias interplanares de 0.2 nm, 0.35 nm y 0.44 nm, como prueba de la nanoestructuración de la muestra. Y también, su patrón de difracción de electrones (Figura 16(d)) en el que se aprecian puntos de difracción que confirman la cristalinidad de la muestra

La imagen MET por alta resolución de la muestra MOR-AMO 185 (Figura 16(e)) no resuelve la presencia de planos cristalinos. Similarmente a la muestra descrita con anterioridad, se confirma la cristalinidad de la muestra por las señales de difracción de electrones ilustrada en la Figura 16(f).

Por otro lado para la muestra ANA-MOR 230 tampoco fue posible obtener una imagen por alta resolución (Figura 16(g)) donde se observen los planos cristalinos. Se piensa que la muestra se encuentra nanoestructurada debido a que se pueden obtener patrones de difracción de electrones como el que se aprecia en la Figura 16(h).

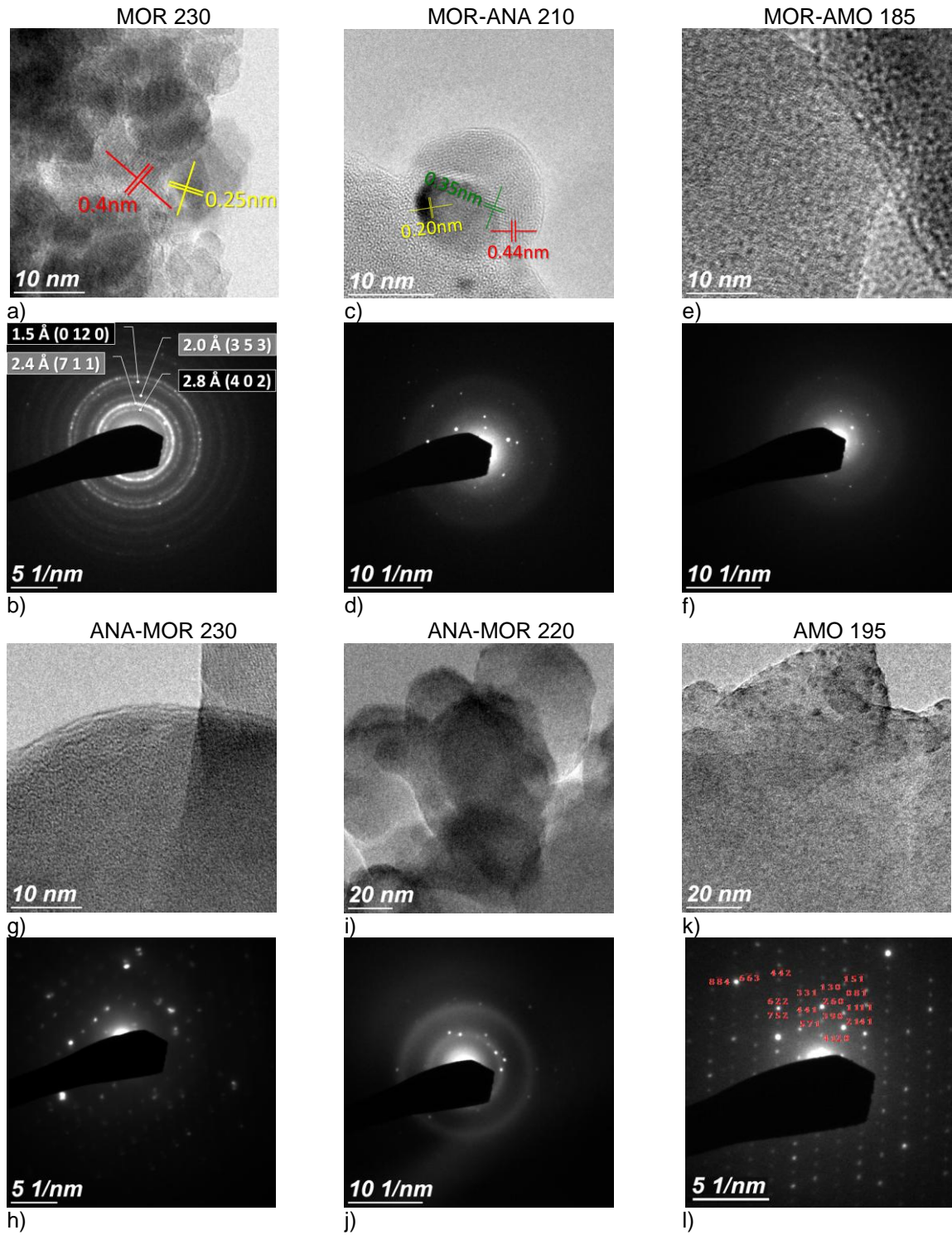


Figura 16. Micrografías obtenidas por MET de alta resolución y en modo de difracción de electrones de las 6 muestras representativas.

En la imagen de alta resolución de la Figura 16(i) de la muestra ANA-MOR 220 no son apreciables los planos cristalinos. No obstante el patrón de difracción de electrones en la Figura 16(j) demuestra la existencia de cristales.

Sin duda, en la Figura 16(l) de la muestra AMO 195 queda en evidencia la nanoestructuración cristalina que DRX no pudo resolver. Se determinó que el patrón de difracción de electrones corresponde a una zeolita tipo mordenita con eje de zona  $h\bar{h}0$ , pero no se descarta que también se encuentre nanoestructuración de la zeolita tipo analcima debido al carácter puntual del estudio.

### 3.2 Caracterización de propiedades ópticas y fisicoquímicas

#### 3.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es muy versátil en cuanto a las técnicas de caracterización molecular para estudiar óxidos metálicos soportados, mezclas de óxidos metálicos, arcillas, zeolitas y catalizadores metálicos (Bañares, 2012).

Por lo tanto, se empleó esta técnica para comparar las características del enrejado zeolítico mediante espectroscopía Raman entre la muestra MOR 230 sintetizada en el presente trabajo con calentamiento por MO y la muestra MOR<sub>ref</sub>, obtenida por calentamiento convencional en autoclave.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Raman se muestran en la Figura 17. Se distingue con línea roja y el símbolo  $\blacklozenge$  el espectro Raman de la muestra MOR 230 y en color negro y con el símbolo  $\blacktriangleright$  el correspondiente a la muestra de referencia. Ambos espectros muestran los datos de la intensidad en unidades arbitrarias contra el número de onda en el intervalo comprendido entre 3200 y 100  $\text{cm}^{-1}$ .

En cuanto a los resultados existe una diferencia mínima en las intensidades entre ambos espectros. Las bandas señaladas en la Figura 17 corresponden a las vibraciones de los anillos de 12 miembros en 480  $\text{cm}^{-1}$  y al anillo conformado de 5

miembros en  $325\text{ cm}^{-1}$ . El triplete alrededor de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces Si-O (Bañares, 2012). Por lo tanto, se confirma una vez más que la muestra MOR 230 obtenida es una zeolita, cuya fase es del tipo mordenita.

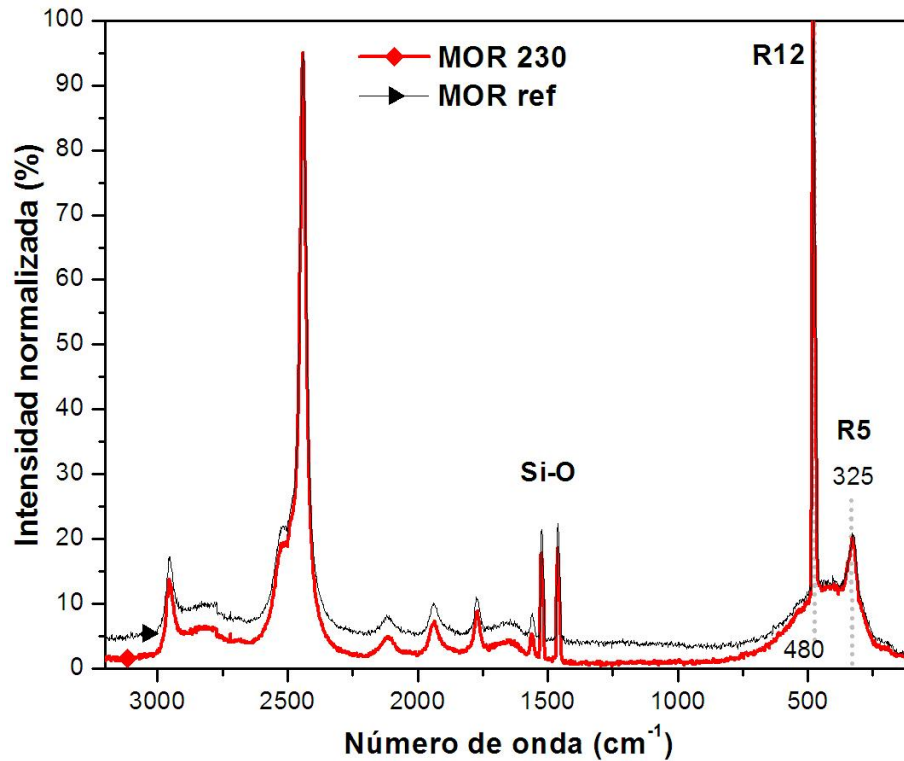




Figura 17. Espectro Raman de la muestra MOR 230 (—◆—) y la muestra MOR<sub>ref</sub> (—▲—).



### 3.2.2 Análisis térmicos

Los resultados del análisis termogravimétrico y termodiferencial de las muestras MOR 230 y MOR<sub>ref</sub> se muestran en la Figuras 18(a) y 18(b).

En la Figura 18(a) se muestra la variación del peso de la muestra MOR 230 señalada con —◆— y de la muestra de referencia MOR<sub>ref</sub> —▲—. Primero, ambas curvas decrecen rápidamente con el incremento de la temperatura desde 30 a 300 °C como el resultado de la pérdida de moléculas de agua adsorbidas por la mordenita. Luego, la pendiente de la curva es más suave a partir de los 300° y hasta los 1200 °C con una pérdida total en peso de 14.2% para la muestra MOR

230 y 13% para la de referencia, lo que sugiere que ambas mordenitas son estables a alta temperatura y no presentan ningún cambio significativo en el peso que sea ajeno al tipo de material analizado.

También, en la misma imagen se grafican los datos derivados con la finalidad de detectar cambios poco perceptibles. El análisis diferencial termogravimétrico (DATG) de la muestra MOR 230 es la curva marcada con  y el de la MOR<sub>ref</sub> la señalada con . Ambas respuestas muestran dos bandas características para éste tipo de muestra. La primera es la mostrada alrededor de los 115 °C, relacionada con la pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O débilmente ligadas a los átomos iónicos de la estructura de los canales. Y la segunda en los 270 °C se trata de la pérdida del agua adsorbida en el interior de los canales conocida como agua cristalina que aparece en la fórmula de la Ecuación 2.

Ninguna otra señal se detectó por fenómenos relacionados con la pérdida de peso, no obstante en la Figura 18(b) se muestra el análisis térmico diferencial, con que el que se pudieron notar cambios endotérmicos o exotérmicos y que pudieran relacionarse con cambios o la desaparición de alguna fase. La curva  de la muestra MOR<sub>ref</sub> muestra un fenómeno endotérmico que a 90 °C se relaciona también con la pérdida de H<sub>2</sub>O. También, la curva  de la muestra MOR 230 presenta este mismo fenómeno, pero a 110 °C. Esto establece una de las diferencias entre ambos métodos de calentamiento que pudiera deberse al tamaño de los granos.

El empleo de los análisis térmicos y la espectroscopía Raman confirman que las propiedades y características de las muestras sintetizadas son propias de su especie, de acuerdo a la muestra de referencia. Particularmente los análisis térmicos mostraron el comportamiento de la pérdida de agua en las muestras y confirmaron la alta estabilidad térmica tanto de la muestra sintetizada como de la referencia.



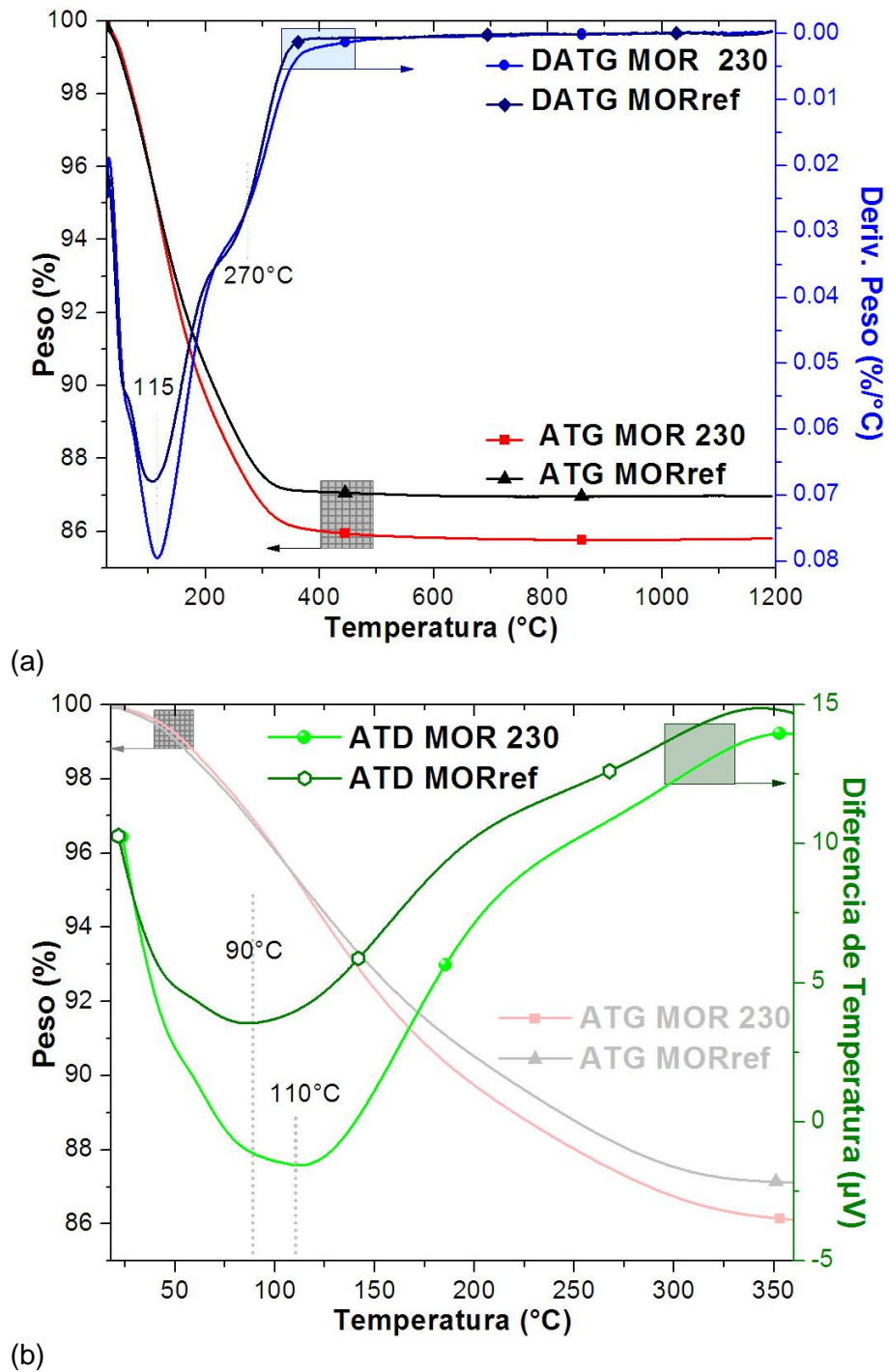


Figura 18. Análisis térmico de las muestras MOR 230 y MOR<sub>ref</sub>: (a) Análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis diferencial termogravimétrico (DATG) y (b) el análisis térmico diferencial (ATD).

### 3.2.3 Espectroscopía UV-Vis

Se complementa el estudio de las propiedades de las seis muestras descritas en el apartado anterior con el análisis por espectroscopía UV-Vis.

En la Figura 19 se presentan los resultados del estudio de espectroscopía UV-Vis donde se muestra el espectro de las absorciones de energía en función de la longitud de onda en el intervalo comprendido entre 200 y 900 nm

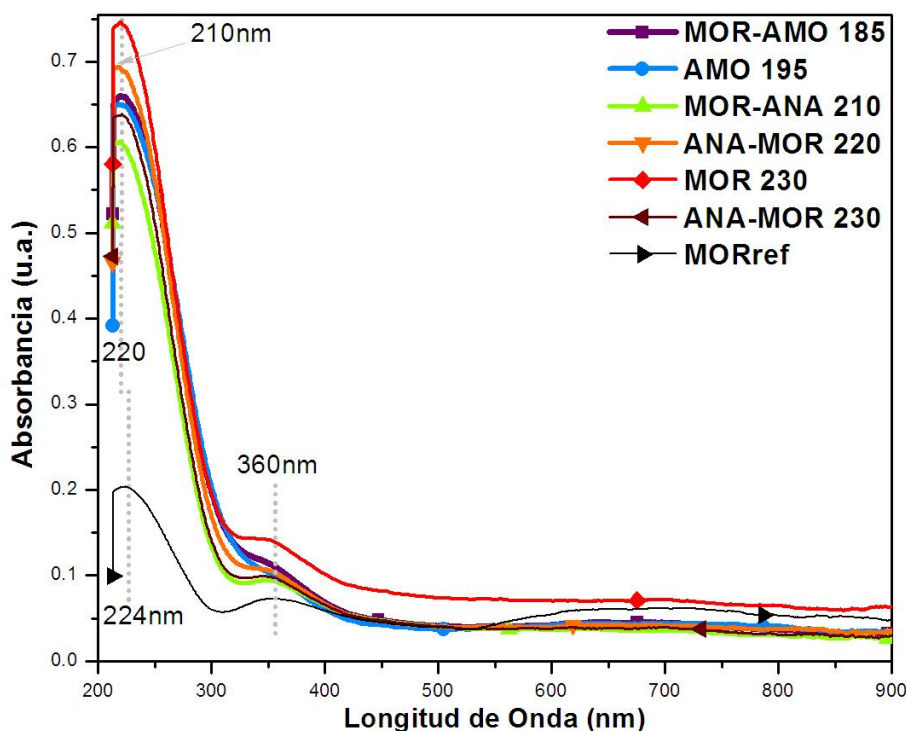


Figura 19. Resultados de la absorbancia por reflectancia difusa en función de la longitud de onda en la región UV-Vis para el conjunto de las 6 muestras representativas seleccionadas del diseño de experimentos y la muestra comparativa MOR<sub>ref</sub>.

En el intervalo UV comprendido entre 200 y 380 nm se observa que la muestra MOR-ANA 210 presenta una banda centrada en 210 nm, mientras el resto de las muestra obtenidas por calentamiento por radiación de microondas presenta la respuesta de absorción centrada en 220 nm que a diferencia de la obtenida por el método de calentamiento convencional, MOR<sub>ref</sub>, dicha respuesta



se aprecia centrada en 224 nm. También, se aprecia que esta banda de absorción es mucho más intensa en aquellas muestras obtenidas por el método de calentamiento por microondas que en la de referencia, obtenida por calentamiento convencional. En la misma Figura 19 se observa otra respuesta de absorción en 360 nm que se aprecia tanto para los polvos sintetizados en este trabajo como para la muestra de referencia, aunque, igual que en la banda anterior, la absorción a esta longitud de onda es más intensa para aquellas muestras sintetizadas por calentamiento de microondas. Ambas bandas descritas con anterioridad están correlacionadas con el estado electrónico de los aluminosilicatos sódicos, según Mohamed *et al.* (Mohamed & Katib, 2006). Por lo tanto, no hay diferencia en la respuesta debido al tipo de fase MOR, ANA y/o AMO que poseen las muestras analizadas, porque en los espectros UV-Vis tanto de las muestras obtenidas con el método de calentamiento asistido por MO, como el de la muestra de referencia presentan dichas bandas características.

En cambio, la diferencia en intensidades que se describió entre las muestras obtenidas por calentamiento de microondas y la muestra de referencia pudiera asociarse a la formación de defectos en la estructura y por tanto su incremento en la intensidad puede deberse a que el número de defectos crece debido a la influencia de las MO. Sin embargo, esta conjetura se precisará a futuro.

#### 3.2.4 Adsorción física de gases

La mayoría de las reacciones químicas ocurrida en catálisis heterogénea se efectúa en la superficie de los materiales que intervienen en ella. La actividad catalítica de estos materiales está en función de diversos parámetros, uno de ellos es la cantidad y distribución de los sitios activos que se encuentren sobre su superficie. Es por esta razón que se caracteriza la superficie, distribución y tamaño de los poros en los materiales porosos.

Los primeros resultados obtenidos por adsorción física de  $N_2$  de las muestras sintetizadas carecían de lógica de acuerdo a los resultados obtenidos en las anteriores técnicas de caracterización que nos confirman que los materiales sintetizados poseen una fase cristalina del tipo mordenita, analcima y/o ambas, que los materiales se encuentran nanoestructurados, pero que mediante éste análisis sus propiedades adsorptivas no corresponden a las descritas en la Tabla 1 de las propiedades de las zeolitas. Por ello, se realizaron pruebas para repetir estos análisis con la finalidad de emplear adecuadamente la técnica de adsorción física de  $N_2$ , pero no hubo mejoras en los resultados obtenidos.

Todo lo anterior nos llevó a la propuesta de que los materiales sintetizados pudieran estar obstruidos sobre su superficie con algún residuo propio del método de sol-gel o algún paso posterior a la reacción.

Entonces, para determinar si la causa de la nula cantidad de área superficial es debida a suciedad se seleccionó la muestra MOR 230 para lavarla intensamente con agua destilada (pH 6.5) empleando agitación. Se hizo un seguimiento riguroso del pH de lavado hasta asegurar que se estabilizara lo más cercano a un pH neutral. El potencial de hidrógeno inicial registrado fue de 10.9 y se llevó hasta 7.8 donde se mantuvo constante sin importar que se continuara el proceso de lavado.

Una vez finalizado el riguroso lavado, se hicieron nuevamente las medidas del área superficial de la muestra MOR 230 y el resultado junto con el de la muestra de referencia MOR<sub>ref</sub> se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Resultados del análisis de adsorción física de gases para la muestra MOR 230 después de lavarse y aquellos de MOR<sub>ref</sub> obtenida con autoclave.**

	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño del poro (Å)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)
MOR 230	220	18	0.10
MOR <sub>ref</sub>	325	18	0.15

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 4, se obtuvo una buena respuesta con el lavado y la agitación obteniéndose un valor para el área

superficial de  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  que, a pesar de encontrarse por debajo del valor de la referencia ( $325 \text{ m}^2/\text{g}$ ), es un valor apropiado de los materiales tipo MOR.

Por otro lado, el tamaño del poro demuestra que ambas muestras son materiales microporosos con dimensiones del poro de aproximadamente  $1.8 \text{ nm}$ .

Esta obstrucción de los poros también tiene consecuencias en la respuesta óptica espectral como se muestra en la Figura 20, donde puede observarse que además de incrementar la intensidad de la banda de  $220 \text{ nm}$ , ésta presenta un ligero corrimiento hacia unidades de longitud de onda mayores a  $223 \text{ nm}$  muy cercanas a la de la muestra de referencia.

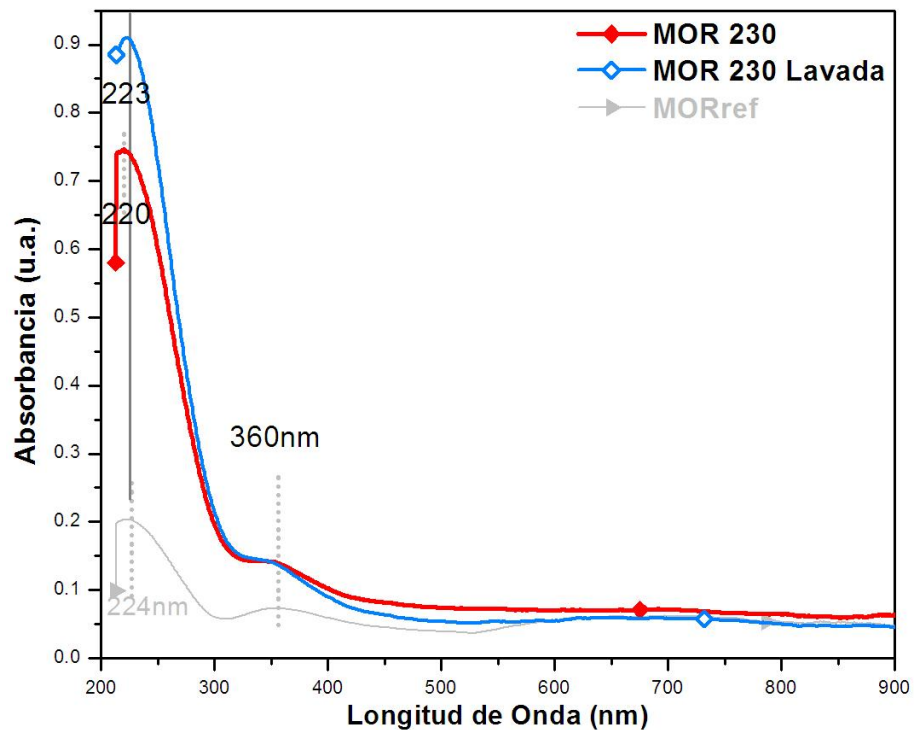


Figura 20. Comparación de los espectros UV-Vis entre la muestra MOR 230 antes y después de lavarse.

Se piensa que las obstrucciones en los canales se deben algún residuo que se precipitó, pero que no está adherido químicamente a la estructura y por lo tanto puede removerse con lavados.

Los residuos son responsables en los cambios de la respuesta óptica del material y a pesar que no se determinaron cambios sustanciales en las características estructurales determinadas con las técnicas de caracterización antes descritas es significativo que en trabajos futuro se compruebe si esta suciedad puede afectar el desempeño de los materiales obtenidos.

En el mismo sentido se sugiere el monitoreo riguroso de los procesos efectuados después de la síntesis como el lavado, filtrado y el secado que pueden convertirse en una etapa determinante en la obtención de estos materiales microporosos.

### 3.2.5 Pruebas de repetibilidad

Se realizaron tres pruebas de repetibilidad para verificar tanto el procedimiento como la optimización del método de síntesis como testimonio de la calidad en las propiedades fisicoquímicas de las muestras sintetizadas por este novedoso método de calentamiento.

En estas tres pruebas se propuso obtener las características de la muestra MOR 230 y por lo tanto las muestras se nombran MOR 230a, MOR 230b y MOR 230c y se sintetizaron en una reacción de 6 horas a 230 °C.

Los resultados de cristalinidad de éstas tres muestras de repetibilidad se muestran en la Figura 21. Se puede apreciar que las muestras MOR 230a, b y c no contienen el fondo amorfo que se aprecia en la muestra MOR 230. Entre los espectros de difracción de las muestras MOR 230a, b y c, no hay diferencias apreciables.

La estimación del tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer para estas tres muestras queda fuera de los límites válidos de dicha aproximación con valores por encima de los 430 nm, tal como se vio en las muestras MOR 230 y MOR-AMO 185 en las que únicamente hay presencia de fase mordenita.

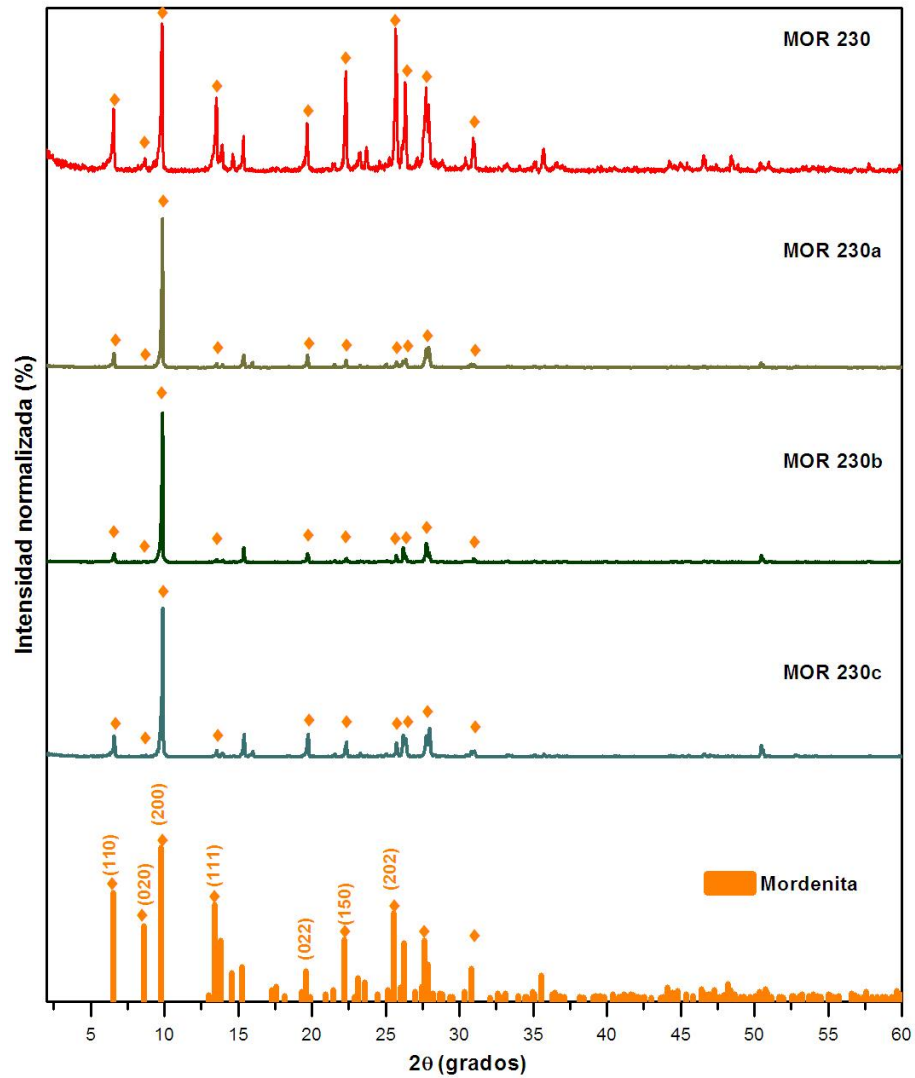


Figura 21. Difractogramas obtenidos por DRX de la muestra MOR 230 y las muestras de repetibilidad MOR 230a, MOR 230b y MOR 230c que se identifican con la ficha cristalográfica de la ICSD de la mordenita.

Tabla 5. Resumen de los resultados obtenidos por las técnicas DRX, EED y Adsorción física de gases para las muestras de repetibilidad.

Muestra	Parámetros de red			Relación Si/Al	Adsorción física de gases		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño del poro (Å)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)
MOR 230a	18.0210	20.6170	7.5869	7.1	262	17	0.11
MOR 230b	18.0210	20.6162	7.5687	-	225	17	0.10
MOR 230c	18.0381	20.5796	7.5707	6.8	-	-	-

Por otro lado, en la Tabla 5 se resumen los resultados de los parámetros de red para las tres muestras de repetibilidad, también de los resultados obtenidos por las técnicas EED y adsorción física de gases de dos de estas mismas muestras.

Los valores de los parámetros de red que se muestran en la Tabla 5 además de estar en correspondencia con los reportados en la literatura para la fase mordenita (ver Anexo 2), también son similares a los valores calculados para las muestras obtenidas del diseño experimental; y los resultados de los valores de la relación Si/Al también están en el intervalo entre 7.2 y 8.8 determinado para aquellas muestras obtenidas con anterioridad y que presentaron únicamente la fase mordenita o una proporción cristalina mayormente mordenita.

Por otro lado, se realizó el análisis de adsorción física de  $N_2$  para dos de estas últimas muestras, cuyos resultados mostraron repetibilidad. La cantidad de área superficial encontrada para la muestra MOR 230a es de  $262 \text{ m}^2/\text{g}$  y para la muestra MOR 230b con el valor de  $225 \text{ m}^2/\text{g}$ , resultados que como se mencionó muestran repetibilidad con la cantidad de área superficial determinada para la muestra MOR 230. Esta técnica de adsorción física de gases también demostró que el tamaño de los poros de  $17 \text{ \AA}$  de las muestras MOR 230a y b es una unidad menor a la determinada en la muestra MOR 230 y que los valores de  $0.11$  y  $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$  del volumen del poro de las muestras de repetibilidad son iguales al valor del volumen del poro de la muestra MOR 230.

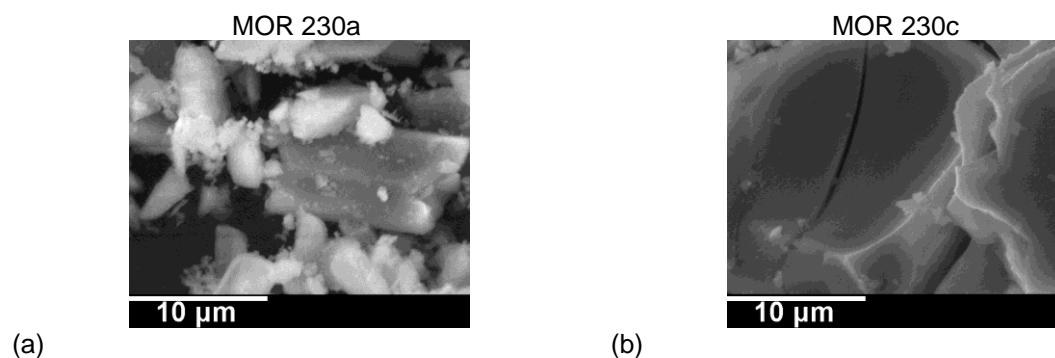


Figura 22. Micrografías de la morfología obtenida por SEM de las muestras: (a) MOR 230a y (b) MOR 230c.

Se demuestra en la Figura 22 que la morfología de la muestra MOR 230a y c es similar a la obtenida en las muestras del diseño experimental. En la micrografía de la muestra MOR 230a (Figura 22(a)) se aprecian partículas de forma definida de hasta 12  $\mu\text{m}$ , mientras que en la muestra MOR 230c (Figura 22(b)) se aprecian partículas de tamaño superior a los 12  $\mu\text{m}$ .

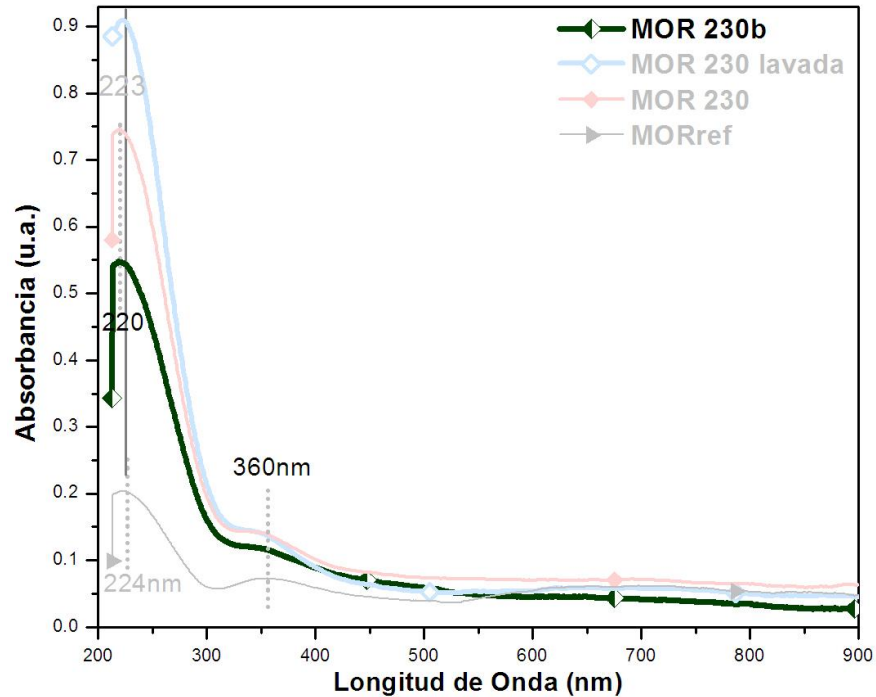


Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis en modo de reflectancia difusa de la muestra MOR 230b.

Por último y en representación de las tres muestras del estudio de repetibilidad, se seleccionó la muestra MOR 230b para determinar su respuesta óptica mediante la espectroscopía UV-Vis la cual se muestra en la Figura 23. Se observa que esta muestra tiene la banda de absorción en la misma longitud de onda de 220 nm que la muestra MOR 230, pero que además esta respuesta tiene menor intensidad que la muestra MOR 230 lavada. Un hecho que resulta contradictorio a lo esperado puesto que esta muestra de repetibilidad MOR 230b fue lavada de la misma manera que se realizó con la MOR 230 lavada. Sin embargo este es un hecho que debe estudiarse con mayor detenimiento en el futuro.

---

## Conclusiones

---

En el trabajo de investigación se concluye de manera general que la síntesis asistida por el calentamiento de microondas es una excelente ruta en la obtención de materiales porosos nanoestructurados, en particular zeolíticos, debido a que éstos se obtienen con propiedades fisicoquímicas, ópticas y estructurales muy similares a los obtenidos por métodos convencionales pero con la gran ventaja de que la síntesis ocurre con mayor rapidez y eficiencia que se traduce además en un ahorro considerable de energía.

Las conclusiones particulares son que:

- La estandarización de un solo tipo de gel posibilita la obtención de diferentes tipos de materiales con el control de los parámetros de temperatura y tiempo de síntesis. En particular, en este trabajo, a partir de un mismo sol de sílice se obtuvieron tres compuestos diferentes: dos tipos de zeolita tipo mordenita y analcima en fase mayoritaria y otro totalmente nanoestructurado compuesto de nanocristales de tales zeolitas embebidas en una matriz amorfa.
- La radiación de microondas reduce el tiempo de síntesis de este tipo de materiales cristalinos comparada con la síntesis por calentamiento convencional, en nuestra experiencia, de 48 horas mínimo de duración a únicamente 6 horas de reacción.
- A partir del análisis por DRX se pudo construir un diagrama de fases en función de la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción.
- El diagrama de fases es una guía en la obtención de los materiales obtenidos en este trabajo. Representa una herramienta para reproducir dichos resultados



y se propone como antecedente en el empleo de la radiación de microondas para obtener materiales microporosos tipo MOR y ANA.

- Con el uso de la microscopía electrónica de transmisión se pudo determinar que los materiales son nanoestructurados, especialmente las muestras que exhiben patrones de difracción típicos de materiales amorfos, donde la nanoestructura de las zeolitas fueron observadas embebidas en una fase amorfa.

---

## Recomendaciones

---

Se sugiere continuar las síntesis de modo que complete el diagrama de fases de la Tabla 2 del diseño experimental propuesto.

Completar el estudio de la naturaleza de la banda de 210 nm presentada en espectroscopía UV-Vis y el efecto que tienen las microondas en ésta.

Determinar el efecto de las microondas en la relación Si/Al de las muestras obtenidas con la fase analcima.

Se recomienda realizar un estudio riguroso del efecto del lavado en los materiales sintetizados tanto en sus propiedades adsorptivas por espectroscopía UV-Vis como en el resto de sus propiedades fisicoquímicas por las otras técnicas de caracterización.

A partir de los resultados obtenidos, continuar con la síntesis de los materiales zeolíticos obtenidos con la presencia de metales de transición como compensadores de carga en sustitución al  $\text{Na}^+$  que permita la síntesis de materiales fotoactivos para su aplicación en la catálisis, el tratamiento de agua, la producción de hidrógeno, entre otras aplicaciones.

---

## Referencias bibliográficas

---

- Akpan, U. G., Hameed, B. H. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO(2) photocatalysts. *Applied Catalysis a-General*, 375(1), 1-11. doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.023
- Anton Paar, G. (2006). Reference Manual Synthos 3000 Microwave Synthesis. Graz, Austria: Anton Paar GmbH. pp 20, 30 y 266.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B. (1996). Database of Zeolite Structures. Obtenido de <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Bajpai, P. K. (1986). Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, 6(1). doi: 10.1016/0144-2449(86)90002-3
- Bañares, M. A. (2012). Raman Spectroscopy. En: B. M. Weckhuysen (Ed.), *In-situ spectroscopy of catalysts*. Stevenson Ranch, Ca., E.U.: American Scientific.
- Bekkum, H. V. (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. New York, NY. Elsevier. 2a ed.
- Bosch Giral, P., Schifter, I. (1997). *La zeolita: Una piedra que hierve*. México, D.F.: FCE.
- Cao, Y., Wei, H.-j., & Xia, Z.-n. (2009). Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(Complemento 3), s656-s664. doi: 10.1016/s1003-6326(10)60127-6
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X Ray Diffraction*. Reading, Ma. Addison-Wesley.
- Iacomí, F. (2003). Formation of semiconductor clusters in zeolites. *Surface Science*, 532, 816-821. doi: 10.1016/s0039-6028(03)00446-1
- Jaime Acuña, O. E. (2010). *Obtención y caracterización de nanopartículas semiconductoras y/o catiónicas en zeolitas sintéticas tipo MOR para aplicaciones fotocatalíticas*. (Tesis de Maestría en Ciencias), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada,

Baja California, México. Obtenido de  
<http://biblioteca.cicese.mx/catalogo/tesis/ficha.php?id=18549>

- Jung, W. Y., Lee, G. D., Park, S. S., Lim, K. T., & Hong, S.-S. (2011). Photocatalytic decomposition of methylene blue over yttrium ion doped Ti-SBA-15 catalysts. *Catalysis Today*, 164(1), 395-398. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.047
- Klein, C., Hurlbut, C. S. (1997). *Manual de mineralogía*. Barcelona. Reverté.
- Li, Y. S., Yang, W. S. (2008). Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 316(1-2), 3-17. doi: 10.1016/j.memsci.2007.08.054
- Masters, A. F., Maschmeyer, T. (2011). Zeolites - From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 423-438. doi: 10.1016/j.micromeso.2010.12.026
- Matos, J., García, A., & Park, S.-E. (2011). Ti-containing mesoporous silica for methylene blue photodegradation. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 359-366. doi: 10.1016/j.apcata.2010.12.020
- Metelleva, Y. V., Roessner, F., & Novikov, G. F. (2008). Synthesis and optical properties of zeolite-semiconductor composites - New photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 196(2-3), 154-158. doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.07.028
- Mignoni, M. L., Petkowicz, D. I., Machado, N. R. C. F., & Pergher, S. B. C. (2008). Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Applied Clay Science*, 41(1-2). doi: 10.1016/j.clay.2007.09.010
- Mohamed, M. M., Katib, S. M. A. (2006). Ce-containing Mordenites: Synthesis, structure and reactivity towards NO and CO gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1-3). doi: 10.1016/j.micromeso.2006.02.006
- Morsli, A., Driole, M. F., Cacciaguerra, T., Arletti, R., Chiche, B., Hamidi, F., Di Renzo, F. (2007). Microporosity of the amorphous aluminosilicate precursors of zeolites: The case of the gels of synthesis of mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104(1-3). doi: 10.1016/j.micromeso.2007.02.020
- Mozgawa, W. (2001). The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 596. doi: 10.1016/s0022-2860(01)00741-4

- Olguín Gutiérrez, M. T. (1998). Zeolitas. Características y propiedades. Obtenido de [http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf)
- Park, S. E., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Kim, D. S., Jhung, S. H., & Hwang, J. S. (2004). Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(2), 91-110. doi: 10.1023/B:CATS.0000026990.25778.a8
- Park, S. H., Chung, C. B., & Seo, G. (2012). Preparation of small analcime particles with narrow size distributions from acid-treated larger analcime particles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 155. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.01.031
- Raymond, O., Villavicencio, H., Petranovskii, V., & Siqueiros, J. M. (2003). Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 360(1-2), 202-206. doi: 10.1016/s0921-5093(03)00463-5
- Remya, N., Lin, J. G. (2011). Current status of microwave application in wastewater treatment-A review. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 797-813. doi: 10.1016/j.cej.2010.11.100
- Rubio Pere  
(Tesis de maestría en ciencias), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California, México. Obtenido de <http://biblioteca.cicese.mx/catalogo/tesis/ficha.php?id=18919>
- Sathupunya, M., Gulari, E., & Wongkasemjit, S. (2002). ANA and GIS zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel process and microwave technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13), 2305-2314. doi: Pii s0955-2219(02)00042-010.1016/s0955-2219(02)00042-0
- Scopus. (microwave AND synthesis AND zeolite). Consultado el 12 de septiembre del 2012, desde Elsevier Publishing Co. <http://www.scopus.com/results/results.url?sort=plf-f&src=s&st1=microwave++AND+synthesis+AND+zeolite&sid=3gAvT041CQ6UwsOlph7zjRg%3a160&sot=q&sdt=b&sl=56&s=TITLE-ABS-KEY-AUTH%28microwave++AND+synthesis+AND+zeolite%29&origin=resultslst&txGid=3gAvT041CQ6UwsOlph7zjRg%3a16>

- Serpone, N., Emeline, A. V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4(3), 91-131. doi: 10.1155/s1110662x02000144
- Sharma, P., Rajaram, P., & Tomar, R. (2008). Synthesis and morphological studies of nanocrystalline MOR type zeolite material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(2). doi: 10.1016/j.jcis.2008.05.058
- Shi, Y., Wang, S., & Ma, X. (2011). Microwave preparation of Ti-containing mesoporous materials. Application as catalysts for transesterification. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 744-750. doi: 10.1016/j.cej.2010.11.081
- Smith, E., Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Hoboken, NJ. John Wiley & Sons.
- Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Yngvesson, K. S. (2006). Microwave synthesis of nanoporous materials. *Chemphyschem*, 7(2), 296-319. doi: 10.1002/cphc.200500449
- Vicente Ferrer, R. (2010). *Eliminación de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub> mediante materiales zeolíticos preparados a partir de cenizas volantes*. (Tesis de Licenciatura), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España. Obtenido de <http://zaguan.unizar.es/TAZ/EUITIZ/2010/5519/TAZ-PFC-2010-452.pdf>
- Villavicencio García, H. (2004). *Obtención y caracterización de sulfuros semiconductores en nanoreactores zeolíticos*. (Resumen de Tesis de Doctorado), Universidad de la Habana, Ciudad de la Habana, Cuba.
- Web of Knowledge. (microwave AND synthesis AND zeolite). Consultado el 12 de septiembre del 2012, desde Thomson Reuters [http://apps.webofknowledge.com/summary.do?SID=1Fk3h6pflcnLI6b8EjE&product=WOS&qid=1&search\\_mode=GeneralSearch](http://apps.webofknowledge.com/summary.do?SID=1Fk3h6pflcnLI6b8EjE&product=WOS&qid=1&search_mode=GeneralSearch)
- Zamaraev, K. I. (1996). Photocatalysis: State of the art and perspectives. *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary, Pts a and B*, 101, 35-50.

---

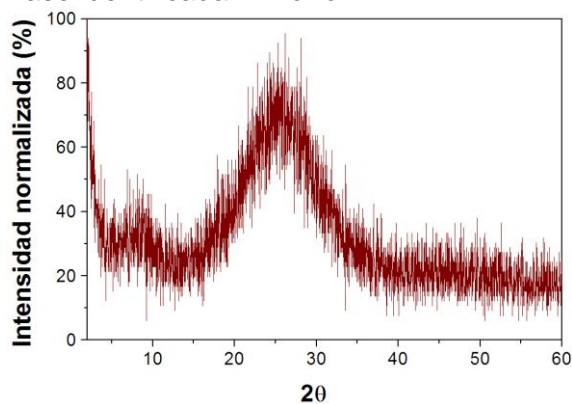
## Anexos

---

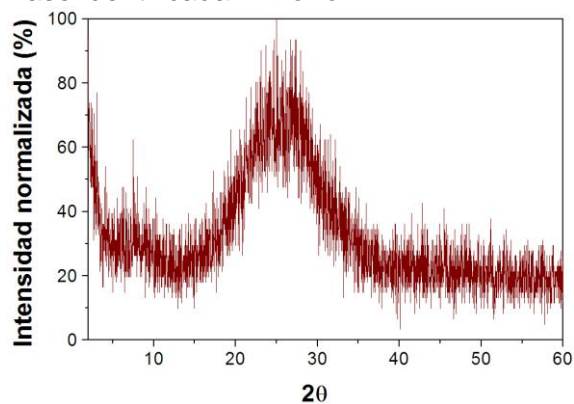
### Anexo 1

Patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas por calentamiento de radiación de MO que se mostraron en la Figura 10 y de las muestras de repetibilidad en la Figura 21.

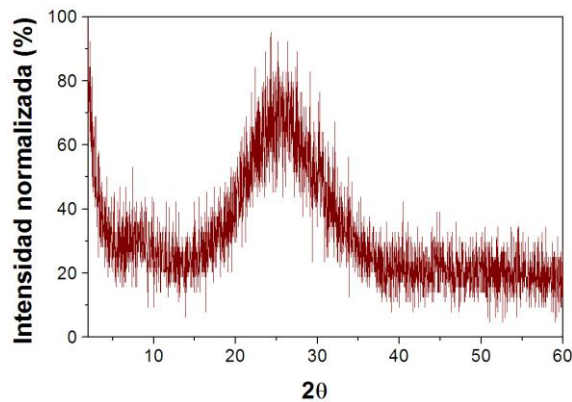
1.125: Síntesis de 1 h a 125 °C.  
Fase identificada: Amorfo



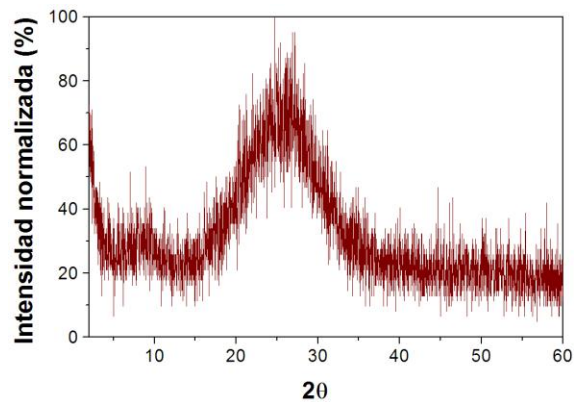
1.135: Síntesis de 1 h a 135 °C.  
Fase identificada: Amorfo



1.145: Síntesis de 1 h a 145 °C.  
Fase identificada: Amorfo

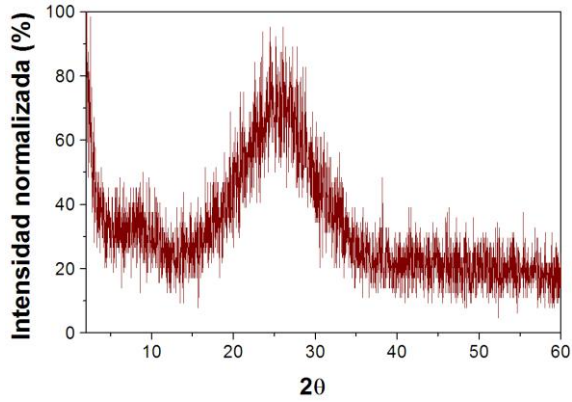


1.155: Síntesis de 1 h a 155 °C.  
Fase identificada: Amorfo



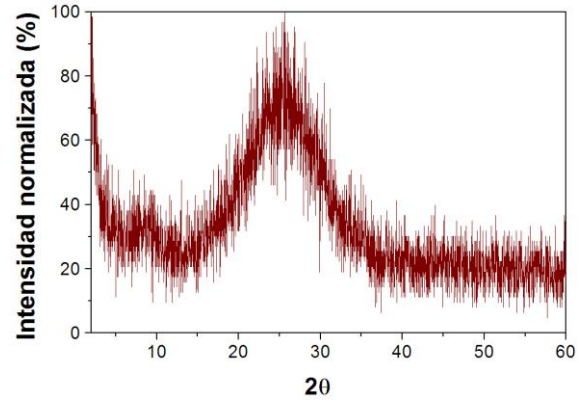
1.165: Síntesis de 1 h a 165 °C.

Fase identificada: Amorfo



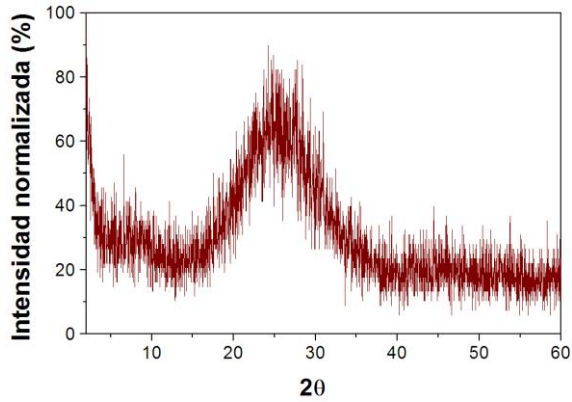
1.175: Síntesis de 1 h a 175 °C.

Fase identificada: Amorfo



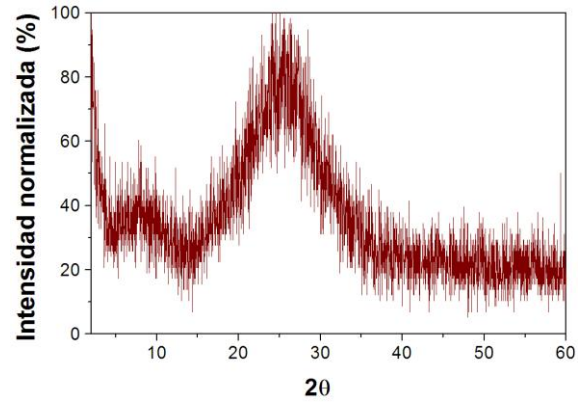
1.185: Síntesis de 1 h a 185 °C.

Fase identificada: Amorfo



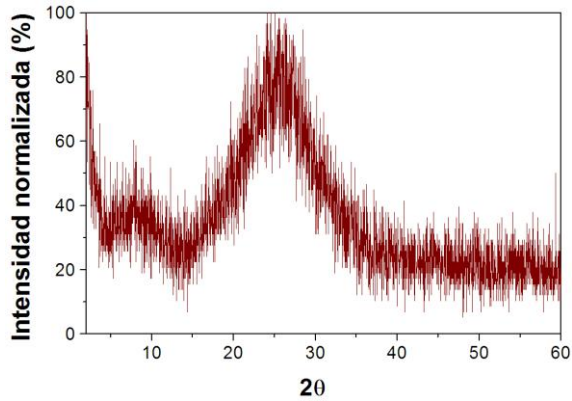
1.195: Síntesis de 1 h a 195 °C.

Fase identificada: Amorfo



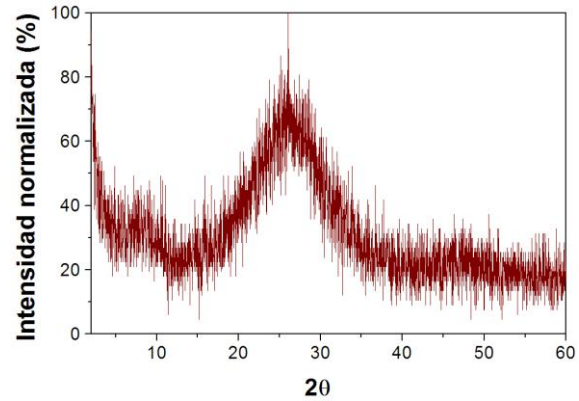
1.220: Síntesis de 1 h a 220 °C.

Fase identificada: Amorfo



1.230: Síntesis de 1 h a 230 °C.

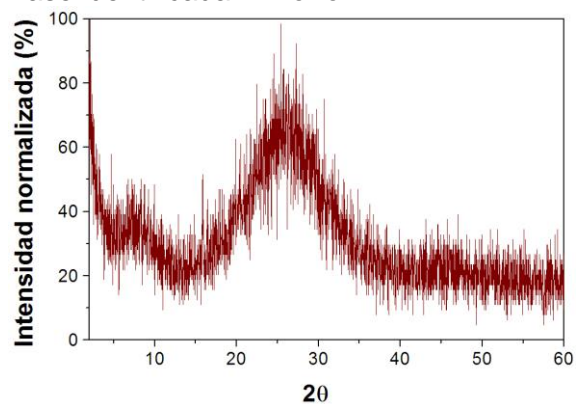
Fase identificada: Amorfo





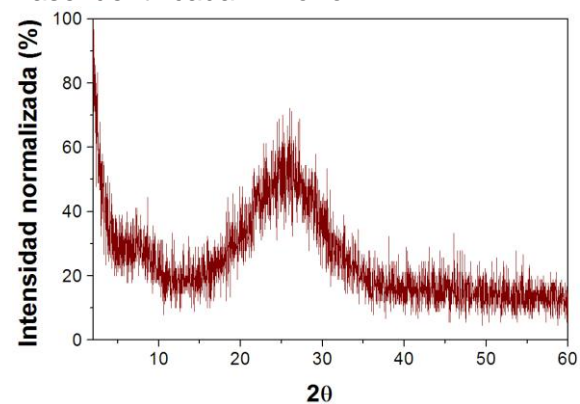
1.240: Síntesis de 1 h a 240 °C.

Fase identificada: Amorfo



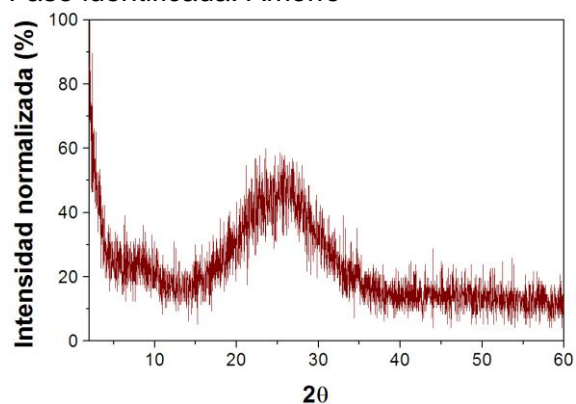
2.125: Síntesis de 2 h a 125 °C.

Fase identificada: Amorfo



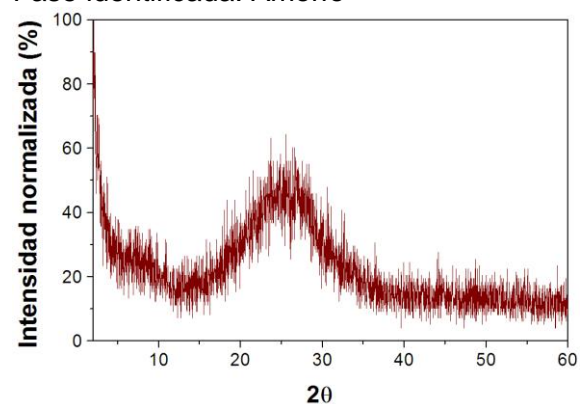
2.135: Síntesis de 2 h a 135 °C.

Fase identificada: Amorfo



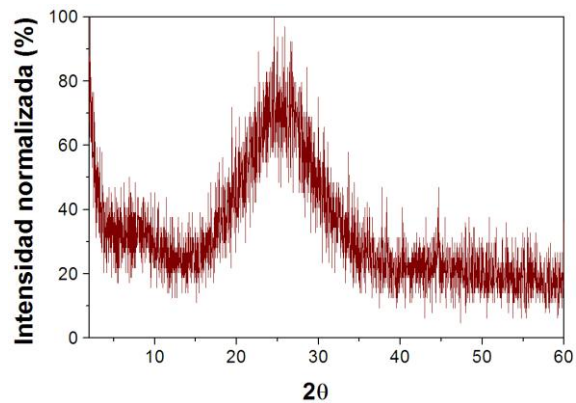
2.145: Síntesis de 2 h a 145 °C.

Fase identificada: Amorfo



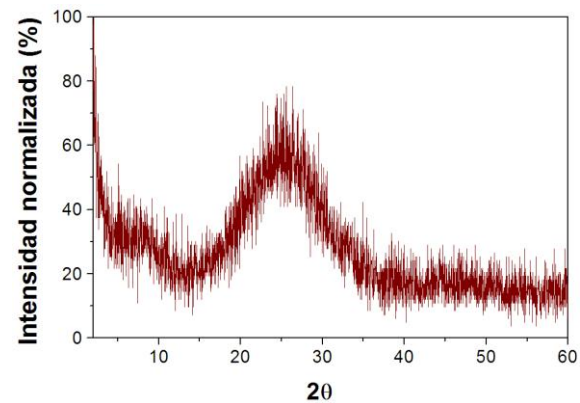
2.155: Síntesis de 2 h a 155 °C.

Fase identificada: Amorfo



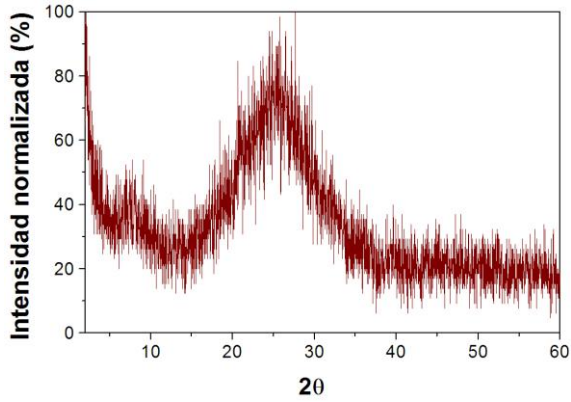
2.165: Síntesis de 2 h a 165 °C.

Fase identificada: Amorfo



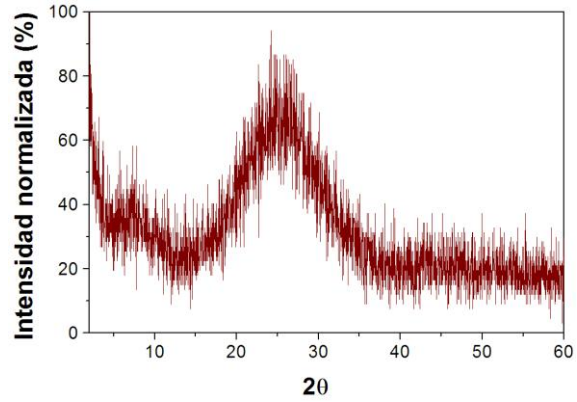
2.175: Síntesis de 2 h a 175 °C.

Fase identificada: Amorfo



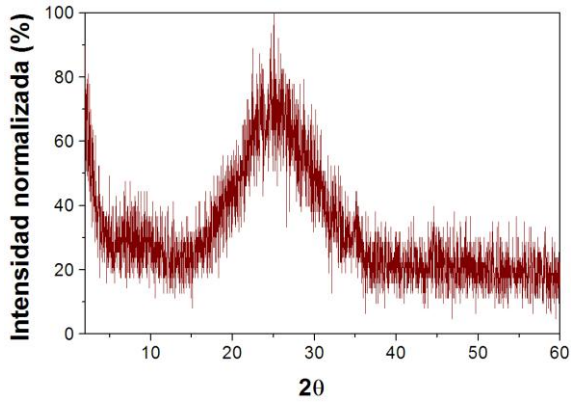
2.185: Síntesis de 2 h a 185 °C.

Fase identificada: Amorfo



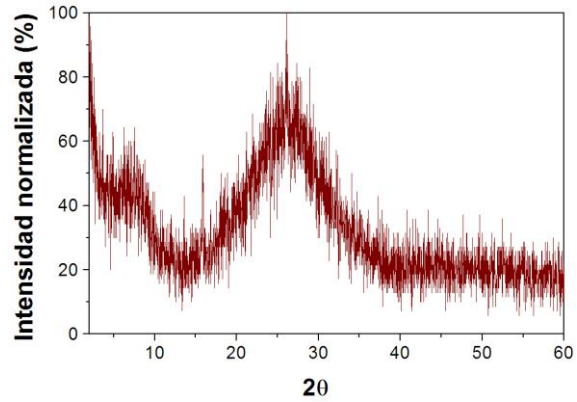
2.195: Síntesis de 2 h a 195 °C.

Fase identificada: Amorfo



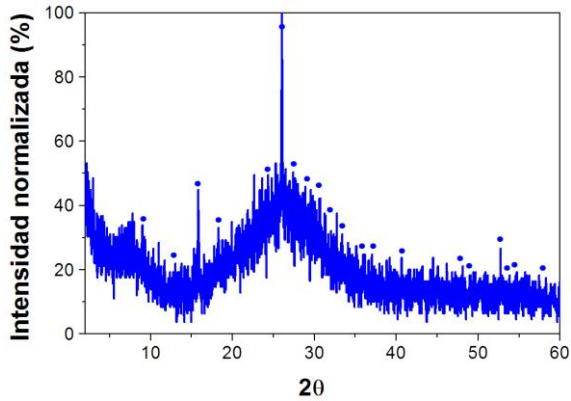
2.220: Síntesis de 2 h a 220 °C.

Fase identificada: Amorfo



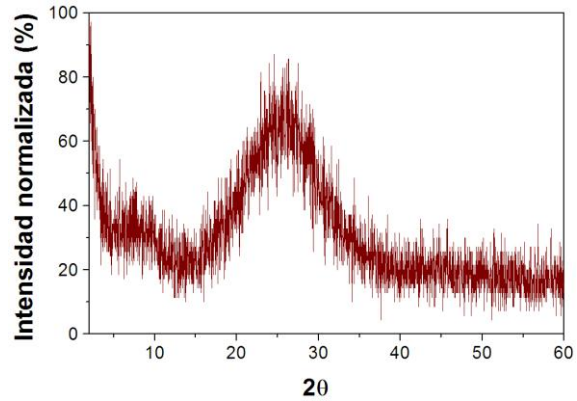
2.225: Síntesis de 2 h a 225 °C.

Fase identificada: Analcima y amorfo

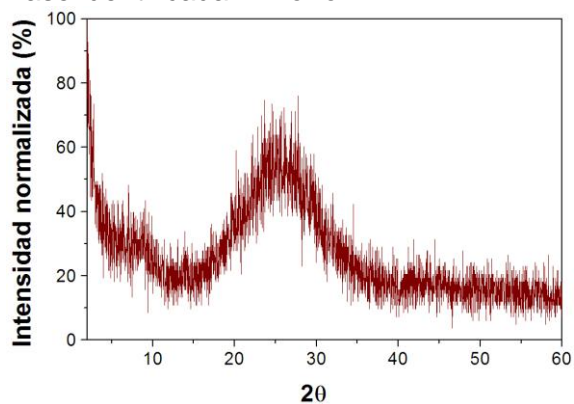


4.125: Síntesis de 4 h a 125 °C.

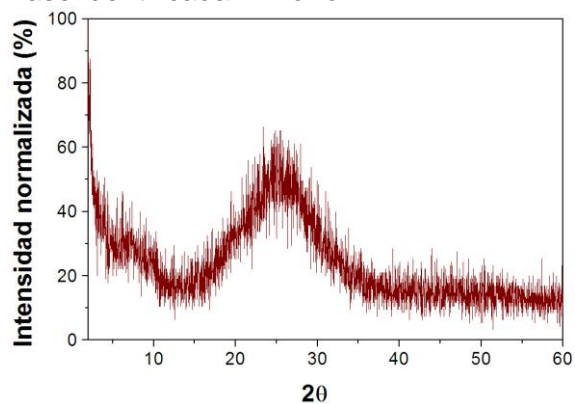
Fase identificada: Amorfo



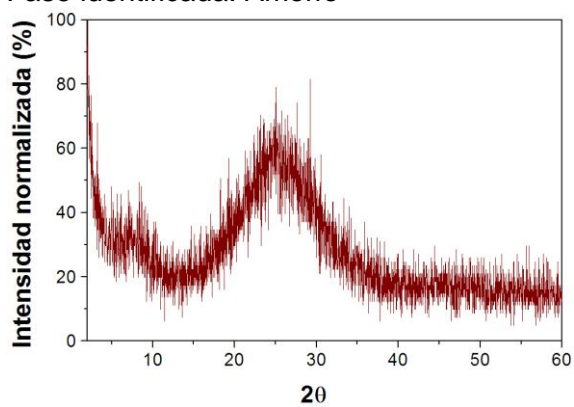
4.135: Síntesis de 4 h a 135 °C.  
Fase identificada: Amorfo



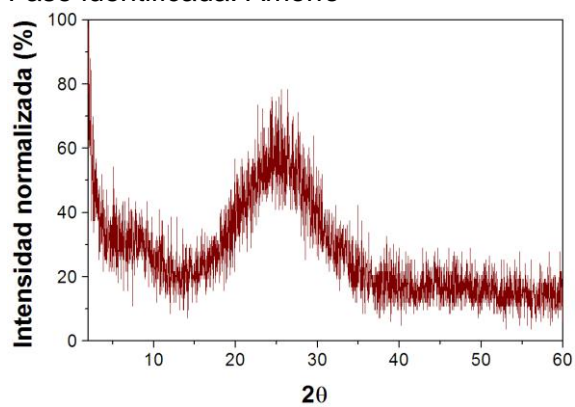
4.145: Síntesis de 4 h a 145 °C.  
Fase identificada: Amorfo



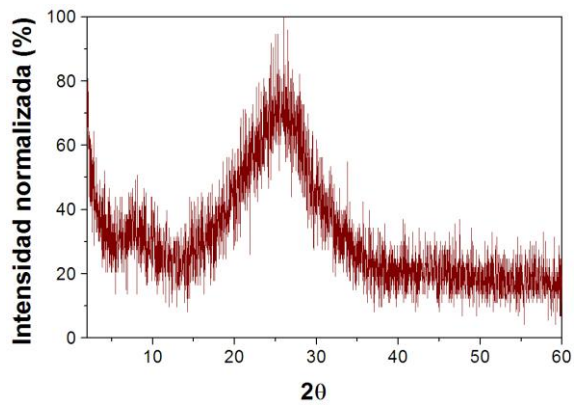
4.155: Síntesis de 4 h a 155 °C.  
Fase identificada: Amorfo



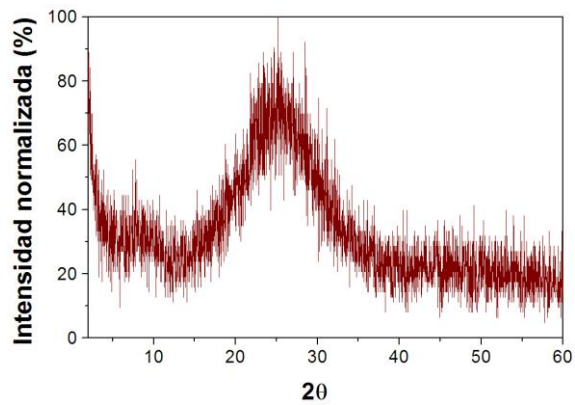
4.165: Síntesis de 4 h a 165 °C.  
Fase identificada: Amorfo



4.175: Síntesis de 4 h a 175 °C.  
Fase identificada: Amorfo

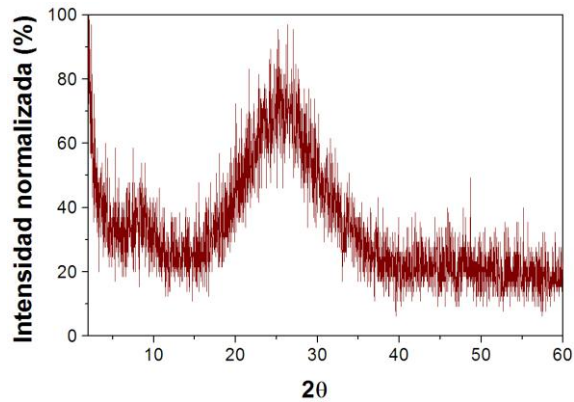


4.185: Síntesis de 4 h a 185 °C.  
Fase identificada: Amorfo



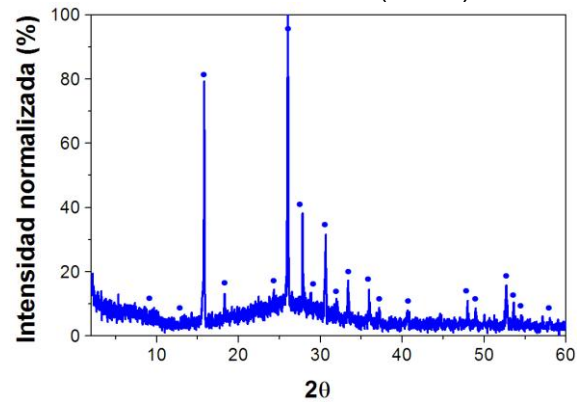
4.195: Síntesis de 4 h a 195 °C.

Fase identificada: Amorfo



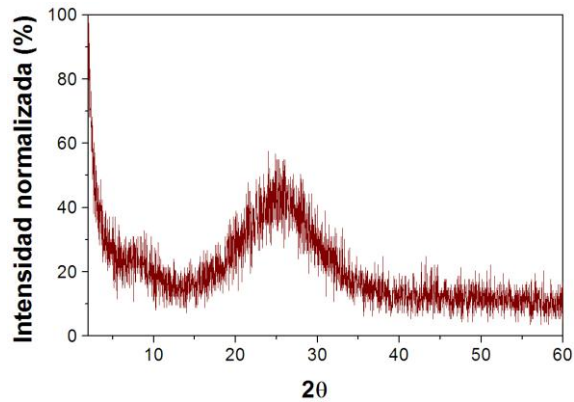
4.225: Síntesis de 4 h a 225 °C.

Fase identificada: Analcima (100%)



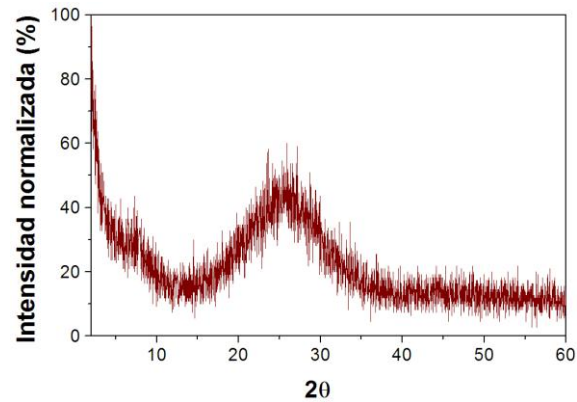
125: Síntesis de 6 h a 125 °C.

Fase identificada: Amorfo



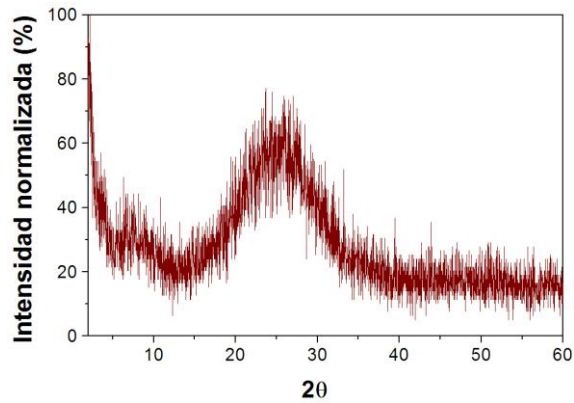
135: Síntesis de 6 h a 135 °C.

Fase identificada: Amorfo



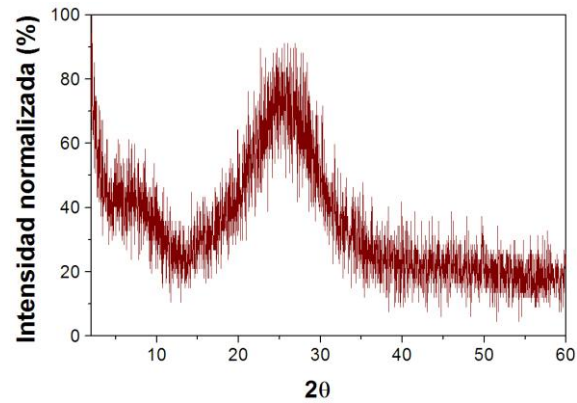
145: Síntesis de 6 h a 145 °C.

Fase identificada: Amorfo

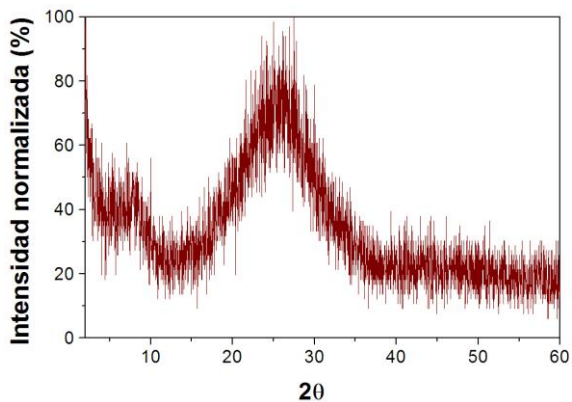


155: Síntesis de 6 h a 155 °C.

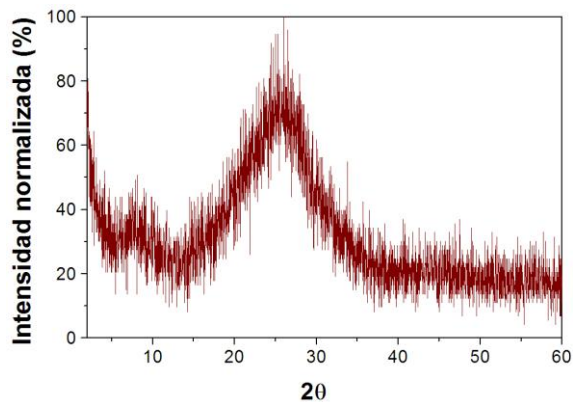
Fase identificada: Amorfo



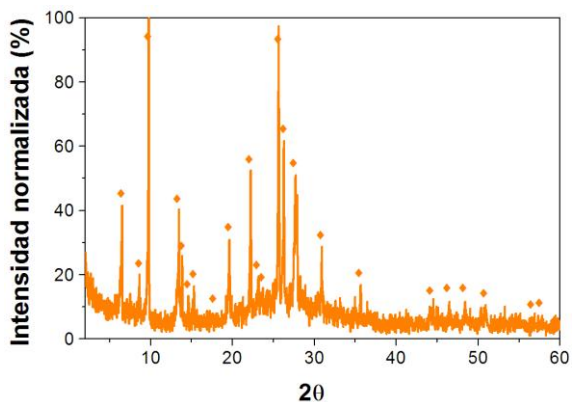
165: Síntesis de 6 h a 165 °C.  
Fase identificada: Amorfo



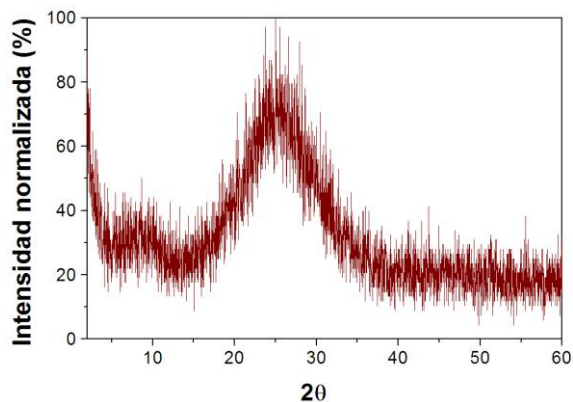
175a: Síntesis de 6 h a 175 °C.  
Fase identificada: Amorfo



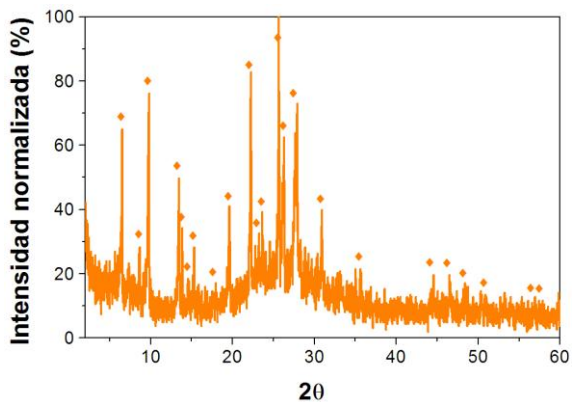
175b: Síntesis de 6 h a 175 °C.  
Fase identificada: Mordenita (100%) y amorfo



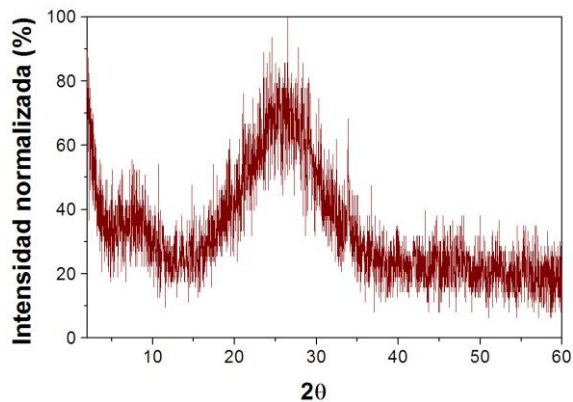
185a: Síntesis de 6 h a 185 °C.  
Fase identificada: Amorfo



185b: Síntesis de 6 h a 185 °C.  
Fase identificada: Mordenita (100%) y amorfo

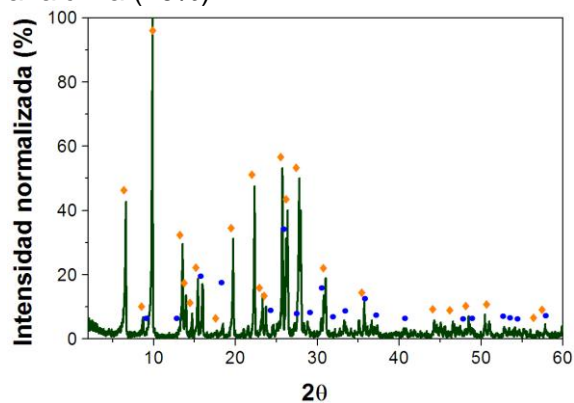


195: Síntesis de 6 h a 195 °C.  
Fase identificada: Amorfo

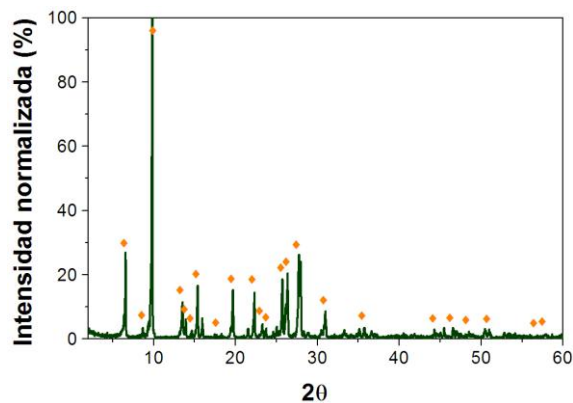




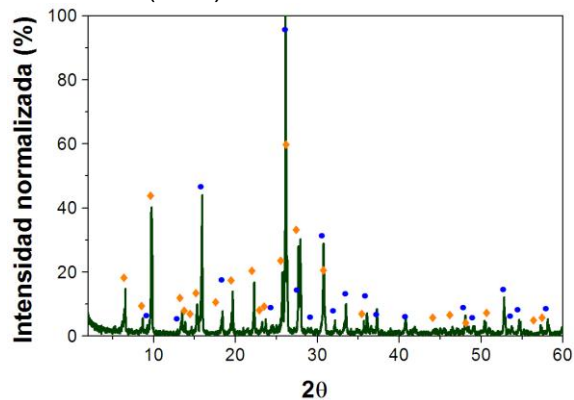
210: Síntesis de 6 h a 210 °C.  
Fase identificada: Mordenita (90%) y analcima (10%)



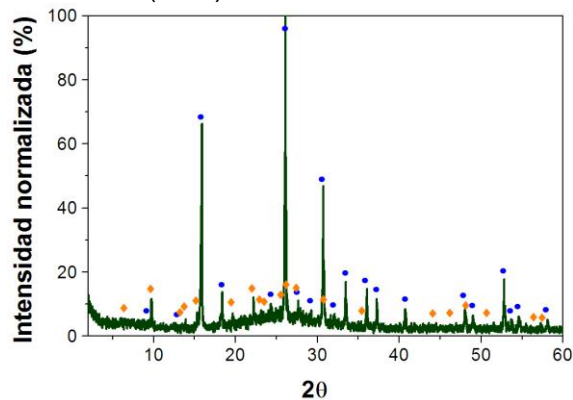
215: Síntesis de 6 h a 215 °C.  
Fase identificada: Mordenita (100%)



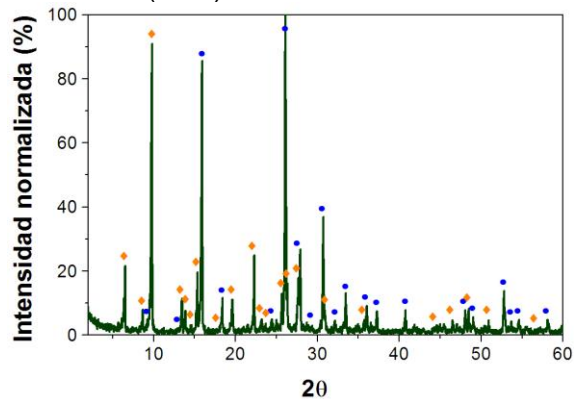
220a: Síntesis de 6 h a 220 °C.  
Fase identificada: Analcima (55%) y mordenita (45%)



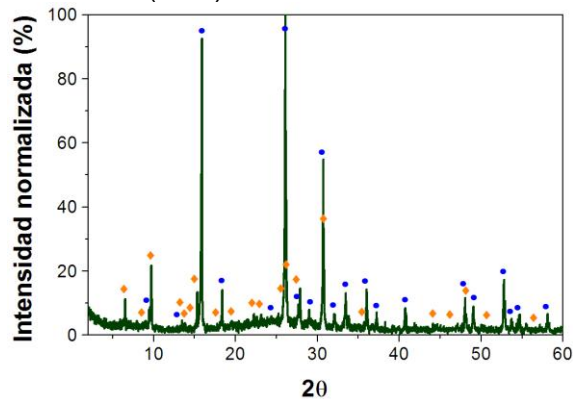
220b: Síntesis de 6 h a 220 °C.  
Fase identificada: Analcima (90%) y mordenita (10%)



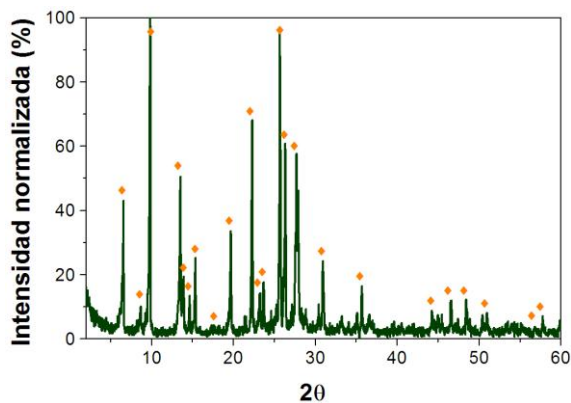
225: Síntesis de 6 h a 225 °C.  
Fase identificada: Analcima (55%) y mordenita (45%)



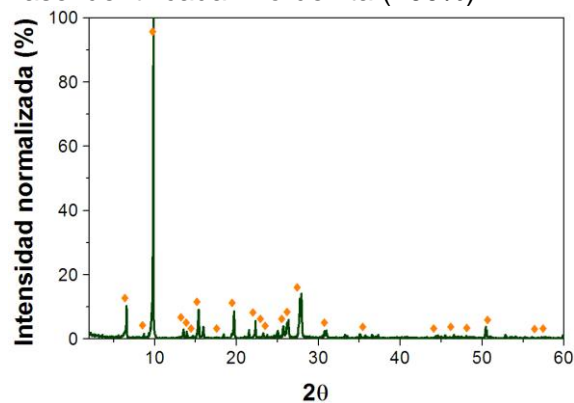
230a: Síntesis de 6 h a 230 °C.  
Fase identificada: Analcima (85%) y mordenita (15%)



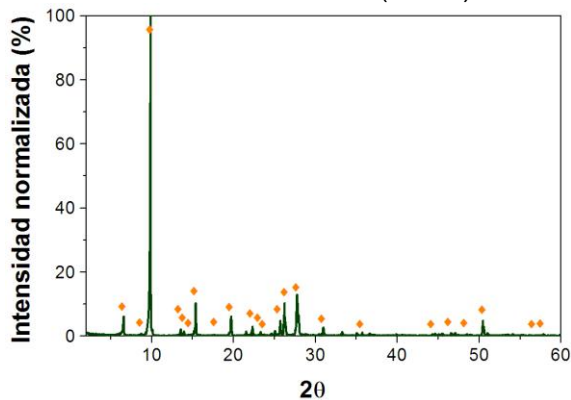
230b: Síntesis de 6 h a 230 °C.  
Fase identificada: Mordenita (100%)



MOR 230a: Muestra de repetibilidad en una  
síntesis de 6h a 230° C.  
Fase identificada: Mordenita (100%)



MOR 230b: Muestra de repetibilidad en una  
síntesis de 6h a 230° C.  
Fase identificada: Mordenita (100%)



MOR 230c: Muestra de repetibilidad en una  
síntesis de 6h a 230° C.  
Fase identificada: Mordenita (100%)

