

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Doctorado en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Modificación de zeolita Y con hierro aplicando métodos  
sonoquímicos: propiedades físico-químicas y catalíticas**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**Víctor Alfredo Reyes Villegas**

Ensenada, Baja California, México  
2025

Tesis defendida por  
**Víctor Alfredo Reyes Villegas**

y aprobada por el siguiente Comité

**Dr. Vitalii Petranovskii**

Co-Director de tesis

**Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinosa**

Co-Director de tesis

**Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola**

**Dr. Anatoly Khomenko**

**Dr. Sergio Pérez Sicaños**

**Dra. Perla Jazmín Sánchez López**

**Dr. Oscar Raymond Herrera**



**Dra. Catalina López Bastidas**

Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

**Dra. Ana Denise Re Araujo**

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Víctor Alfredo Reyes Villegas** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

### **Modificación de zeolita Y con hierro aplicando métodos sonoquímicos: propiedades físico-químicas y catalíticas**

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii  
**Co-Director de tesis**

Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinosa  
**Co-Director de tesis**

En la industria de refinación, la faujasita (FAU) tipo Y desempeña un papel irremplazable, siendo ampliamente utilizada para convertir el petróleo crudo en productos de valor, como la gasolina. Sin embargo, la creciente demanda de combustibles y productos químicos ha generado un interés en las aplicaciones alternativas de FAU, más allá de la producción de productos químicos de valor agregado a partir de derivados del petróleo. Estas aplicaciones alternativas se mejoran con la incorporación de hierro (Fe) en la estructura de la zeolita. Las zeolitas Y modificadas con Fe catalizan una amplia gama de reacciones bajo condiciones sutiles, lo que las hace adecuadas para procesos de biorrefinería y biomimética. Este trabajo explora el potencial del material zeolita Fe-Y, preparada mediante un método de intercambio iónico asistido por ultrasonido, evaluando su uso para la conversión de biomasa (hidrólisis de lactosa) y reacciones miméticas enzimáticas (oxidación de benceno a fenol). La modificación de la zeolita Y con Fe se llevó a cabo bajo irradiación ultrasónica en una solución amortiguadora a pH de 5 y 9, bajo diferentes estados de oxidación de iones de Fe (II y III), permitiendo la introducción controlada de especies de Fe (iones, hidróxidos y óxidos). A partir de las técnicas de caracterización, se reveló que la estructura zeolítica se conserva con ligeros ajustes en la relación Si/Al y la estructura porosa. Las especies de Fe introducidas, particularmente  $\alpha$ -Fe (II), fueron identificadas como factores clave para mejorar el desempeño catalítico de las zeolitas modificadas. Estas zeolitas Y modificadas con Fe fueron evaluadas para catalizar la hidrólisis de lactosa. Las condiciones de reacción se optimizaron utilizando una metodología de respuesta de superficie (RSM), revelando que temperaturas más altas ( $>100$  °C) y concentraciones elevadas de lactosa favorecen la reacción de hidrólisis. El estudio también indicó que las especies de Fe, incluyendo  $\alpha$ -Fe (II) y óxidos de hierro, impactan significativamente en la eficiencia de la reacción y la selectividad. Estos hallazgos destacan la versatilidad de la zeolita Y modificada con Fe para procesos catalíticos de conversión de biomasa. Así mismo, se exploraron las propiedades miméticas enzimáticas de la zeolita Y modificada con Fe en la oxidación selectiva de benceno a fenol. Los catalizadores exhibieron mejora en selectividad y eficiencia, con una selectividad hacia el fenol que aumentó del 3% a casi el 100% a 30 °C. La presencia de sitios  $\alpha$ -Fe (II) fue crucial para mejorar la actividad catalítica, demostrando el potencial de las zeolitas modificadas con Fe en reacciones a temperaturas sutiles. Esta investigación enfatiza el papel de los métodos sonoquímicos para la afinación de las propiedades de las zeolitas Fe-modificadas, ofreciendo un método rápido y efectivo para mejorar la actividad catalítica. Los resultados proporcionan información sobre el diseño de compuestos metal-zeolita como catalizadores para una variedad de aplicaciones sostenibles. Los resultados sugieren que la zeolita Y modificada con Fe puede ser un catalizador versátil para la conversión de biomasa y reacciones miméticas enzimáticas, ofreciendo nuevas vías para procesos catalíticos eficientes y ecológicos.

**Palabras clave: Sonoquímica, Faujasita, Modificado con Fe, Metal-zeolita, Catálisis**

Abstract of the thesis presented by **Víctor Alfredo Reyes Villegas** as a partial requirement to obtain the Doctorate of Science degree in Nanoscience.

**Modification of Zeolite Y with Fe applying sonochemical methods: physicochemical and catalytic properties**

Abstract approved by:

Dr. Vitalii Petranovskii  
**Thesis Co-Director**

Dr. José Miguel Ángel Hernández Espinosa  
**Thesis Co-Director**

In the refining industry, Y-type faujasite (FAU) plays an irreplaceable role, being widely used to convert crude oil into more valuable products such as gasoline. However, the increasing demand for fuels and chemicals has driven interest in alternative applications of FAU, beyond producing value-added chemicals from petroleum-based derivatives. These alternative applications are enhanced by the incorporation of iron (Fe) into the zeolite structure. Fe-modified Y zeolites catalyze a wide range of reactions under mild conditions, making them suitable for bio-refinery and biomimicry processes. This work explores the potential of the zeolitic material Fe-Y, prepared via a sono-assisted ion exchange method, for applications such as biomass conversion (lactose hydrolysis) and enzyme-mimetic reactions (oxidation of benzene to phenol). The modification of Y zeolite with Fe was conducted using ultrasonic irradiation in a buffer solution at pH values of 5 and 9, under different oxidation states of Fe ions (ferrous and ferric). This method allowed for the controlled introduction of Fe species (ions, hydroxides, and oxides). From the characterization techniques it was revealed that the zeolitic structure was preserved with slight adjustments to the Si/Al ratio and pore structure. The introduced Fe species, particularly  $\alpha$ -Fe(II), were identified as key contributors to the enhanced catalytic performance of the modified zeolites. These prepared Fe-modified Y zeolites were evaluated for lactose hydrolysis. The reaction conditions were optimized using a response surface methodology (RSM), revealing that higher temperatures and lactose concentrations favored the hydrolysis reaction. The study also indicated that Fe species, including  $\alpha$ -Fe(II) and iron oxides, significantly impacted the reaction's efficiency and product selectivity. These findings highlight the versatility of Fe-modified zeolite Y for catalytic biomass conversion processes. Additionally, the enzyme-mimetic properties of Fe-modified zeolite Y were explored in the selective oxidation of benzene to phenol. The catalysts exhibited remarkable selectivity and efficiency, with phenol selectivity increasing from 3% to nearly 100% at 30 °C. The presence of  $\alpha$ -Fe(II) sites was crucial in enhancing the catalytic activity, demonstrating the potential of Fe-modified zeolites in mild temperature reactions. This research emphasizes the role of sonochemical methods in fine-tuning the properties of Fe-modified zeolites, offering a rapid and effective method to enhance catalytic activity. The findings provide insights into the design of metal-zeolite composites as catalysts for a variety of sustainable applications. The obtained results suggest that Fe-modified zeolite Y can be a versatile catalyst for biomass conversion and enzyme-mimetic reactions, offering new pathways for efficient and environmentally friendly catalytic processes.

**Keywords: Sonochemistry, Faujasite, Fe-modified, Metal-zeolite, Catalysis**

## Dedicatoria

A Andrea, mi compañera de vida, por su amor incondicional, su apoyo constante y por caminar conmigo en este viaje. Tu paciencia, comprensión y confianza han sido mi mayor fortaleza para superar cada desafío.

A mis padres, Mari y Víctor, por ser el pilar de mi vida, por su amor inmenso y por enseñarme con su ejemplo el valor del esfuerzo y la dedicación.

A Karla, Bryan y Matthew, por llenarme de inspiración y recordarme cada día que el esfuerzo y la perseverancia son el mejor legado que puedo dejarles.

A mis maestros, colegas y amigos, por compartir su sabiduría, su tiempo y su confianza en mí.

Y finalmente, a quienes creen en el poder del conocimiento como una herramienta para transformar el mundo.

Con gratitud y dedicación,

Víctor Reyes

## Agradecimientos

En primer lugar, agradezco profundamente al CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California) por haber sido el hogar académico donde desarrollé esta investigación. Asimismo, agradezco al SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación) por la beca otorgada que permitió dedicarme plenamente a mis estudios doctorales. Expreso también mi gratitud a los programas que respaldaron este trabajo: el tiempo de supercómputo proporcionado por la UNAM a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-423 y los recursos y materiales incondicionales otorgados por el proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM IG-101623.

Agradezco profundamente a mis codirectores, el Dr. Vitalii Petranovskii y el Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa, por su paciencia, orientación y valiosas contribuciones a este trabajo. A mi colega y amigo Jesús De León, le agradezco profundamente por su apoyo incondicional y su disposición para compartir ideas y alentarme en los momentos difíciles.

A los miembros de mi comité, el Dr. Anatoly Khomenko, la Dra. Perla Jazmín Sánchez López y el Dr. Oscar Raymond Herrera, les agradezco su inquebrantable disposición, sus consejos siempre acertados y su compromiso por asegurar que este trabajo alcanzara los más altos estándares de excelencia. Su experiencia y apoyo constante han sido esenciales en cada etapa de este proyecto.

Un agradecimiento especial al Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola y al Dr. Sergio Pérez Sicaños, miembros del comité, por su apoyo excepcional desde antes del primer día y por estar siempre disponibles para guiarme en los momentos más desafiantes. Su confianza en mí y su interés genuino por la calidad de este trabajo han sido una fuente de inspiración.

A mis colegas y compañeros que me apoyaron sin esperar nada a cambio, como lo hace un verdadero amigo: el Dr. Luis Pérez Cabrera, el Dr. Arturo Estolano Cobián, el Dr. José Román Chávez-Méndez, el Dr. Lázaro Huerta Arcos, el Dr. José Constantino González Crisóstomo, el Dr. Ethiel Zavala Flores y el Dr. Joel Antúnez-García. A cada uno de ustedes, les agradezco profundamente su generosidad, sus conocimientos compartidos y su amistad incondicional durante este camino.

Deseo expresar un agradecimiento especial al Dr. José Román Chávez-Méndez por abrirnos las puertas y proporcionarnos todo lo requerido en el Laboratorio de Investigación Epidemiológica del Programa Universitario para la Prevención de Infecciones en Tijuana de la Universidad Autónoma de Baja California. Su apoyo y disposición fueron invaluable para el desarrollo de este trabajo.

A mi familia: Mari, Víctor, Karla, Bryan y Matthew, les agradezco su comprensión y apoyo durante este momento. Sin su confianza y ánimo en los momentos más desafiantes, este logro no habría sido posible.

Finalmente, a Andrea por su amor incondicional, por ser mi red de apoyo, por su paciencia y por recordarme siempre la importancia de equilibrar la vida personal y profesional.

Este trabajo es un reflejo de la ayuda y el respaldo de todos ustedes. A todos, mi más sincero agradecimiento.

# Tabla de contenido

## Página

Resumen .....	ii
Abstract .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas .....	xiv
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Generalidades.....	1
1.1.1 Zeolitas .....	1
1.1.2 Faujasita de tipo Y .....	5
1.1.3 Modificación de zeolita Y con Fe .....	6
1.1.4 Sonoquímica.....	8
1.2 Propósito.....	12
1.2.1 Sonoquímica de zeolitas.....	13
<b>Capítulo 2. Antecedentes .....</b>	<b>16</b>
2.1 Ventajas de modificar zeolita Y por sonoquímica .....	17
2.2 Ventajas modificar zeolita Y con Fe por sonoquímica .....	18
2.3 Catálisis .....	20
2.3.1 Hidrólisis de lactosa.....	21
2.3.2 Benceno a fenol.....	25
2.4 Justificación.....	27
<b>Capítulo 3. Hipótesis y objetivos.....</b>	<b>31</b>
3.1 Hipótesis .....	31
3.2 Objetivo general .....	31

3.2.1	Objetivos específicos .....	31
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>32</b>
4.1	Intercambio iónico asistido por ultrasonido con Fe .....	32
4.2	Modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe .....	33
4.3	Caracterización de zeolita Y modificada con Fe .....	34
4.4	Catálisis de hidrólisis de lactosa.....	36
4.5	Catálisis de oxidación parcial de benceno a fenol .....	38
<b>Capítulo 5.</b>	<b>Intercambio iónico asistido por ultrasonido con Fe<sup>2+</sup> .....</b>	<b>41</b>
5.1	Caracterización .....	41
5.2	Hidrólisis de lactosa .....	59
5.3	Oxidación parcial de benceno a fenol.....	61
5.4	Conclusiones parciales.....	64
<b>Capítulo 6.</b>	<b>Modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe.....</b>	<b>65</b>
6.1	Estructura de la zeolita .....	65
6.2	Análisis de Arquitectura de Poros.....	73
6.3	Especiación de Fe.....	78
6.4	Conclusiones parciales.....	90
<b>Capítulo 7.</b>	<b>Catálisis de hidrólisis de lactosa .....</b>	<b>91</b>
7.1	Cribado catalítico .....	91
7.2	Optimización .....	92
7.3	Caracterización del catalizador.....	95
7.4	Conclusiones parciales.....	103
<b>Capítulo 8.</b>	<b>Catálisis de oxidación parcial de benceno a fenol.....</b>	<b>105</b>
8.1	Cribado catalítico .....	105
8.2	Optimización mediante una metodología de superficie de respuesta (RSM) .....	106
8.3	Reciclaje y confirmación de fenol .....	109

	viii
8.4	Caracterización .....113
8.5	Conclusiones parciales.....127
<b>Capítulo 9.</b>	<b>Conclusiones generales..... 129</b>
9.1	Contribuciones.....129
9.2	Trabajo futuro.....130
9.2.1	Síntesis de zeolita por sonoquímica .....130
9.2.2	Actividad fotocatalítica contra rodamina B y nitrobenzeno .....131
9.2.3	Actividad Antimicrobiana .....131
9.2.4	Comparación de sitios activos de Fe en zeolita Y comercial y sintetizada por ultrasonido. 132
9.2.5	Síntesis de magnetita en presencia de zeolita Y para la oxidación de benceno a fenol .....133
9.2.6	Modificación con 0.5% de especies de Fe por ultrasonido .....133
<b>Literatura citada</b>	<b>..... 135</b>
<b>Anexos</b>	<b>..... 152</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Procedimiento para el intercambio iónico asistido por ultrasonido con Fe <sup>2+</sup> de zeolita Y.....	32
2. Procedimiento para la modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe de zeolita Y. ....	33
3. Procedimiento para el cribado y optimización catalítica usando la metodología de respuesta de superficie para la hidrólisis de lactosa a partir de una zeolita Y modificada por ultrasonido con especies de Fe.....	38
4. Procedimiento para el screening y optimización por medio de la metodología de respuesta de superficie empleado para la oxidación parcial de benceno a fenol a partir de una zeolita Y modificada por ultrasonido con especies de Fe.....	39
5. Procedimientos para medir actividad catalítica de una zeolita Y con especies de Fe por ultrasonido a partir de UV-VIS y cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) en de oxidación de benceno a fenol.....	40
6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) con electrones secundarios (SE) de A) zeolita Y intercambiada con Fe <sup>2+</sup> por un B) método convencional de intercambio iónico a 120 min comparado con método sonoquímico a 5, 15, 30 y 120 min, C) Fe5Y, D) Fe15Y, E) Fe30Y y F) Fe120Y, respectivamente.....	41
7. Difracción de rayos X A) del ion zeolita Y intercambiado con Fe <sup>2+</sup> por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y propiedades texturales B) de diámetro de poro (nm, 4V/A por BET), área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , Langmuir) y volumen de poro (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> , NLDFT), distribución del diámetro de poro por NLDFT C) y N <sub>2</sub> isothermas de adsorción-desorción isoterma D).....	44
8. Espectros FTIR de iones de zeolita Y intercambiados con Fe <sup>2+</sup> por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY A) y aumento de los 500-1500 cm <sup>-1</sup> B).....	46
9. Espectroscopía UV-Vis comparando los espectros (A) de iones de zeolita Y intercambiados con Fe <sup>2+</sup> por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y su respectiva área % (B) obtenida a partir de deconvoluciones. Deconvolución y segundas derivadas para Y, C) y FeY, D).....	52
10. Mediciones del potencial zeta (ζ) (A) de zeolita Y intercambiada con Fe <sup>2+</sup> por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y sus vibraciones FTIR (B) en el intervalo de 1300-1800 cm <sup>-1</sup> .....	53
11. Espectros FTIR en el rango de 2600-4000 cm <sup>-1</sup> (A) de ion zeolita Y intercambiado con Fe <sup>2+</sup> por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y sus termógrafos de 40-650 °C (B) de análisis termogravimétrico (TGA, línea punteada) y análisis termogravimétrico magnético (MTGA, línea sólida).....	55

12. Hidrólisis de lactosa (%) y rendimiento de glucosa (%) para la ruptura de los enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos en lactosa (A) durante 60 min a 90 °C, de iones zeolita Y intercambiados con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y las impurezas detectadas en la reacción de hidrólisis de lactosa (B) de la espectroscopia UV-Vis.....60
13. Remoción de benceno (%) y rendimiento de fenol (%) para la oxidación parcial de benceno a fenol (A) del ion zeolita Y intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY. ....62
14. Correlación de (A) análisis de difracción de rayos X y (B) desplazamiento  $2\theta$  con la (C) diferencia en las energías de enlace del Si 2p y Al 2p ( $\Delta\text{BE}=\text{Si } 2\text{p}-\text{Al } 2\text{p}$ ) de la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) y la (D) tendencia lineal del  $\Delta\text{BE}$  y la fracción molar de Al estructural medido a partir de los datos XRD de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9. ....65
15. Mediciones de isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a -196 de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9: A) Ciclo de histéresis y B) Distribución del ancho de poro. ....74
16. Comparación de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (A) zeolita CBV500 madre Y (B) modificada por intercambio iónico con FeII (FeY) y tratada en una modificación sonoasistida sin la adición de Fe a un pH controlado de (C) 5 (FeY0) y (D) 9 (FeY09), seguida de la adición de un 1% de hierro (E) trivalente (III) a pH 5 (FeYIII5) y (F) 9 (FeYIII9). ....75
17. Comparación de la (A) relación atómica (% atómico) calculada a partir de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP) y (B) la especiación de Fe medida a partir de la deconvolución de la ventana de Fe 2p de XPS de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9. ....79
18. Áreas en % de la deconvolución de los espectros UV-Vis (A) antes y (B) después de 400 nm de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % en un pH de 5 o 9. ....83
19. Comparación de la espectroscopia (A) FTIR y (B) Raman de una zeolita Y intercambiada iónicamente con hierro divalente (FeY) y posterior modificación asistida por sonoasistencia con hierro trivalente (III) al 1 % a pH 5 (FeYIII5) y 9 (FeYIII9). ....84
20. Comparación del tamaño de celda ( $\text{\AA}$ ) medido a partir de la difracción de rayos X y las áreas de la deconvolución de los espectros UV-Vis de la superficie interna (A)  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  y (B)  $\alpha\text{-Fe(II)}$  de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9. ....86
21. Comparación de A) la línea sólida del análisis termogravimétrico magnético (MTGA), la línea discontinua del análisis termogravimétrico (TGA) y las correlaciones de B) el tamaño de la celda ( $\text{\AA}$ ) medido a partir de la difracción de rayos X y C) el MTGA con el  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  de la superficie interna,  $\alpha\text{-Fe}$  y especies de  $\text{NH}_4^+$  de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9. ....87
22. Correlaciones de (A) potencial de  $\zeta$  y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) B) cambios en la energía de enlace de O 1s, semi-máximos de ancho completo (FWHM) de los electrones de O 1s en enlaces

- de hierro y oxígeno (Fe-O), oxígeno enlazado (BO) y oxígeno no enlazado (NBO), FeOOH At% de Fe 2p, At% de especies de Al de Al 2p y At% de Al del estudio de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9. ....88
23. Comparación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita CBV500 madre A) y B) modificada por intercambio iónico con FeII (FeY) y tratada en una modificación sonoasistida sin la adición de Fe a un pH controlado de C) 5 (FeY0) y D) 9 (FeY09), seguida de la adición de un 1% de hierro trivalente (III) E) a pH 5 (FeYIII5) y F) 9 (FeYIII9). ....89
24. Experimentos de cribado de zeolita Y modificada sonoasistida con hierro divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1% a pH 5 o 9 para A) la hidrólisis de la lactosa, midiendo el rendimiento de glucosa y B) la absorbancia de los productos secundarios, con el respectivo análisis de conglomerados jerárquicos (C y D). ....91
25. Experimentos de optimización con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 60 y 90 °C), B: concentración de lactosa (50, 150 y 200 mM), y C: tiempo (5, 36 y 60 min) para la hidrólisis de la lactosa de zeolita Y con modificación sonoasistida con hierro divalente, A) intercambiada durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada a 1% a pH 5 (FeYII) con sus respectivas C y D) gráficas de perturbación. ....93
26. Comparación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita Y modificada asistida por ultrasonidos con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII). ....96
27. Espectros de UV-Vis A) y el gráfico de radar de la especiación de Fe en la zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII). ....98
28. Espectroscopía FTIR de la zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII). ....98
29. Comparación de A) análisis termogravimétrico magnético (MTGA) línea sólida, análisis termogravimétrico (TGA) línea discontinua y B) gráficos de potencial  $\zeta$  de zeolita Y modificada mediante sonicación con hierro divalente, A) intercambiada con iones durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII). ....103
30. Reacción en lote para la oxidación parcial de benceno a fenol en una solución acuosa de benceno a 5000 ppm con 10 mg de un catalizador de zeolita Y modificado con Fe asistido por sonido a 90 °C durante 30 minutos. ....105
31. Experimentos de optimización para la oxidación parcial de benceno a fenol mediante una metodología de superficie de respuesta (RSM) con conversión de benceno (A y C) y selectividad de fenol (B y D) como variables de respuesta para zeolita Y (A y B) y un catalizador de zeolita Y modificado con Fe asistido por sonido (FeYII/III) con una relación molar de 1:1 de hierro divalente y trivalente (C y D) con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 40 y 90 °C), B: tiempo (5, 15, 30 min) y C: concentración del catalizador (5, 10 y 15 mg). ....107
32. Gráficos de perturbación de una metodología de superficie de respuesta (RSM) para los experimentos de optimización para la oxidación parcial de benceno a fenol con conversión de benceno (A) y selectividad de fenol (B) como variables de respuesta para una zeolita Y modificada asistida por sonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y trivalente (FeYII/III) con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 60 y 90 °C), B: tiempo (5, 36, 60 min) y C: concentración del catalizador (5, 10 y 15 mg). ....108
33. Análisis de reciclaje para la oxidación parcial de benceno a fenol por una zeolita comercial Y y una zeolita Y modificada asistida por sonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y

- trivalente (FeYII/III) reutilizado cuatro veces a 90 °C durante 30 min con una concentración inicial de benceno de 5.000 ppm medida por A) colorimetría asistida por UV-Vis y cromatografía de gases para la extracción con diclorometano para la última pasada (4) en el ensayo de reciclaje para B), Y y C) FeYII/III, con las moléculas detectadas a 4.27 min para el benceno y 5.08 min para el fenol. ....109
34. Cromatografía de gases A) de la extracción con diclorometano para la oxidación parcial de benceno a fenol a 30 °C durante 30 min con una concentración inicial de benceno de 1,000 ppm mediante una zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y trivalente (FeYII/III) con el espectro de masas de las moléculas detectadas a 4.27 min para benceno B) y 5.08 min para fenol C) y el mecanismo de reacción propuesto D). ....111
35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una zeolita Y (Y) intercambiada con iones de Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). ....114
36. Difractogramas del análisis de difracción de rayos X A), la diferencia de energía de enlace ( $\Delta$ Binding Energy) de las ventanas de Si 2p y Al 2p B) de los espectros de barrido de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y la relación C) de la fracción molar de Al calculada a partir de datos XRD y  $\Delta$ binding Energy (Si 2p-Al 2p) de un ion Y (Y) de zeolita intercambiada con iones de Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de divalente y Fe trivalente (FeYII/III). ....115
37. Comparación de la deconvolución de las ventanas Si 2p A), Al 2p B), O 1s C) y Fe 2p<sub>3/2</sub> D) de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de una zeolita Y (Y) intercambia con iones Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). ....117
38. Espectros en el rango de 200-1200 nm UV-VIS-Near IR A) de la espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS-Near IR DRS) y 500-4000 cm<sup>-1</sup> rango infrarrojo B) de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de un ion de zeolita Y (Y) intercambiado con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). ....120
39. Comparación de una línea sólida de análisis termogravimétrico magnético (MTGA), una línea discontinua de análisis termogravimétrico (TGA) A) y  $\zeta$  mediciones potenciales B) de un ion de zeolita Y (Y) intercambiado con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). Todos los MTGA y TGA tienen un Peso (%) para evitar aglomeraciones. ....124
40. Caracterización textural a partir del ciclo de histéresis A) y la distribución de la anchura de poro B) medida a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de una zeolita Y (Y) intercambiado por iones con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una relación molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). ....125
41. Distribución de tamaño de partícula de zeolita Y intercambiado con Fe<sup>2+</sup> por intercambio iónico a 120 min (FeY) comparado intercambio iónico asistido por ultrasonido a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente. ....152
42. Refinamiento representativo de la zeolita Y sonicada durante 120 min en condiciones de intercambio iónico en presencia de Fe<sup>2+</sup>. ....152
43. Mapas de Fourier mostrando la densidad de electrones de la celda unitaria de FAU vista paralelamente al (111), obtenidos de los datos de refinamiento de la zeolita Y en condiciones de intercambio iónico

	convencional en presencia de $\text{Fe}^{2+}$ (FeY) y sonicada durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).....	153
44.	Mapas de Fourier mostrando la densidad de electrones de la celda unitaria de FAU vista paralelamente al (110), obtenidos de los datos de refinamiento de la zeolita Y en condiciones de intercambio iónico convencional en presencia de $\text{Fe}^{2+}$ (FeY) y sonicada durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).....	154
45.	Distribución del diámetro de poro de zeolita Y con intercambio iónico convencional en presencia de $\text{Fe}^{2+}$ (FeY) y metodología sonoasistida, durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).....	154
46.	Segunda derivada de los espectros UV-Vis a partir de espectroscopía de reflectancia difusa de zeolita Y sometida a intercambio iónico con $\text{Fe}^{2+}$ mediante una metodología asistida por sonido, durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y) y una agitación convencional (FeY). .....	155
47.	Faujasita con una inequivalencia tetraédrica y cuatro posiciones de oxígeno como resultado de las unidades de construcción compuestas de anillos dobles de 6 miembros (D6R) y jaula de sodalita (SOD) y los sitios catiónicos típicos I (I'), II (II', II*), III (III'), IV y V.....	157
48.	Datos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS): sondeo A) y deconvolución de los orbitales C 1s B), Si 2p C), Al 2p D), O 1s E) y Fe 2p <sub>3/2</sub> F) de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0,5 o 1 % a pH 5 o 9. ....	158
49.	Comparación mediante un análisis de varianza (ANOVA) de las relaciones Si/Al en bulto y estructural ( $\text{Si}_F/\text{Al}_F$ ) medidas por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a partir de las vibraciones D6R de una zeolita Y modificada sono asistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9. ....	159
50.	Comparación de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la zeolita Y CBV500 modificada por intercambio iónico con FeII (FeY). ....	160
51.	Distribución del diámetro de los poros calculada a partir de las ramas de adsorción/desorción calculadas a partir del método BJH de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.....	161
52.	Diagramas de Pourbaix para la concentración de iones Fe de las soluciones empleadas para la modificación de la zeolita CBV-500 Y.....	162
53.	Comparación de la deconvolución de los espectros UV-Vis a partir de espectroscopia de reflectancia difusa y especies de Fe detectadas de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.....	163
54.	Las diferentes vibraciones del puente tricíclico de los tetraedros que comparten esquinas de oxígeno, T-O-T, de tres anillos de zeolita en faujasita. ....	164
55.	Distribución del tamaño de partícula calculada a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y electrónica de transmisión (TEM) B) utilizada para la prueba t de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9. ....	165
56.	Gráfico de correlación entre la conversión (%) y la estructura local de los anillos D6R y la selectividad (%) con la fuerza ácida de los sitios BAS y SI' sin agua.....	166

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Tratamiento post síntesis bajo irradiación con ultrasonido para la modificación de faujasita con diferentes elementos. ....	14
2. Modificación de zeolita Y con metales asistido por ultrasonido.....	17
3. Modificación de Zeolita Y con Fe asistido por ultrasonido. ....	19
4. Tamaño de cristalito medido a partir de difracción de rayos X y cristal, aglomerado, distribución del tamaño de partícula y dimensión fractal de micrografías SEM.....	42
5. Datos cristalográficos, composición y propiedades texturales. ....	43
6. Parámetros relevantes de la deconvolución de FTIR en el intervalo de 500-1350 cm <sup>-1</sup> .....	47
7. Centros de la deconvolución de espectros de reflectancia difusa UV-Vis, banda prohibida (eV) y potencial zeta (ζ).....	53
8. Centros FTIR y áreas de picos deconvolucionados en el rango de 1380-3610 cm <sup>-1</sup> y pérdida de peso TGA (agua/amoníaco y deshidroxilación). ....	54
9. La relación Si/Al superficial medida a partir del survey de XPS, en bulto por ICP-OES, EDS y FT-IR y estructural por XRD y FT-IR.....	67
10. Centros y áreas de bandas de la deconvolución de espectros FTIR (500-1350 cm <sup>-1</sup> ) de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) a 0.5 o 1 % a pH 5 o 9. ....	71
11. Propiedades texturales de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes oxidaciones de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9 presentando área superficial (S <sub>a</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ), volumen de poro (V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) y diámetro de poro (D <sub>p</sub> , nm). ....	72
12. Centros y áreas (integrados y en %) de la deconvolución de los espectros UV-Vis de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9. ....	82
13. Metodología de respuesta de superficie (RSM) para la hidrólisis de lactosa con una zeolita Y modificada por método asistido con ultrasonido. ....	94
14. Centros y áreas de la deconvolucion de los espectros de UV-Vis de Y, Fe5Y y FeYII. ....	99
15. Centros y área de bandas de la deconvolucion de espectros de FT-IR (500-1350 cm <sup>-1</sup> ) y la relación Si/Al medida en los anillos dobles de 6 miembros (D6Rext2) y tetraedros (TO4int).....	100
16. Centros y áreas de la deconvolucion de los espectros de FTIR en el rango de 1380-3610 cm <sup>-1</sup> y pérdida de peso de TGA (agua/amonio y deshidroxilación). ....	101

17. Comparación entre la revisión literaria para la oxidación de benceno a fenol sobre un catalizador de Fe-zeolita en una reacción heterogénea a base de agua. ....112
18. Relación Si/Al medida de la superficie a partir del levantamiento de XPS, la mayor parte de ICP-OES, EDS y FT-IR y estructural de XRD y FT-IR. ....116
19. Fórmula química de la estructura Y de zeolita, intercambio iónico, extra-estructural y Fe% medido a partir de XRD, EDS, ICP-OES y XPS. ....118
20. Área y banda prohibida de la deconvolución de los espectros UV-Vis de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro al 1 % en una proporción molar de 1:1 de divalente (II) y trivalente (III) a pH 5.....121
21. Centros y áreas de bandas de la deconvolución de espectros FTIR de una zeolita Y modificada sonoasistida con 1 % de Fe(II/III) en una relación molar de 1:1.....123
22. Parámetros de refinamiento obtenidos del análisis de refinamiento de Rietveld de los datos XRD de la zeolita Y (CBV-500), intercambiada con Fe<sup>2+</sup> por el método convencional (FeY) y sonoasistido durante 5,15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente). ....153
23. Formula química calculada a través de los datos de XRD, EDS e ICP. ....156
24. Propiedades texturales y su correlación con la conversión y selectividad % para la oxidación parcial de benceno a fenol de una zeolita Y modificada con Fe divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 por un método sono-asistido. ....167

## Capítulo 1. Introducción

---

### 1.1 Generalidades

#### 1.1.1 Zeolitas

La palabra zeolita es formada por dos palabras griegas “zeo” = hervir y “lithos” = piedra; lo que significaría “piedra hirviendo” o “piedras que hierven” (Moshoeshoe et al., 2017). Llamada así por su comportamiento cuando es calentada, de la cual sale agua de su estructura dando la apariencia de agua hirviendo (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Nombre dado por el mineralogista sueco, Axel Fredrik Cronstedt, quien fue el primero en descubrirlas (año de 1756) al igual que sus características de intumescencia (Moshoeshoe et al., 2017; Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Observó que al calentar este mineral se liberaba vapor, dando el aspecto mencionado de hervor, este debido a la rápida pérdida de agua en estado gaseoso (Moshoeshoe et al., 2017). Las zeolitas son materiales cristalinos inorgánicos con una distribución ordenada de microporos con dimensiones moleculares de <2 nm. Estas zeolitas se construyen típicamente a partir de tetraedros  $TO_4$  (donde T es, Si o Al tetraédricamente coordinado), que se conectan compartiendo vértices de oxígeno en anillos, jaulas, canales y sitios estructurales formando moléculas con redes tetraédricas en 3D (Y. Li & Yu, 2021). Es de estas jaulas, canales, cavidades y poros de la estructura cristalina de las zeolitas de donde surge el agua al calentarlas, ya que esta se encuentra adsorbida en estos sitios (Moshoeshoe et al., 2017).

Las zeolitas son tectosilicatos con una estructura que consiste en aluminosilicatos con metales del grupo I y II, en particular sodio, potasio, magnesio y calcio. Estructuralmente, estos aluminosilicatos se basan en una red tridimensional (que se extiende de manera finita), de tetraedros de  $AlO_4$  y  $SiO_4$  acoplados unos a otros al compartir sus oxígenos. La fórmula estructural de una zeolita es representada por la siguiente celda unitaria cristalina:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2 \quad (1)$$

donde, M: catión; n: valencia del catión; w: el número de moléculas de agua; y/x: la relación de los tetraedros de sílica con respecto a los de alúmina []; composición de la estructura (Suresh & Sundaramoorthy, 2014).

El bloque de construcción primario de la estructura de zeolita es la unidad  $TO_4$ , un tetraedro que consiste en un catión metálico central (generalmente  $Si^{4+}$ ) y cuatro aniones de oxígeno (mucho más grandes) (Kleij, 2018). Los tetraedros se pueden conectar de diferentes maneras para formar una estructura tridimensional compartiendo esquinas, bordes o planos (Kleij, 2018). Al combinar bloques de construcción primarios, se construyen bloques de construcción secundarios, como anillos planos de cuatro o seis tetraedros. Estos pueden ser ensamblados en unidades de construcción compuestas más grandes, como la jaula sodalítica, que consiste en cuatro anillos planos de seis tetraedros (o alternativamente, seis anillos planos de cuatro miembros) (Kleij, 2018). La disposición de estas unidades más grandes en la estructura de zeolita cristalina determina la porosidad del material, que comprende jaulas, cavidades y / o canales (Kleij, 2018).

Estas zeolitas, materiales de aluminosilicatos micro porosos, con una gran cantidad de canales abiertos, poros, estructuras de jaulas y gran área superficial que se distribuye a escala molecular, cuentan con alta estabilidad mecánica, térmica y química. Por lo cual son ampliamente utilizadas en varios campos, como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores de iones (Dehghani et al., 2019; Mekki et al., 2021). Desde su descubrimiento en 1756, se han identificado diferentes estructuras de zeolitas, algunas naturales y otras puramente sintéticas (Suresh & Sundaramoorthy, 2014).

En la naturaleza se encuentran más de 50 formas distintas de zeolitas minerales (Kleij, 2018). La Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) ha compilado la mayoría de las estructuras zeolíticas conocidas, y otras estructuras de tamiz molecular, asignándoles códigos oficiales de tres letras (Čejka Jiří et al., 2007). Desde principios de la década de 1960, la humanidad ha sido capaz de producir zeolitas sintéticas con una diversidad mucho mayor que la ofrecida por los sistemas naturales (Kleij, 2018). Hasta esta fecha (21/02/2025), la base de datos de la IZA ha identificado y clasificado más de 250 tipos de estructuras diferentes, sin embargo, cada año se reportan más estructuras nuevas.

Existen distintas clasificaciones para identificar las estructuras de las zeolitas. La primera clasificación de las zeolitas es estructural y se basa en la topología de la estructura (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Se asigna un código de tres letras a la estructura de la zeolita identificada, que son abreviaturas de su nombre completo, por ejemplo, las estructuras de sodalita (SOD), mordenita (MOR) y faujasita (FAU) son algunos ejemplos (Kleij, 2018). El código de tres letras se fija para cierto tipo de estructura de una zeolita y la prioridad en la distinción de las zeolitas depende del primer mineral descubierto en el grupo (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Estos códigos mnemotécnicos no deben confundirse ni equipararse con

materiales reales (Baerlocher Christian et al., 2007). Solo describen y definen la red de la esquina que comparte átomos de estructurales tetraédricamente coordinados. Las estructuras para zeolitas con el mismo código son idénticas (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Por lo tanto, designaciones como NaFAU son insostenibles. Sin embargo, un material se puede describir utilizando la fórmula química cristalina de la IUPAC, como  $|\text{Na}_{58}| [\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ -FAU o  $|\text{Na-}| [\text{Al-Si-O}]$ -FAU (Baerlocher Christian et al., 2007). Esta clasificación (de 3 letras) es útil para los investigadores de zeolita cuyos principales intereses están en el intercambio catiónico y las zeolitas sintéticas, pero no ayuda a los geólogos que intentan nombrar zeolitas minerales (Suresh & Sundaramoorthy, 2014).

Un segundo método para la clasificación estructural de las zeolitas es descrito por Meier et al. (1968), se basa en el concepto llamado unidad de construcción secundaria (SBU) (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Se puede pensar que las estructuras de zeolita consisten en unidades de componentes finitos o infinitos (es decir, en forma de cadena o capa). Ya que las zeolitas se construyen a partir de tetraedros de oxígeno que comparten esquinas ocupadas por iones  $\text{Si}^{4+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  (Kleij, 2018). Las unidades finitas que se han encontrado que ocurren en al menos dos estructuras tetraédricas se denominan SBU. Estas unidades de construcción secundarias (donde las unidades de construcción primarias son los tetraedros), pueden contener hasta 16 átomos T, suponiendo que toda la estructura esté compuesta por un solo tipo de SBU (Baerlocher Christian et al., 2007). Por lo tanto, la unidad de construcción primaria para las zeolitas es el tetraedro y las SBUs son los arreglos geométricos de estos tetraedros (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Estos tetraedros se organizan para formar diferentes unidades de construcción secundarias (SBUs, 16 de estas SBUs se conocen actualmente) o estructuras en forma de cadena, que se ensamblan a 6, 8, 10 y 12 anillos (Kleij, 2018). En muchos casos, estas SBUs tienden a controlar la morfología de las zeolitas (Suresh & Sundaramoorthy, 2014).

La primera zeolita sintética, el aluminosilicatos mordenita (tipo MOR), se reportó en 1948. Desde entonces, muchas zeolitas se han sintetizado para satisfacer las demandas, cada vez mayores de los procesos industriales; ejemplos incluyen las zeolitas de sílice pura silicalita-1 (tipo MFI); la serie AIPO-n de aluminio fosfato y las de aluminosilicatos: A (tipo LTA), ZSM-5 (tipo MFI), X (tipo FAU) y Y (tipo FAU) (Y. Li & Yu, 2021). Donde esta última es el objeto de estudio de este trabajo, de la cual se profundiza más adelante. El gran número de estructuras de zeolitas se debe a las formas en que las SBU se pueden unir para formar distintos poliedros que, al combinarse, crean redes de canales o cavidades regulares (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Este ensamblaje produce cavidades tridimensionales o jaulas delimitadas por aberturas bien definidas de 6, 8, 10 y 12 anillos (Kleij, 2018). Semejándose a tubos y poros que están

interconectados unos con otros (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Creando una red porosa que puede formar estructuras de poros rectos o en zigzag. (Kleij, 2018). Las estructuras que se forman contienen canales y vacíos interconectados que pueden estar ocupados por cationes o moléculas de agua (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). De igual forma, el tamaño de estos poros puede ser influenciado por otros factores tales como la localización, el tamaño y la coordinación de cationes fuera de la estructura (Suresh & Sundaramoorthy, 2014).

Estas estructuras porosas únicas, permiten a las zeolitas funcionar como tamices moleculares, adsorbiendo y separando selectivamente especies huésped en tamaños, formas y polaridades específicas. (Y. Li & Yu, 2021). Esto gracias a que las zeolitas consisten en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cationes alcalinos, y agua principalmente, y los cationes son móviles y pueden ser intercambiados en varios grados por otros cationes (Suresh & Sundaramoorthy, 2014). Lo cual les confiere a estos materiales propiedades comparables o superiores a las de los materiales porosos adsorbentes más comunes tales como, la alúmina, el carbón activado, los baros y los hidróxidos dobles laminados (Paris et al., 2020).

De igual forma, las zeolitas son de fácil accesibilidad y han sido utilizadas de forma extensa en aplicaciones de catálisis, adsorción y separación (Tong et al., 2016). Gracias a que el tamaño y posición de los canales uniformes y las cavidades ordenadas cristalográficamente aportan a su eficiencia como catalizadores. Por otro lado, las zeolitas cuentan con propiedades fisicoquímicas que determinan su eficiencia en los procesos catalíticos tales como: la capacidad adsorptiva, las propiedades de intercambio iónico, el control de su acidez y la estabilidad térmica (Sánchez-López et al., 2019). La reactividad, selectividad, estabilidad y las condiciones de reacción suaves hacen que estos materiales sean catalizadores candidatos prometedores para la producción de hidrocarburos de alto valor y productos químicos de plataforma (Y. Li & Yu, 2021). Debido a la fuerte acidez y la alta estabilidad hidrotérmica, las zeolitas han sido los catalizadores modelo para reacciones de fraccionamiento, alquilación, isomerización, esterificación, degradación de biomasa, aromatización, conversión de metanol y oxidación selectiva, entre otras reacciones (YU et al., 2018) (Dehghani & Tadjarodi, 2020). Estas características han colocado a las zeolitas como uno de los catalizadores sólidos más importantes de la actualidad por su acidez ajustable, selectividad de forma única, alta estabilidad térmica y bajo costo de producción (Y. Li & Yu, 2021). Además, el confinamiento espacial que ofrecen los poros de la zeolita junto con los sitios catalíticamente activos en sus estructuras permite que las zeolitas funcionen como catalizadores únicos selectivos de forma dirigiendo la formación de productos químicos específicos (Y. Li & Yu, 2021).

### 1.1.2 Faujasita de tipo Y

Uno de estos materiales es la faujasita (FAU, según el código único de tres letras asignado a cada una de las zeolitas topológicamente distintas por la Asociación Internacional de Zeolitas, IZA (Baerlocher Christian et al., 2007). Se trata de una zeolita natural descubierta en rocas basálticas (Inglezakis & Zorpas, 2012) y posteriormente sintetizada en el laboratorio (Mintova et al., 2001). Las zeolitas con estructura FAU son actualmente los catalizadores más utilizados comercialmente para el fraccionamiento catalítico fluido (FCC) y en procesos de intercambio iónico (W. Li et al., 2022). Particularmente, la estructura de tipo faujasita (FAU), es un aluminosilicato con cavidades interconectadas de 1.3 nm de diámetro construido a partir de jaulas de sodalita con estructura cúbica cristalina con poros característicos de 0.74 nm. Las faujasitas se caracterizan por su relación de silicio y aluminio que difiere entre las estructuras (Ahmedzeki et al., 2016). Dependiendo de la relación molar de Si/Al, las faujasitas se dividen en tipo X (Si/Al= 1.0-1.5) y tipo Y (Si/Al>1.5). El tipo Y es ampliamente utilizada en procesos industriales, tales como la refinación de petróleo y producción de la industria química, especialmente en reacciones de fraccionamiento catalítico en lecho fluidizado (FCC) y adsorción de compuestos volátiles orgánicos en corrientes gaseosas (Zang et al., 2023).

La relación Si/Al de las zeolitas Y puede ser afinada a partir de tratamientos ácidos o con vapor, dealuminando la estructura zeolítica y conservando la cristalinidad. Así mismo los tratamientos básicos de las zeolitas dealuminadas pueden generar una desilicación y cambio en la distribución de especies de Al fuera de la red y extra-estructurales (Verboekend et al., 2016). En principio, las propiedades catalíticas de la zeolita Y provienen de sitios ácidos con protones que compensan la carga negativa, debido a la sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Las faujasitas, con una alta concentración de  $\text{Al}(\text{H}_3\text{O})^+\text{Si-O-Al}$ , ( $\text{Al}_F$ ), presentan una baja acidez entre los puentes de los grupos hidroxilo (sitios ácidos de Brønsted, BAS, Si-OH-Al) (C. Liu et al., 2015). Sin embargo, cuando se dealumina, el  $\text{Al}_F$  se transforma en especies de aluminio extra-estructurales (EFAl,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o cúmulos multinucleares (C. Liu et al., 2015; Lutz, 2014), produciendo un aumento en la acidez, que se ha asociado con una acción sinérgica de los complejos catiónicos EFAl y los BAS vecinos (C. Liu et al., 2015).

A diferencia de los BAS, las zeolitas también pueden contener cantidades significativas de sitios ácidos de Lewis ( $\square\text{Al}(\text{-OX})_n$ ), formados por la deshidratación de los sitios de Brønsted o vinculados a especies EFAl, que pueden crearse durante los tratamientos de síntesis o calcinación (Přech et al., 2018). Sin embargo, a diferencia de la acidez de Brønsted, el aluminio ácido de Lewis en las zeolitas sigue siendo una zona gris

(Ravi et al., 2020). Es necesario cambiar el concepto clásico de las zeolitas como materiales estáticos y sólidos a una nueva creencia de que, hasta cierto punto, las zeolitas son dinámicas, lábiles y flexibles en condiciones prácticas de reacción (Hu et al., 2022). Se han presentado múltiples propuestas sobre la estructura y la generación de sitios ácidos de Lewis, clasificadas en términos generales como originadas en la estructura (defectos en la estructura, incluidos los creados por la deshidroxilación de grupos hidroxilo puente), asociadas a la estructura (el aluminio adopta una geometría tetraédrica u octaédrica) y aluminio extra-estructural ( $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o cúmulos multinucleares, incluido el Al amorfo) (Ravi et al., 2020).

Estas zeolitas Y con tratamientos de dealuminación o desilicación han obtenido resultados prometedores en las aplicaciones, tanto existentes como novedosas de la industria petroquímica, al igual que las conversiones relacionadas con la biomasa. Así mismo, se conoce que existe una relación de función-propiedad-síntesis, donde los descriptores identificados sugieren novedosos tipos de sitios activos (Verboekend et al., 2016).

### **1.1.3 Modificación de zeolita Y con Fe**

Otra ventaja de las zeolitas es que son capaces de albergar huéspedes catalíticamente activos dentro de sus estructuras, ya sea por la incorporación de átomos dentro de la estructura o por la dispersión de óxidos en las cavidades (Murcia-López et al., 2017). Por lo cual, las zeolitas se utilizan como andamios para incorporar, dispersar y estabilizar especies activas exóticas (sub)nanométricas, o como matrices anfitrión, para inducir la formación de redes supramoleculares fuera de la estructura de con especies huésped (Y. Li & Yu, 2021). La inmovilización de nanopartículas metálicas en zeolitas es una de las estrategias más efectivas para obtener una distribución de tamaño más estrecha y buena dispersión homogénea (Mekki et al., 2021).

Los metales (principalmente del grupo IB y VIII B de la tabla periódica) de transición y sus mezclas multimetálicas normalmente son soportadas en zeolitas, tales como MOR (Mordenita), BEA (Beta), MFI (Zeolita Socony Mobil-cinco o ZSM-5), FER (Ferrierita), y CHA (Chabasita), debido a su estabilidad térmica, alta disponibilidad de sitios ácidos y rendimiento catalítico (Sánchez-López et al., 2020).

La elección de las zeolitas proviene de sus numerosas ventajas, tales como: alta área de superficie específica, selectividad de forma y su alta susceptibilidad a cualquier modificación relacionada con la composición química, estructura, porosidad, acidez o incluso morfología (Kuterasiński et al., 2019). La ubicación del metal catiónico intercambiado en varios niveles en la red de zeolita puede servir como sitios de nucleación, que podrían transformarse fácilmente en nanopartículas estables y bien dispersas bajo un agente reductor (Mekki et al., 2021). De la mano de las dimensiones nanométricas de las zeolitas, el tamaño de las nanopartículas confinadas es bien definido, lo que conduce a nuevas propiedades estructurales y electrónicas (Mekki et al., 2021). Estos materiales anfitrión-huésped pueden exhibir propiedades ópticas o electrónicas que difieren en gran medida de las zeolitas prístinas y las especies huésped libres (Y. Li & Yu, 2021).

Existen varios métodos para dispersar nanopartículas en zeolitas en los que el intercambio iónico es la ruta más prometedora debido a su simplicidad (Mekki et al., 2021). Muchas zeolitas intercambiadas por metales, especialmente las que contienen cationes de zinc, cobre o hierro, se han aplicado para catalizar distintas reacciones. Incluso mimetizando el comportamiento de la enzima metano mono oxigenasa de ciertas bacterias, convirtiendo el metano en metanol. Sin embargo, la mayoría de estos enfoques sufren de bajo rendimiento y selectividad o utilizan oxidantes tóxicos y costosos, lo que dificulta la comercialización a gran escala (Y. Li & Yu, 2021). Las zeolitas que contienen hierro son otra clase de catalizadores heterogéneos relevantes que contienen metales (Pérez & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, 2018). Entre otros metales, el hierro ha mostrado interesantes propiedades catalíticas y es particularmente atractivo debido a su bajo costo y naturaleza inocua (Rivas et al., 2019).

Tradicionalmente, los metales como el hierro se introducen preferentemente en sitios dentro de las zeolitas mediante el intercambio catiónico post-síntesis en estado líquido utilizando sales de hierro. Sin embargo, también hay otras metodologías de preparación para introducir especies de hierro dentro de los cristales de zeolita. Los diferentes métodos utilizados para la incorporación de Fe en zeolitas incluyen, dos grandes grupos siendo a partir de la síntesis (hidrotermal, iónico termal y libre de solventes) o post-síntesis (deposición por vapor química, impregnación e intercambio iónico) (Pérez & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, 2018). Donde la incorporación por intercambio iónico es el método más utilizado por las ventajas de generar alta dispersión, distribución uniforme y bajo costo. Sin embargo, las desventajas (operación tediosa, baja reproducibilidad y poco control en el contenido de Fe) obligan a que el método mejore en los siguientes aspectos: optimizar los pasos de preparación, regular la cantidad de metal introducido, mejorar el grado y tasa de intercambio (J. Zhang et al., 2022). Desventajas que apuntan a métodos no

tradicionales para mejorar los procesos.

#### **1.1.4 Sonoquímica**

El tratamiento ultrasónico acelera la dispersión de la fase activa en la superficie del portador, facilitando la unión de componentes nanométricos a su estructura, mejorando así las propiedades catalíticas del material resultante. Así mismo, el uso de técnicas de ultrasonido durante el proceso de impregnación acelera de manera significativa la modificación del catalizador. Diferentes estudios se han centrado en los efectos que causa el ultrasonido en distintos procesos químicos, incluyendo la síntesis de numerosos químicos amorfos y cristalinos, evaluando los cambios significativos tanto en los procesos asistidos por ultrasonido y las propiedades de los productos de reacción. Por ejemplo, la sonoquímica puede ser utilizada para la preparación y modificación de polímeros, síntesis de nanopartículas metálicas y la homogenización de líquidos, entre muchas otras aplicaciones (Jodłowski et al., 2021).

Los métodos avanzados o no tradicionales, como las microondas y ultrasonido, conducen a una fuerte disminución en el tiempo de procesamiento, hasta un par de horas o incluso minutos. Se sabe que las ondas de ultrasonido mejoran la formación de las zeolitas en diferentes sistemas, ya sea homogéneos y/o heterogéneos, y en general se le atribuye a la cristalización de las distintas fases mineralógicas (Tadjarodi et al., 2018). A menudo, estos procesos van acompañados de un aumento en el nivel de intercambio iónico sin destruir el enrejado zeolítico. Sin embargo, hasta ahora, pocos estudios reportados se han dedicado al estudio de tales métodos y se limitan principalmente al uso de métodos convencionales para la síntesis y modificación de zeolitas (Rodríguez-Iznaga et al., 2022).

El sonido consiste en ondas de presión transmitidas a través de un medio (gas, líquido o sólido) como ciclos de compresión y expansión (D. Chen & Sharma |, 2011). El ultrasonido es una onda longitudinal con una frecuencia superior al rango audible humano. El ultrasonido representa varios fenómenos físicos y químicos únicos (M. R. Luo, 2016). Los ultrasonidos se utilizan para muchas aplicaciones, como la limpieza, la emulsificación, el procesamiento, la extracción y las reacciones químicas (Pollet & Ashokkumar, 2019). Los ultrasonidos se transmiten a través de cualquier sustancia, sólida, líquida o gaseosa, que posea propiedades elásticas, siendo transversal para sólidos y longitudinal para líquidos y gases (Mason & Lorimer, 2002). La sonoquímica forma parte del amplio espectro de la ciencia acústica (Mason & Vinatoru, 2023). La sonoquímica es un campo de la ciencia que se ocupa de los fenómenos y reacciones inducidos

por campos localizados de alta presión y temperatura, que liberan rápidamente los radicales formados dentro y alrededor de las burbujas de la descomposición térmica de las moléculas en el sistema, que se originan en la cavitación ultrasónica (Nomura & Koda, 2015). Estas reacciones químicas se denominan reacciones sonoquímicas y la química asociada a la cavitación acústica se denomina sonoquímica (Yasui, 2018).

Además, el patrón acústico depende enormemente del medio de reacción y de la configuración del reactor, por ejemplo, la presencia de un agitador y su forma. Consideremos un medio homogéneo (una mezcla precisa de reacción líquida), en este caso, el patrón acústico depende de la forma y volumen del recipiente de reacción y de cómo se introduce el ultrasonido a la mezcla de reacción. En cambio, si el medio es heterogéneo, varios factores adicionales pueden influir en el campo acústico:

- Partículas suspendidas en el medio (p. ej., catalizadores o materiales herbales durante los procesos de extracción).
- Mezclas líquidas inmiscibles que producen múltiples interfases cuando se someten a emulsificación.
- La generación de productos que tendrán propiedades acústicas diferentes, en comparación con los materiales de partida.
- La presencia de burbujas de cavitación acústica.

La potencia o efecto del ultrasonido se produce a través de burbujas de cavitación. Estas burbujas se generan durante el ciclo de rarefacción de la onda, cuando la estructura líquida se desgarrar para formar pequeños vacíos que colapsan en el ciclo de compresión. La activación química para la sonoquímica se proporciona a través de la energía del colapso de la burbuja de cavitación. La llamada teoría de los puntos calientes incorpora la visión más popular de este proceso. Cualquiera que sea la verdadera naturaleza del colapso, los efectos mecánicos y químicos de la cavitación ocurren en tres regiones distintas (Mason & Vinatoru, 2023):

- Dentro de la propia burbuja, que puede considerarse un micro-reactor.
- En la región líquida inmediatamente adyacente a la burbuja, donde la temperatura no es tan alta.

- Cerca de la burbuja, la onda de choque producida en el colapso genera enormes fuerzas de cizallamiento.

Los beneficios del uso de la energía ultrasónica en química se pueden resumir en:

- Puede acelerarse una reacción o pueden ser necesarias condiciones de activación si se aplica la sonicación.
- Los períodos de inducción, al igual que los exotermos generalmente asociados con tales reacciones, a menudo se reducen significativamente.
- Las reacciones sonoquímicas a menudo utilizan reactivos más crudos que las técnicas convencionales.
- Las reacciones pueden ser activadas por ultrasonidos sin necesidad de aditivos.
- Se puede reducir el número de pasos que normalmente se requieren en una ruta sintética.
- En algunas situaciones, una reacción puede dirigirse a una vía alternativa.

La sonoquímica puede ser capaz de activar reacciones químicas que son imposibles de realizar utilizando un enfoque convencional, mediante el calentamiento selectivo de reactivos. En condiciones extremas se podrían acelerar reacciones de hidrólisis o condensación (M. R. Luo, 2016). La sonicación de un medio líquido genera efectos químicos y físicos (Pollet & Ashokkumar, 2019). Cuando se aplica ultrasonido a un medio líquido, se producen varios efectos que pueden utilizarse en el procesamiento de materiales:

- Físico: la acción abrasiva y erosiva de los micro-chorros que golpean la superficie del material puede eliminar los contaminantes o endurecerlo y texturizarlo, proporcionando una superficie ideal para el recubrimiento posterior.
- Química: la generación de radicales y otras especies reactivas puede oxidar el sustrato. Al mismo tiempo, las altas temperaturas y presiones localizadas pueden romper los enlaces en la superficie de materiales como polímeros y plásticos (D. Chen & Sharma |, 2011).

El grado de producción de radicales depende de dos variables: (1) la cantidad de vapor atrapado en la burbuja en el momento del colapso transitorio y (2) el pico de temperatura alcanzado en la burbuja durante el colapso. La segunda variable impacta significativamente en la producción de radicales al disociar las moléculas de vapor. Los efectos físicos del ultrasonido y la cavitación pueden ser agresivos, por efecto principal generar una fuerte convección en el medio líquido en bulto a través de varios mecanismos: micro-flujos, micro-turbulencia, ondas de choque y micro-chorros (D. Chen & Sharma |, 2011). Sin embargo, el ultrasonido en sí mismo (sin cavitación) podría producir efectos químicos al ordenar a las moléculas en el fluido que produzcan una estructura similar a la de un sólido. La fase de compresión podría inducir orden en los líquidos, lo que permitiría que se desarrollen cargas en la estructura similar a un sólido (Mason & Vinatoru, 2023).

Por lo tanto, la cavitación causada por ultrasonidos podría provocar efectos físicos y químicos. Los efectos físicos están relacionados con la micro transferencia de masa, la aceleración de la limpieza, la extracción, la degradación de polímeros y otros procesos. Los efectos químicos se atribuyen a la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  y  $\cdot\text{H}$ , que pueden generar o influir en algunas reacciones químicas. Es bien sabido que la intensidad de estos efectos físicos y químicos depende de varios factores, como las propiedades físicas de los medios, la frecuencia emitida y la intensidad (D. Chen & Sharma |, 2011). Por ejemplo, la cavitación produce radicales de disolvente; en el caso del agua, estas especies son radicales  $\cdot\text{H}$  y  $\cdot\text{OH}$ , mientras que el agua saturada de oxígeno genera  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y la presencia de aire da lugar al ácido nitroso. Donde una mayor oxidación promueve la síntesis de ácido nítrico. Esta secuencia constituye un mecanismo para la fijación del nitrógeno atmosférico bajo sonicación (D. Chen & Sharma |, 2011).

Retomando los efectos físicos, las condiciones de alta temperatura que se producen pueden promover reacciones químicas. Donde las altas presiones generadas dentro de las burbujas de cavitación también juegan un papel igualmente importante. La alta presión que se libera al medio en forma de ondas de choque, son lo suficientemente fuertes como para perturbar la estructura molecular del sustrato presente y cambiar su reactividad. La reactividad química en un sistema también puede ser mejorada por las fuerzas de corte o cizallamiento generadas debido a las oscilaciones de las burbujas, el colapso de estas y las subsecuentes ondas de choque. Las ondas de choque, un fenómeno interesante que ocurre en el colapso de burbujas asimétricas, pueden acelerar la actividad química como resultando de la formación de micro-chorros, que a su vez causan erosión, fragmentación y depresiones localizadas. En un sistema sonificado, además del cizallamiento causado por la implosión de la burbuja este corte también se genera durante la oscilación de la burbuja a consecuencia del micro-flujo acústico (Pollet & Ashokkumar, 2019).

Se han propuesto muchas teorías diferentes para los efectos sonoquímicos de los ultrasonidos, como las condiciones supercríticas, la descarga de plasma, los fenómenos eléctricos y el centro termolítico (punto caliente) (Główniak et al., 2023). Este último es el más aceptado, debido al conocimiento obtenido del modelo de Shell, que destaca tres dominios de temperatura diferentes:

- La burbuja de cavitación propiamente dicha: el interior caliente de las burbujas que colapsan donde existen transitoriamente condiciones extremas de temperatura y presión, que genera radicales altamente reactivos, a partir de solutos volátiles y moléculas de gas, que se difunden en la burbuja durante la fase de expansión inducen reacciones químicas que producen productos que son típicos de las reacciones de pirólisis o combustión en la fase gaseosa. Las moléculas de agua se descomponen en radicales de hidrógeno e hidróxido. Si las moléculas tensoactivas están presentes, los radicales secundarios se forman cuando los radicales primarios las atacan.
- Interfaz burbuja/solución: las regiones interfaciales entre las burbujas de cavitación y la solución en bulto donde se acumulan solutos no volátiles en esta región pueden sufrir descomposición térmica e inducir reacciones radicales. Aunque la temperatura es alta, es más baja que la del núcleo de la burbuja. Se estima que esta zona de reacción en interfase tiene un espesor de unos 200 nm y se informa que alcanza temperaturas de alrededor de 2000 K durante el colapso de la burbuja.
- Solución: los solutos que no son tensoactivos permanecen en la solución en bulto, donde los radicales, producidos dentro de la burbuja y en la región interfacial, que sobreviven a la migración desde la interfase pueden sufrir reacciones con los solutos presentes en la solución en bulto. En tales casos, los radicales redox generados dentro de las burbujas de cavitación se difunde en la masa y reaccionan con dichos solutos (D. Chen & Sharma |, 2011; M. R. Luo, 2016; Pollet & Ashokkumar, 2019).

## 1.2 Propósito

Las zeolitas son de relevancia industrial con amplia aplicabilidad y se utilizan especialmente en reacciones catalizadas por ácidos, debido a su acidez superficial inherente asociada a los sitios ácidos de Brønsted y Lewis (Murcia-López et al., 2017). Mediante la regulación de las estructuras porosas, las composiciones y acidez de la estructura, las formas y tamaños de los cristales, así como la sinergia con las especies activas

incorporadas, se han diseñado zeolitas modificadas y materiales compuestos a base de zeolitas para catalizar reacciones que son desafiantes o técnicamente inaccesibles para catalizadores convencionales (Y. Li & Yu, 2021). Las propiedades ácido-base superficiales tienen un impacto importante en el alcance de las reacciones catalíticas. (Murcia-López et al., 2017). La arquitectura de la estructura de la zeolita, su porosidad limitada y su superficie interna son los factores clave que pueden ser influenciados en el tamaño de las nanopartículas y su dispersión (Mekki et al., 2021).

La energía ultrasónica se puede utilizar para la síntesis de metales y polímeros, compuestos orgánicos, partículas semiconductoras, procesamiento de cuero, administración de medicamentos, limpieza de equipos industriales, colisiones entre partículas y acoplado con reacciones electroquímicas (Dehghani & Tadjarodi, 2020). La irradiación por ultrasonido ha sido aplicada a la preparación de zeolitas modificadas con hierro, ya que la preparación clásica produce catalizadores con gran número de cúmulos de óxidos de metal en la superficie. Por lo tanto, el método sonoquímico contrarresta este problema a causa de que genera partículas más pequeñas, reduce el tiempo de preparación del catalizador, incrementa la cristalinidad del material preparado y acelera la dispersión de especies activas en la superficie de las zeolitas (Chlebda et al., 2018). Esta dispersión lleva a una mejora en la distribución de las fases activas y además optimiza la actividad del catalizador en las reacciones catalíticas (Oruji et al., 2019). Por estas razones, surge el interés de modificar zeolitas con hierro por un método asistido por ultrasonido empleando iones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , con el objetivo de entender las formas activas de hierro de una zeolita en las actividades catalíticas.

### 1.2.1 Sonoquímica de zeolitas

Así mismo, las estructuras de tipo FAU también se ven beneficiadas cuando se modifican por un método asistido por ultrasonido con diferentes iones ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ), especies metálicas (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Pd, Cd, Pt y La) y compuestos como  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-C}_3\text{N}_4$ , TBAOH y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . De forma general, el aplicar ultrasonido en las diferentes condiciones aumenta la eficiencia, reduce el tiempo de tratamiento, promueve la distribución homogénea de las especies y aumenta la actividad catalítica y la selectividad en comparación con los métodos convencionales evaluados. Estudiando la modificación de los sitios de intercambio iónico ocupados por cationes de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición para mejorar las propiedades de zeolitas FAU (Tabla 1). Al intercambiar una zeolita FAU por un método asistido por ultrasonido a diferentes tiempos de contacto y concentración inicial de cationes de metales alcalinos

y alcalinotérreos (mono, di y trivalentes) demostrando que la concentración de iones intercambiados aumentaba en comparación con los valores alcanzados por el método tradicional (Çakıcıoğlu-Özkan & Erten-Kaya, 2017; Erten-Kaya & Cakicioglu-Ozkan, 2012), al igual que el rendimiento catalítico (Rakmae et al., 2016).

**Tabla 1.** Tratamiento post síntesis bajo irradiación con ultrasonido para la modificación de faujasita con diferentes elementos.

Modificación	Zeolita	Zeolita modificada	Condiciones de Sonicación	Ref.
Metales alcalinos y alcalinotérreos	NaY	K/Na-Y	28 kHz, 100 W, 10 min, RT	(Rakmae et al., 2016)
	NaX	Li-X	20 kHz, 500 W, 0-300 min, 70 °C	(Erten-Kaya & Cakicioglu-Ozkan, 2012)
	NaX	Ca-X Ce-X Ce-X	20-35 kHz, 125-320 W, 0-300 min, 70 °C	(Çakıcıoğlu-Özkan & Erten-Kaya, 2017)
	Y	La NPs/Y	200 W, 20 kHz, 30 min, RT	(Oruji et al., 2019)
	Y	Pt NPs/Y	150 W, 1 h, RT	(Dehghani & Tadjarodi, 2020)
	Y	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Pd NPs/Y	150 W, 1 h	(Dehghani et al., 2019)
	Y	Pd NPs/Y	150 W, 1 h	(Tadjarodi et al., 2018)
	Y	Ni/Co NPs@Y	20 kHz, 90 W, 45 min	(Sharifi et al., 2015)
	Y	Fe-Y	5-120 min, 60 °C, pH=3	(Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Cabrera, et al., 2024)
	Y	Fe@Y	30 min, 60 °C, pH=5 o 9	(Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicauros, et al., 2024)
Metales	Y	Cu@Y	20 kHz, 60 W, 20 min, RT	(Jodłowski et al., 2021)
	USY	Cu@USY	20 kHz, 60 W, 20 min, 60 °C	(Chlebda et al., 2018)
	Y	Fe@Y	20 kHz, 60 W, 20 min, 60 °C	(Chlebda et al., 2018)
	USY	Fe@USY	20 kHz, 60 W, 20 min en baño de hielo	(Kuterasiński et al., 2019)
	USY	Cu@USY Co@USY Fe@USY Cr@USY	20 kHz, 60 W, 20 min en baño de hielo	(Kuterasiński et al., 2019)
	Y	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Y NPs	150 W, 1 h	(Heidari et al., 2018)
	NaX	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /X	1 h, 25 °C	(Sadeghi et al., 2020b)
	NaX	CdS NRs/ NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /X	30 min, 25 °C	(Sadeghi et al., 2020b)
	NaX	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CdO/X	1 h, RT	(Sadeghi et al., 2021)
	NaY	MoS <sub>2</sub> NFs/CdS NRs/MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY MoS <sub>2</sub> NFs/CdS NRs/NaY	1h, RT	(Sadeghi et al., 2020a)
Formación de Mesoporos	Y	Dealuminación	28 kHz, 600 W, 30 min	(Hosseini et al., 2015)
	Y	Y Mesoporosa	60 Hz, 5 min, 65°C	(R. Zhang et al., 2020)
	Y	Desilicación	20 kHz, 60 W, 30 min, 80 °C	(Kuterasiński et al., 2020)
	Y	Y jerárquica	20 kHz, 200 W, 20, 40 y 60 min, 30 °C	(Oruji et al., 2018)

Metal-Zeolita= ion metálico intercambiado, Metal/Zeolita= metal soportado, Metal@Zeolita= metal fijado o encapsulado, NPs=nanopartículas, NFs= nanofibras, NRs=nanorodillos, RT= temperatura ambiente.

Al intercambiar con iones de metales de transición, las propiedades obtenidas (resistencia a los halógenos, su bajo costo, su alta actividad catalítica y selectividad) los convirtieron en sustitutos de catalizadores utilizados de metales preciosos y raros. Por lo tanto, la introducción de metales de transición en zeolitas puede proporcionar catalizadores con propiedades de oxidación, creando un efecto sinérgico con las propiedades inherentes del propio marco zeolítico (J. Zhang et al., 2022). Sobre la base de estos datos, la sonoquímica ha facilitado y acelerado la síntesis de zeolitas metálicas compuestas altamente activas, por ejemplo, nano fotocatalizadores  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Y}$  (dispersión más uniforme) (Heidari et al., 2018),  $\text{CdS NRs/NiFe}_2\text{O}_4/\text{X}$  (Sadeghi et al., 2020b),  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CdO}/\text{X}$  (Sadeghi et al., 2021) y  $\text{MoS}_2 \text{ NFs}/\text{CdS NRs}/\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{NaY}$  (Sadeghi et al., 2020a). Materiales preparados mediante sonicación a temperatura ambiente, demostrando la versatilidad y comodidad de la aplicación de métodos ultrasónicos.

El primer estudio sobre la modificación asistida por ultrasonidos de la zeolita Y fue reportado por (Hosseini et al., 2015), que investigaron una dealuminación asistida por ultrasonidos de zeolita Y en una solución de etanol-acetil acetona como agente quelante, logrando una dealuminación rápida (30 min) y cómoda en condiciones sencillas y combinando métodos. Proceso de eliminación de aluminio o sílice de la estructura produciendo una migración y reorganización de átomos estructurales generando una zeolita rica en sílice (Zang et al., 2023). Posicionando a la sonicación como un método complementario para generar mesoporosidad en zeolitas, debido al aumento en la interacción entre el sólido y el solvente, mejorando la dealuminación y desilicación (Hosseini et al., 2015).

Posteriormente se realizaron estudios postsíntesis para la dealuminación y desilicación sonoquímica zeolita Y, evidenciando ser un método más eficiente en energía y tiempo generando zeolitas mesoporosas jerárquicas a partir de una dealuminación-desilicación secuencial. Enfatizando que la irradiación ultrasónica de una zeolita Y en un medio alcalino es una alternativa prometedora para la desilicación, comparada con el calentamiento hidrotermal convencional, reduciendo el tiempo de tratamiento a 5 min frente a 30 min (R. Zhang et al., 2020). Donde el método de tratamiento alcalino asistido por ultrasonido produce más mesoporos y una menor destrucción de la estructura zeolítica (Oruji et al., 2018). Así mismo, la desilicación asistida por sonoquímica produce una zeolita Y jerárquica irradiando por 30 min, obteniendo mayor mesoporosidad y propiedades catalíticas mejoradas. (Kuterasiński et al., 2020). Estos trabajos sugieren la posibilidad de investigaciones adicionales entre la irradiación ultrasónica y la zeolita como: como la potencia de irradiación, el tipo de disolvente y la temperatura de la solución (Oruji et al., 2018).

## Capítulo 2. Antecedentes

---

Se han empleado varias técnicas para introducir metales en la estructura de la zeolita Y, incluyendo el intercambio iónico, la impregnación precipitación e hidrotermal (J. Zhang et al., 2022). Estos enfoques se han utilizado para la incorporación de varios metales y se han aplicado en diferentes procesos, como el fraccionamiento catalítico, la desulfuración y la desproporcionalización. Sin embargo, estos métodos pueden llegar a tener una exigencia de un largo tiempo de síntesis (Oruji et al., 2019). Cuando se desarrollan catalizadores de zeolita altamente activos y selectivos, se deben considerar varios factores, como el tipo de zeolita, la estructura y la acidez/basicidad. El método de preparación de zeolita también afecta la eficiencia catalizadora. Por lo tanto, la síntesis asistida por ultrasonido podría ser un método eficiente para la producción de catalizadores a base de zeolitas.

El primer estudio sobre la modificación asistida por ultrasonidos mediante la dealuminación de zeolita Y en una solución de etanol-acetil acetona como agente quelante (tratamiento con acac) fue reportado por Hosseini et al. (2015). Desarrollando un método novedoso que permite un aumento considerable en el grado de dealuminación en contraste con el propio tratamiento con acac ( $\Delta\text{Si}/\text{Al}=\text{)$  de Y (0.36),  $\text{NH}_4\text{Y}$  (0.8), HY (0.94) y NaY (1.16) en un período muy corto (30 min) en condiciones sencillas combinando el tratamiento con acac con la sonicación. Cristalinidad inalterable (Hosseini et al., 2015). Años más tarde, un estudio evidenció que la irradiación ultrasónica en un tratamiento alcalino de dealuminación-desilicación post-síntesis de zeolita Y puede producir una zeolita Y mesoporosa jerárquica de manera más eficiente que el método hidrotermal convencional, reduciendo el tiempo de tratamiento a 5 min y produciendo un catalizador que incluso a las 11 h en corriente mantuvo una actividad catalítica cercana al 97% (R. Zhang et al., 2020).

La energía ultrasónica puede sintetizar metales y polímeros, compuestos orgánicos, partículas semiconductoras, procesamiento de cuero, administración de medicamentos, limpieza de equipos industriales, colisiones entre partículas y acoplamiento con reacciones electroquímicas (Dehghani & Tadjarodi, 2020). El uso de ultrasonidos durante la preparación de la solución salina metálica puede conducir a una mejor dispersión de las especies metálicas sobre la superficie del catalizador (Chlebda et al., 2018). Las cantidades de hierro en los catalizadores de referencia fueron similares a las preparadas sonoquímicamente (Chlebda et al., 2018). Además, la irradiación ultrasónica durante la síntesis acelera la dispersión de especies activas en la superficie de la zeolita y reduce el tiempo de preparación del

catalizador en comparación con los métodos convencionales como la impregnación y la precipitación. Además, podría ampliarse fácilmente a nivel comercial (Oruji et al., 2019).

Hasta donde sabemos, la primera modificación asistida por ultrasonidos de una zeolita fue la introducción de hierro por intercambio iónico en estado líquido en ZSM-5. Este método novedoso consiste en el uso de una solución metanólica rigurosamente seca acompañada de agitación con ultrasonido, aumentando el intercambio de 30% al 80%. Logrado mediante ultrasonido la precipitación de hierro en forma de pequeños nanocúmulos que contienen oxígeno dentro de la matriz de zeolita después de la calcinación (Joyner & Stockenhuber, 1999). A raíz de esta publicación, la faujasita X, Y y USY han sido modificadas por un método asistido por ultrasonidos, el intercambio iónico ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ) (Erten-Kaya & Cakicioglu-Ozkan, 2012), precipitación de nanopartículas de metales nobles (La (Oruji et al., 2019), Pt (Dehghani & Tadjarodi, 2020) y Pd (Tadjarodi et al., 2018)) y las especies soportadas por metales de transición temprana (ETM) (Cu (Jodłowski et al., 2021; Kuterasiński et al., 2019), Ni (Dehghani et al., 2019), Co, Cr (Kuterasiński et al., 2019), Fe (Chlebda et al., 2018; Kuterasiński et al., 2019)), respectivamente, en todos los casos reduciendo el tiempo de tratamiento y aumentando: eficiencia, dispersión, distribución homogénea de especies, actividad catalítica y selectividad.

## 2.1 Ventajas de modificar zeolita Y por sonoquímica

La zeolita Y ha sido modificada con distintos metales por ultrasonido (Tabla 2) la modificación de HY con nanopartículas de La, se compararon tres métodos diferentes, impregnación, precipitación y una combinación de precipitación asistida por ultrasonido, revelando que incorporar ultrasonido dispersaba mejor las nanopartículas de La produciendo un catalizador a base de zeolita con resistencia a la acidez moderada, mayor vida útil y menos formación de coque (Oruji et al., 2019).

**Tabla 2.** Modificación de zeolita Y con metales asistido por ultrasonido

Autores	Fe Zeolita	Aportación	Conclusión	Condiciones
(Dehghani & Tadjarodi, 2020)	Pt@Y	Precipitación por US	Compatible para reacciones redox en celdas de combustible	1 g FAU y 0.04 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ sonicado por 60 min
(Tadjarodi et al., 2018)	Pd@Y	Precipitación por US	Mejor rendimiento para reacción de acoplamiento Suzuki Miyaura	1 g FAU y 0.04 g $\text{PdCl}_2$ sonicado por 60 min
(Dehghani et al., 2019)	$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Pd}@Y$	Soporte y precipitación de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ y Pd por US	Mejor selectividad en acoplamiento Suzuki Miyaura	1 g FAU, 0.05g de $\text{PdCl}_2$ y 0.05 g de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ por 60 min
(Oruji et al., 2019)	La@Y	Comparación de impregnación y US	Mas selectivo para el fraccionamiento de hidrocarburos	FAU y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a pH 8.5 sonicado por 30 min
(Sharifi et al., 2015)	NiCo@Y	Precipitación por US	Mejor rendimiento en la producción de biogás	FAU, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0-7% y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0-7% sonicado por 45 min

IM= impregnación, US= ultrasonido

Así mismo, nanopartículas de Pt también se han sintetizado y soportado con éxito en zeolita Y por ultrasonido de manera rápida y a baja temperatura, con cristales de 14 nm distribuidas homogéneamente en la superficie (Dehghani & Tadjarodi, 2020). Sin ser la excepción, nanopartículas de Pd (Tadjarodi et al., 2018) y de Pd y ferrita de níquel (Dehghani et al., 2019) también se vieron beneficiadas al emplear una metodología asistida por ultrasonido. Esto demuestra que la irradiación por ultrasonido tiene el potencial de ser un enfoque amigable con el medio ambiente, eficaz en el tiempo y de bajo costo (Dehghani & Tadjarodi, 2020), produciendo catalizadores con una distribución uniforme de las nanopartículas manteniendo la alta selectividad catalítica (Dehghani et al., 2019).

Estas propiedades mejoradas son atribuidas a los efectos de la irradiación ultrasónica durante la síntesis de las nanopartículas por la dispersión acelerada de las especies activas en la superficie de la zeolita, lo cual se traduce en la mayoría de los beneficios observados en comparación con los métodos convencionales (Oruji et al., 2019). Estos mismos métodos asistidos por sonoquímica también se han utilizado para sintetizar y optimizar catalizadores bimetálicos de Ni/Co sobre zeolita Y observando las mismas mejoras detectadas para los catalizadores de zeolita Y con metales de La, Pd y Pt (Sharifi et al., 2015).

## 2.2 Ventajas modificar zeolita Y con Fe por sonoquímica

Al aplicar los mismos métodos, los resultados son más complejos, cambiando de metal por Fe (Tabla 3), ya que este puede coexistir en diferentes estados de oxidación en la misma muestra de catalizador haciendo el análisis de la forma de hierro un reto. Por lo tanto, identificar la forma activa del hierro en los materiales de zeolita es un desafío debido a la amplia distribución de estructuras posibles de especies de Fe en las zeolitas. Sin embargo, la preparación ultrasónica con Fe produce catalizadores con pequeños cúmulos de óxido de Fe en la superficie. Los catalizadores preparados a base de zeolita Y y USY se pueden clasificar como altamente cargados y contienen incluso más hierro de lo que muestra la literatura. Para muestras de catalizadores preparadas por ultrasonido, se pueden observar cantidades significativas de grupos oligoméricos de  $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$ . Estas especies de  $\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_y$  se localizan dentro de los poros de zeolita y se sospecha que estas pudieran ser sitios activos (Chlebda et al., 2018). Aunque, el mecanismo de estas zeolitas de Fe no es tan sencillo, lo que significa que la sinergia entre las especies activas podría influir en la reacción. Estos mismos efectos se observaron con la zeolita Y modificada con especies de Cu, Co, Cr y Fe por intercambio iónico asistido por ultrasonido, concluyendo que las concentraciones sitios ácidos de Brønsted

son más altas en comparación con las muestras modificadas por el método convencional (Kuterasiński et al., 2019).

**Tabla 3.** Modificación de Zeolita Y con Fe asistido por ultrasonido.

Autores	Fe Zeolita	Aportación	Conclusión	Condiciones
(Sadeghi et al., 2020a)	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY	Soporte por US	Mejora en la degradación de azul de metileno	0.15g de FAU y 0.15 g de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sonicado por 30 min
(Paris et al., 2020)	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Y	Soporte por US	Efecto sinérgico para la extracción de plomo	1.5 g FAU y 0.5 g de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sonicado por 1 h
(Meirelles et al., 2023)	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Y	Soporte por US	Adsorbente para Co <sup>2+</sup> y Mn <sup>2+</sup>	1.5 g de FAU y 0.5 g MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sonicado por 30 min
(Shirani et al., 2014)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Y	Precipitación por US	Adsorbente magnético para Cs <sup>+</sup> y Sr <sup>2+</sup>	FAU en 1 M FeCl <sub>3</sub> y 2 M FeCl <sub>2</sub> sonicado
(Jodłowski et al., 2021)	Cu@Y	Comparación de IE y US	Mayor actividad y selectividad en SCR deNO <sub>x</sub>	1.5 g de FAU en 100 mL a 0.5 M de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
(Chlebda et al., 2018)	Fe@Y	Comparación de IE y US	Cambio insignificativos [sitios ácidos] y mayor eficiencia en SCR deNO <sub>x</sub>	FAU en 0.5 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , sonicado por 20 min <60 °C
(Kuterasiński et al., 2019)	Fe@Y	Comparación de IE y US	Aumento en la concentración de BAS	FAU en 5 mM de nitrato de Fe sonicado por 20 min
(Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024)		Comparación de pH por US	Aumento de selectividad y diferencia en especiación	30 g Y en 500 mL de 0.023 M Fe <sup>2+</sup> a pH 3 sonicado por 5 min
(Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Cabrera, et al., 2024)	Fe@Y	Comparación de IE y US	Aumento de actividad catalítica	30 g Y en 500 mL de 0.023 M Fe <sup>2+</sup> a pH 3 sonicado por 120 min
(Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Cabrera, et al., 2025)		Modificación a pH 5 y 9 por US	Alteración de Si/Al, distribución de poros y especiación de Fe	2 g de FeY en 40 mL de amortiguador de amonio con 132µL 0.5 M Fe <sup>2+</sup> y 62 µL de 1M de Fe <sup>3+</sup>

Especies de hierro dentro de cavidades zeolítica= Fe@YIE= intercambio iónico, US= ultrasonido

Siguiendo este método, se modificó una zeolita comercial USY con Fe controlando el pH con una solución tampón con el método sonoasistido, encontrando que varios sitios activos de Fe pueden sintonizarse (a través del pH, el tiempo de sonicación y la cantidad de Fe), como las nanopartículas de Fe y el α-Fe, para la hidrólisis selectiva de la lactosa a 30 o 60 °C, respectivamente (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024).

## 2.3 Catálisis

Desde la introducción en la industria petrolera, las zeolitas proporcionan un gran papel en muchos procesos catalíticos y petroquímicos tales como en la producción de alto rendimiento de gasolina de alto octanaje o en la purificación y filtración de agua en adición de su impacto en la producción de combustibles y lubricantes más limpios (Ahmedzeki et al., 2016).

El uso de CBV500, una zeolita con estructura de faujasita (FAU), intercambiada con  $\text{NH}_4^+$ , ligeramente vaporizada y con una relación de Si/Al a granel de 2.6 (Verboekend et al., 2016), se ha utilizado para la conversión catalítica de la materia orgánica, concluyendo que la selectividad se puede afinar modificando la arquitectura de poros, tipo de acidez de los sitios activos, el contenido de agua en la reacción y la temperatura de esta (Sánchez-Velandia et al., 2023). Así mismo, el ajuste en la relación Si/Al modifica la acidez de la zeolita Y, lo cual es esencial para la selectividad de los productos impactando en el rendimiento catalítico (Dong et al., 2022). Esta zeolita Y de poro grande (anillo de 12 miembros) modificada con metales funge como un catalizador ideal para producir diésel o combustible para aviones, tiene alta tolerancia al vapor, una alta selectividad para compuestos aromáticos y baja formación de coque (Lee et al., 2022). Cabe señalar que estos catalizadores industriales de FCC están especialmente optimizados para materias primas derivadas del petróleo, por lo que existen oportunidades para desarrollar catalizadores y procesos adaptados a las materias primas de biomasa y plástico (Lee et al., 2022).

Se han realizado varios proyectos para la conversión de plásticos en una serie de productos de valor añadido (monómeros de alta pureza para repolimerización, hidrógeno, combustibles derivados del petróleo, olefinas ligeras, compuestos aromáticos, materiales de carbono funcionales, etc.), destacando el papel crítico del equilibrio entre los sitios metálicos y ácidos en el diseño de un catalizador bifuncional de metal/zeolita para mejorar la tasa de conversión y la selectividad de los procesos catalíticos heterogéneos (Dong et al., 2022). La valorización de la biomasa puede ser catalizada por materiales a base de zeolita (Mondelli et al., 2020), siendo compuestos furánicos bioderivados ampliamente estudiados debido a todo el espectro de aplicaciones que van desde el combustible y el disolvente hasta la síntesis orgánica, las moléculas biológicamente activas, e incluso la ciencia de los materiales (plásticos, resinas de embalaje, fibras, adhesivos, membranas, impresión 3D, etc.) (Kucherov et al., 2018). El estado del arte para estas reacciones catalizadas por zeolita de valorización de biomasa es a través de los siguientes centros activos: los sacáridos se despolimerizan por hidrólisis a través de BAS fuertes, para la isomerización de los monómeros, los centros catalíticos son LAS y para la deshidratación BAS (Yu et al., 2020).

Las zeolitas tienen un enorme potencial en la transformación y mejora de productos primarios de biomasa y procesos sostenibles en general (Lee et al., 2022; Perego et al., 2017). Sin embargo, para ser catalizadores atractivos en la producción a escala industrial estos materiales zeolíticos deben superar varios inconvenientes, obligándolos a tener las siguientes propiedades: (i) operar en disolventes verdes, preferiblemente en agua; (ii) la síntesis del catalizador zeolítico debe ser escalable e involucrar solo productos químicos no tóxicos, idealmente, un catalizador disponible comercialmente o una variante simple de un material disponible comercialmente; (iii) proceso catalítico altamente selectivo; (iv) por último, condiciones de reacción más nobles, por ejemplo, temperatura < 120 °C y a presión y atmósfera ambiente, preferibles para minimizar el escalado y los costes de explotación (Tempelman et al., 2021).

### **2.3.1 Hidrólisis de lactosa**

Durante la producción de lactosa, intervienen muchas operaciones unitarias, como la concentración, la cristalización (siembra, nucleación y crecimiento de cristales), el lavado, la centrifugación y el secado (Cheng, Hummel, et al., 2020). La lactosa está disponible comercialmente en una amplia gama de productos para diversos usos, incluidos alimentos infantiles, confitería y aplicaciones farmacéuticas (Cheng, Metzger, et al., 2020). Sin embargo, los precios de la lactosa han caído por debajo de su costo de producción, convirtiéndose en un ingrediente de bajo valor (Cheng, Hummel, et al., 2020; Cheng, Metzger, et al., 2020).

Actualmente se utilizan tecnologías alternativas para la eliminación de la lactosa, estas implican la purificación de la lactosa (cristalización, cromatógrafo y separación de membranas) y la conversión (hidrólisis enzimática y ácida) (Harju et al., 2012). Las limitaciones surgen del hecho de que estos dos métodos generales implican la eliminación de la lactosa de los artículos destinados al consumo humano o a la alimentación animal. Por lo tanto, el proceso debe garantizar que los artículos permanezcan seguros para el consumo, sin lactosa y sin alteraciones en sabor (Rocha & Guerra, 2020).

La conversión de corrientes acuosas de lactosa en nuevos productos de valor añadido se ha convertido en una prioridad de investigación (Cheng, Hummel, et al., 2020). En los últimos años, la investigación se ha dedicado cada vez más a la biomasa, una fuente sostenible, generalizada y limpia para producir energía. Por lo tanto, la valorización de la biomasa implica la transformación de los carbohidratos en monómeros valiosos, como glucosa, fructosa, xilosa, arabinosa, etc. (Yu et al., 2020). Aunque la lactosa por sí sola no

tiene el mejor valor comercial, puede transformarse en moléculas plataforma con una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos como combustibles, solventes, MOFs, síntesis, medicamentos y materiales (plásticos, envases, resinas, fibras, adhesivos, membranas e impresión 3D), por nombrar algunos (Kuchеров et al., 2018).

La lactosa, es un disacárido único que se encuentra en la leche de los mamíferos y puede estar presente en concentraciones que oscilan entre el 0 y el 10%, dependiendo de la composición láctea de cada especie. Está compuesto por dos monómeros de D-galactosa y D-glucosa con una fórmula química de 4-O- $\beta$ -D-galactopiranosil- $\alpha$ -D-glucopiranososa (Hassan et al., 2022). A pesar de la falta de interés comercial en la lactosa, esta molécula a través de la hidrólisis puede servir como precursor de metano, etanol, butanol, ácido acético, acetona, ácidos orgánicos, polisacáridos, lípidos, biopolímeros, antibióticos, productos para el cuidado de la salud, enzimas, vitaminas y aminoácidos. Ampliar la utilización de la lactosa no es una tarea trivial debido a su escasa solubilidad, baja dulzor y malabsorción por parte de una población específica (intolerancia a la lactosa) (Cheng, Metzger, et al., 2020).

Actualmente la lactosa es hidrolizada por una amplia gama de enzimas aisladas de almendras, melocotones, albaricoques, manzanas, órganos animales, levaduras, bacterias y hongos en diferentes sistemas (reactores de membrana, sistemas inmovilizados y extractos) (Harju et al., 2012). Al usar enzimas surgen muchos problemas, como la concentración de sustrato, el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la actividad enzimática y el costo. Otro enfoque es la hidrólisis ácida, la hidrólisis se lleva a cabo sobre un ácido mineral fuerte (por ejemplo, HCl) que permite casi el 100% de conversión en monómeros, pero el proceso sufre el uso intensivo de reactivos corrosivos, condiciones de reacción duras y la generación de productos no deseados (Lee et al., 2022). Estos dos métodos generales tienen limitaciones, ya que la lactosa se elimina de los productos lácteos disponibles comercialmente. Por lo tanto, cuando la lactosa no deseada está presente en los productos lácteos, estos deben seguir siendo seguros para el consumo, sin lactosa y sin alteraciones en sabor. Cuando se utilizan enzimas, la hidrólisis no debe estar por encima del 90% para evitar la alteración del sabor y el pardeamiento de las reacciones de Maillard. En cuanto a la hidrólisis ácida, esta última también es una preocupación, ya que conduce a múltiples pasos como la neutralización, la desmineralización y la decoloración, lo que la convierte en un importante desafío de ingeniería y, por lo tanto, no se adopta comercialmente (Harju et al., 2012; Hassan et al., 2022).

Los productos químicos derivados de la biomasa representan una parte cada vez mayor del mercado químico mundial, y se prevé que alcancen el 22% en 2025 (Lee et al., 2022). Dado el hecho de que la lactosa

ya está en el mercado a un precio bajo, es una excelente opción para reducir la utilización extensiva de recursos no renovables y la contaminación ambiental asociada, un problema importante bien reconocido en la sociedad moderna. La conversión de biomasa es una forma prometedora de superar la dependencia de la sociedad de los hidrocarburos fósiles (petróleo, carbón y gas), especialmente en las áreas de producción de combustibles y energía (Kucherov et al., 2018). Se han establecido sistemas catalíticos químicos reciclables y respetuosos con el medio ambiente que utilizan diversos ácidos sólidos como el ámbar, el carbono sulfonado, el carbono oxidado y las zeolitas (Lee et al., 2022). Curiosamente, la industria del petróleo de refinación procesa el petróleo crudo a través de craqueo catalítico fluidizado, para convertir los componentes de hidrocarburos de alto punto de ebullición y alto peso molecular en productos más valiosos (Zang et al., 2023) como gasolina, aromáticos, diésel, petróleo pesado y cera (Dong et al., 2022). Tanto las refinerías de petróleo como las biorrefinerías se centran en mejorar las propiedades catalíticas de las zeolitas Y, que es un componente principal para el craqueo catalítico del petróleo crudo (C. Liu et al., 2015) e hidrólisis, deshidratación, epi-/isomerización, aldólica-condensación, retro-aldol e hidrogenación por transferencia de biomasa (Mondelli et al., 2020). Tener un amplio rango de estudio para las aplicaciones de la lactosa.

Estos materiales zeolíticos, como catalizadores de ácidos sólidos, se aplican ampliamente en la transformación catalítica de azúcares. Los sitios ácidos de Brønsted y Lewis pueden existir simultáneamente en las zeolitas, lo que significa que el proceso de preparación de las zeolitas puede producir una alta selectividad para diferentes reacciones (Yu et al., 2020). Los disacáridos son hidrolizados por los sitios ácidos de Brønsted, dando lugar a dos monosacáridos (Saravanamurugan et al., 2017). Luego, estos monosacáridos pueden reaccionar aún más donde se produce la isomerización en el sitio ácido de Lewis y la deshidratación en los sitios ácidos de Brønsted (Saravanamurugan et al., 2017; Yu et al., 2020). Además de la isomerización, los catalizadores de zeolita ácida de Lewis también pueden exhibir actividad en la deshidratación y escisión de carbohidratos (Saravanamurugan et al., 2017). Específicamente para la glucosa, la acidez de Brønsted mejora las tasas de conversión al aumentar la red de protones en el medio de reacción, mejorando la tasa de isomerización de la glucosa a fructosa y facilitando la deshidratación de la fructosa a 5-(hidroximetil) furfural (HMF) (Tempelman et al., 2021). Aunque la utilización química de HMF desde un enfoque basado en la biomasa ha sido objeto de una investigación masiva, el desarrollo de compuestos furánicos bioderivados en general está aumentando rápidamente (Kucherov et al., 2018).

Sin embargo, los materiales a base de zeolita mostraron una mayor eficiencia en la conversión de hexosas y triosas, especialmente en medios acuosos cuando se modificaron con metales (Mondelli et al., 2020). En

comparación con los catalizadores de zeolita sin metal, los catalizadores de zeolita sin metal, Pt, Fe, Mo, Zn, Co, Ni o Cu mostraron una mayor actividad catalítica para la formación de aromáticos, siendo los tres primeros metales los más efectivos (Dong et al., 2022).

Las zeolitas de hierro muestran una alta selectividad en quimioterapias bajo el fuerte requisito previo de que el metal de transición permanezca anclado en posiciones adicionales del marco en forma de sitios aislados o grupos de baja nuclearidad, con especies más aglomeradas que activan caminos hacia una variedad de productos secundarios (Mondelli et al., 2020). Otro aspecto importante es el equilibrio metal-ácido (MAB: la relación molar metal-ácido), ya que se ha informado que desempeña un papel esencial en la determinación de la ruta de reacción y la distribución del producto (Dong et al., 2022). Se han utilizado muchas metodologías para la preparación de zeolitas modificadas con Fe, buscando materiales con alta selectividad. En este caso específico, la química del Fe es compleja y el control del resultado de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis es una tarea difícil. Aunque el mecanismo exacto aún no se comprende completamente, cuando se utiliza la irradiación ultrasónica, se han logrado algunos avances en la comprensión de los sitios activos de la estructura del Fe. Además, el uso de esta tecnología para la modificación de zeolitas ha demostrado ser una tecnología prometedora para la generación de materiales con mayor actividad catalítica (Chlebda et al., 2018).

Se ha observado que la hidrólisis de los disacáridos es mayor en las zeolitas FAU gracias al tamaño de poro de  $\sim 0.74$  nm con una superjaula de  $\sim 1.3$  nm (Wach et al., 2018). La lactosa tiene un diámetro cercano a  $\sim 0.88$  nm, gracias a la capacidad de la lactosa para adoptar una forma elíptica (He et al., 2014). De lo cual podemos inferir que la difusión no es un problema. Sin embargo, en cuanto al sitio activo, se han adoptado la despolimerización hidrolítica, reductora, oxidativa y térmica para la escisión selectiva de los enlaces de éter interunitario de los polímeros orgánicos (Lee et al., 2022). En comparación con el enlace  $\alpha$ -glicosídico, el enlace  $\beta$ -glicosídico es difícil de hidrolizar en las mismas condiciones. Por lo tanto, la mayoría de los estudios sobre hidrólisis de polisacáridos se centran en la hidrólisis del enlace  $\beta$ -1,4-glicosídico (Yu et al., 2020). La energía de disociación del enlace de los enlaces de éter es normalmente menor que el enlace C-C, que es una de las razones por las que la escisión del éter se puede llevar a cabo a bajas temperaturas de reacción (Lee et al., 2022). Las zeolitas con sitios ácidos más fuertes son más efectivas para la escisión de enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos a través de la hidrólisis (Yu et al., 2020). Por lo tanto, el ajuste de la relación Si/Al de la zeolita puede influir en la afinidad de los disacáridos (He et al., 2014). Por lo tanto, la densidad del ácido juega un papel importante en la actividad de las zeolitas (Yu et al., 2020). En general, un MAB alto podría aumentar la tasa de isomerización en los sitios metálicos y ralentizar la hidrólisis sobre los sitios

ácidos de Brønsted. Por el contrario, un MAB bajo puede producir menos productos isomerizados con un peso molecular más bajo (Dong et al., 2022).

Los catalizadores heterogéneos tienen un amplio potencial de ajuste, ya que pueden tener una actividad y selectividad variables, sin embargo, la falta de comprensión de los sitios activos genera una baja capacidad de ajuste. A sus limitaciones se suman las duras condiciones de reacción y los problemas de difusión (Kleij, 2018). Los catalizadores mejoran la economía del proceso al cambiar las condiciones de reacción a temperaturas más suaves y presiones más bajas (Lee et al., 2022). Además, la comprensión del mecanismo de reacción es esencial para alcanzar los objetivos para el desarrollo de un catalizador heterogéneo eficaz muy deseado (Tempelman et al., 2021). Por lo tanto, un desafío clave es identificar un catalizador que permita la activación selectiva de uno de los enlaces C-O bilaterales en enlaces de éter en poliéteres. (Lee et al., 2022). El objetivo de este estudio es producir una zeolita Y modificada con Fe mediante un enfoque sonoquímico con sitios activos adecuados para la hidrólisis de la lactosa y el aislamiento de los subproductos formados. Identificación de parámetros clave para la síntesis de un material prometedor para la hidrólisis de lactosa.

### **2.3.2 Benceno a fenol**

La reacción de benceno a fenol ha llamado la atención, ya que el proceso de tres pasos del cumeno produce el 90 % del fenol (un producto de valor añadido) a partir del benceno (un contaminante cancerígeno). La desventaja de este método es la producción simultánea de cetonas, que deben separarse ya que el fenol se emplea como molécula precursora ampliamente utilizada para la síntesis química de nailon-66, varios polímeros y productos farmacéuticos (Pérez & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, 2018; Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018). Sin embargo, las zeolitas que contienen Fe han demostrado ser materiales miméticos a las enzimas como consecuencia de poseer sitios activos de Fe con alta selectividad a temperatura y presión ambiente para el POBP (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018; Y. Wang et al., 2023). Se han llevado a cabo investigaciones sobre la generación de un proceso de un solo paso para la oxidación selectiva de benceno a fenol empleando varios materiales, incluidas zeolitas que contienen Fe, bajo la influencia de diferentes oxidantes  $H_2O_2$ ,  $N_2O$ ,  $O_2$  y  $H_2$  en soluciones de acetonitrilo o agua (Mancuso et al., 2020).

Entre la Fe-zeolita más estudiada para la hidroxilación selectiva de benceno a fenol se encuentra el Fe-ZSM-5 activado por  $N_2O$ , cuyo sitio activo se caracteriza por ser un sitio activo extrarreticular llamado  $\alpha$ -Fe (II), que es activado por óxido nitroso y calor (por encima de 300 °C) para formar un  $\alpha$ -O intermedio reactivo (Joyner & Stockenhuber, 1999; Wąclaw et al., 2004; Xia et al., 2008; Xiao et al., 2019). Sin embargo, Fe-ZSM-5 no es la única zeolita que puede estabilizar el  $\alpha$ -Fe, este sitio activo también se encuentra en BEA, FER, CHA y FAU (zeolitas con anillos de seis miembros, 6MR) (Bols, Devos, et al., 2021). Por lo tanto, se emplearon cálculos teóricos y simulaciones para la configuración estructural del  $\alpha$ -Fe/O, aunque solo se consideraron ZSM-5, FER, CHA y BEA (Bols et al., 2018; Bols, Snyder, et al., 2021; Hallaert et al., 2017; Rhoda et al., 2022; Snyder, Böttger, et al., 2018; Snyder et al., 2016a, 2021), donde BEA fue el material más prometedor seleccionado para la investigación experimental sobre la hidroxilación de benceno a fenol (Snyder, Bols, Rhoda, et al., 2018).

La creación de  $\alpha$ -O a través de la descomposición del  $N_2O$  es una reacción que también tiene lugar por encima de los 300 °C para el Fe-FAU (L. Li et al., 2008). Sin embargo, se detectó  $\alpha$ -Fe en una serie de zeolitas Fe-FAU preparadas por un método sonoasistido a 60 °C (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024), y además de la evidencia de que el FAU intercambiado con Fe puede producir fenol (Abbo & Titinchi, 2009) sugiere que estas muestras preparadas por el método asistido por sonido podrían catalizar el POBP, creando catalizadores zeolíticos basados en Fe que están activos a temperaturas relativamente bajas. Debido a la simplicidad, un catalizador ideal debería catalizar cualquier reacción, incluida la oxidación de benceno a fenol en agua, con aire como oxidante, a temperatura y presión ambientes. Esta reacción se probó con un catalizador no zeolítico a base de Fe en agua con  $H_2O_2$  como oxidante, hidroxilando con éxito el benceno a fenol con productos secundarios como catecol, resorcinol, hidroquinona y benzoquinona, todos los cuales son productos fenólicos hidroxilados (Mancuso et al., 2023). Como era de esperar, un catalizador de zeolita Fe-Y en las mismas condiciones (agua y  $H_2O_2$  como oxidante) también fenol hidroxilado (Long et al., 2009). Al evaluar la fuente de oxígeno en el fenol, la sustitución del disolvente por acetonitrilo por  $H_2O_2$  como oxidante demostró que el átomo de oxígeno en el fenol proviene de  $H_2O_2$  (Abay et al., 2022). Sin embargo, este estudio evidenció que el uso de  $H_2O_2$  como oxidante disminuye la selectividad del fenol al promover la hidroxilación del fenol. Cuando se probó esta reacción en agua con aire y un fotocatalizador no zeolítico, se catalizó la oxidación de benceno a fenol con alta selectividad, lo que demuestra que la fuente de oxígeno del fenol es agua (Xie et al., 2023), lo que indica que se puede obtener una alta selectividad para el POBP en un entorno basado en agua.

Teniendo en cuenta el interés en el sistema Fe-FAU, y también teniendo en cuenta el hecho de que la flexibilidad de las propiedades de los soportes de zeolita permite modificar fácilmente los materiales preparados sobre su base, y la compleja química de los óxidos-hidróxidos de hierro, podemos concluir que este sistema aún necesita más investigación. El único sitio catalíticamente activo bien estudiado en la zeolita de Fe es el sitio  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O, que está involucrado en el POBP de baja temperatura (Bols et al., 2020). No solo es necesario distinguir entre los tipos de especies de hierro presentes y los sitios activos precisos para reacciones específicas (van Bokhoven & Lamberti, 2014), sino también para seleccionar las condiciones para su preparación reproducible. Se propone la modificación de la zeolita Y con especies de Fe utilizando el método sonoasistido para desarrollar condiciones más homogéneas, reproducibles y selectivas para la preparación de sitios activos específicos de Fe para estabilizar especies de hierro en una zeolita (Chlebda et al., 2018). En este trabajo se modificó zeolita comercial Y con hierro por método sonoquímico, y se evaluaron las propiedades catalíticas de los materiales resultantes en el POBP en un medio acuoso con agua como oxidante a temperatura y presión ambientes.

## 2.4 Justificación

Aunque en el siglo XXI se ha prestado considerable atención a la transformación del petróleo, la biomasa y los residuos plásticos en productos de valor añadido, la mayoría de las veces se estudian y revisan por separado en la literatura (Lee et al., 2022). Teniendo en cuenta la refinería de petróleo, biomasa y plástico como una visión unificada con materia prima de enlaces C-C, C<sub>alifáticos</sub>-C<sub>alifáticos</sub>, C<sub>aromático</sub>-C<sub>alifático</sub>, C<sub>aromático</sub>-C<sub>aromático</sub>, C-O y C-N, algunas características clave son esenciales. Cada enlace puede participar potencialmente en la conversión de un compuesto de valor agregado, teniendo diferentes centros activos: sitios metálicos, sitios ácidos y la sinergia entre ambos, produciendo cada producto distinto. El establecimiento de métodos precisos de recolección de productos y estándares de análisis cuantitativo en este campo se está volviendo crucial y urgente (Dong et al., 2022; Kucherov et al., 2018; Lee et al., 2022; Y. Li & Yu, 2021; Mondelli et al., 2020; Pérez & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, 2018; Tempelman et al., 2021; Yu et al., 2020; Q. Zhang et al., 2023). Por lo tanto, recientemente, se han surgido muchos ejemplos interesantes de zeolitas altamente activas en la síntesis selectiva de productos químicos finos y para la protección del medio ambiente en diversos sectores como la refinación de petróleo, la petroquímica, los productos químicos finos, la valorización de residuos, la eliminación de contaminantes en corrientes gaseosas y líquidas, la producción de biocombustibles, etc. (Přech et al., 2018).

Estos materiales aun requieren importantes mejoras, al igual que el desarrollo de catalizadores más eficientes, activos, estables y selectivos (Sánchez-López et al., 2020). Los objetivos importantes en catálisis heterogénea incluyen la caracterización, el diseño y la síntesis de centros catalíticos activos y selectivos. En comparación con la catálisis homogénea, la catálisis heterogénea sigue estando deficiente en el mecanismo, debido a la dificultad inherente para caracterizar los sitios activos en condiciones de reacción. La clarificación de la estructura del sitio activo ha sido el objetivo principal de los estudios de catálisis heterogénea (X. Wang et al., 2008).

En particular, la zeolita Y es una de las más utilizadas en la industria; como catalizador, su fuerte acidez y estabilidad hidrotérmica son propicias para el fraccionamiento de moléculas grandes (YU et al., 2018). Esta zeolita Y es una de las zeolitas ricas en Al y de los soportes de zeolita preferidos para el diseño de catalizadores básicos, ya que estos materiales combinan estructuras de poro grande (anillos de 12 miembros), con cavidades tridimensionales y alto contenido de aluminio, favoreciendo el acceso de los reactivos y la presencia de una gran cantidad de cargas negativas de la estructura (Dehghani et al., 2019). Sin embargo, los abundantes sitios ácidos, especialmente los de la superficie externa, pueden causar una rápida deposición de coque y desactivación del catalizador (YU et al., 2018), haciendo inevitable el estudio de estos sitios ácidos (Ahmedzeki et al., 2016).

La reactividad de los catalizadores de zeolitas optimizadas introduciendo hierro lleva a la formación de sitios ácidos de diferentes naturalezas y fuerzas (centros ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis y catalíticos redox) (Shelyapina et al., 2020). El papel de hierro dentro de la estructura zeolítica ha sido discutido en varios estudios catalíticos, por lo cual se sabe que la actividad catalítica podría estar gobernada por la acidez de los centros catalíticos (Sánchez-López et al., 2020). La fuerza de acidez de los sitios catalíticos existentes puede ser modulada o, incluso, crear nuevos cuando ocurre una sustitución isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ , en la estructura de la zeolita (Shelyapina et al., 2020). A este tipo de Fe se le conoce como el *tipo I* e involucra hierro incorporado dentro de la estructura de la zeolita por medio de una sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  (al igual que el  $\text{Al}^{3+}$  en el caso de las zeolitas basadas en aluminosilicatos). Dando lugar a una carga negativa por el ion de hierro, lo cual debe ser compensado por contraiones. La segunda posibilidad (*tipo II*) es un sitio extra enrejado, donde pueden funcionar como un contraión dentro de la estructura de zeolita. El *tipo III*, es la formación de los sitios llamados  $\alpha$ , los cuales han sido descritos como iones aislados o pequeños complejos dentro de los canales de las zeolitas. Existe una última posibilidad, que sugiere que, en muestras muy diluidas en Fe, las especies activas corresponden a iones de  $\text{Fe}^{2+}$  aislados, coordinados insaturados injertados en la matriz de silicato (Pinkert & Limberg, 2014). El

entender la naturaleza de dichas formaciones es crucial para el desarrollo de nuevos y mejorados catalizadores a base de zeolitas (Shelyapina et al., 2020).

Aunque la actividad catalítica de las zeolitas modificadas con hierro ha sido ampliamente investigada, en muchos casos aún no es del todo claro, ya que los iones de hierro tienen varias posibilidades de unión a las estructuras de zeolitas (Pérez & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, 2018). La preparación controlada de un sitio tan activo en zeolita no es fácil por métodos clásicos, como la impregnación acuosa, el intercambio iónico y la sustitución isomórfica por técnicas hidrotérmicas, etc., debido a la agrupación de especies de hierro tras la calcinación a alta temperatura (X. Wang et al., 2008). Reportes del estado del hierro, en zeolitas naturales y sintéticas, indican que puede estar presente con diferentes estados, por ejemplo, de oxidación ( $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ ), coordinación (octaédricas y/o tetraédricas) y agregación (iones aislados, cúmulos y/o agregados) (Tito-Ferro et al., 2016). Donde las especies de Fe pueden estar en una amplia distribución como extra estructurales, incluyendo iones de hierro en varios estados de oxidación, complejos oxo de hierro mono-, bi- u oligonuclear o nano cúmulos de óxidos de hierro en las cavidades de la zeolita, o nanopartículas relativamente voluminosas fuera de las microporosidades y en las superficies de los cristales de la zeolita (Shelyapina et al., 2020). Donde la estructura y localización de los sitios catiónicos con contenidos de hierro extra estructural aún está en debate, al igual que el papel del hierro en sustitución isomórfica (Shelyapina et al., 2020).

A pesar de que estos materiales han recibido atención, debido al potencial catalítico para diversos procesos catalíticos ambientalmente compatibles (Long et al., 2009), la actividad catalítica de las zeolitas modificadas con hierro, exhiben cierta complejidad para predecir su eficiencia, añadiendo que el método de modificación tiene una influencia en la composición y distribución de las especies de hierro generadas (Shelyapina et al., 2020). La selección de un método específico para la preparación de zeolitas catalizadoras puede modificar diversas propiedades del material, como la acidez, la naturaleza y cantidad de iones del metal de transición incorporados, propiedades de la superficie y la disponibilidad del número de sitios activos (Chlebda et al., 2018). A la fecha, la relación entre la función del catalizador y los sitios activos del hierro, de las reacciones catalizadas por estos sitios, ha sido incierta (Long et al., 2009). Produciendo zeolitas con diferentes iones de hierro (+2, +3, etc.), complejos oxo e hidroxilo y muchas formas de óxido de hierro, coexistiendo (Chlebda et al., 2018).

Los catalizadores de metal en zeolita combinan los méritos de los sitios metálicos activos y las propiedades intrínsecas de la zeolita, en los que los sitios metálicos altamente dispersos prometen una catálisis

heterogénea eficiente, mientras que los cristales de zeolita térmicamente estables estabilizan eficientemente las especies metálicas confinadas contra la lixiviación y la sinterización (Q. Zhang et al., 2023). Los métodos sintéticos eficientes para catalizadores compuestos de metal@zeolita e intercambiados de metales son esenciales para mejorar el rendimiento catalítico de un proceso de reacción específico (Q. Zhang et al., 2023).

En principio, un proceso catalítico es un fenómeno de superficie, por lo cual, una dispersión apropiada y homogénea de las especies metálicas activas en el material de soporte pudiera tener un efecto positivo en los procesos catalíticos (Oruji et al., 2019). Es por esto que la aplicación de métodos sonoquímicos, para la síntesis y modificación de catalizadores zeolíticos, parece ser una solución para generar catalizadores homogéneos, utilizando condiciones de reacción más nobles, reduciendo la cantidad reactivos y reduciendo el gasto energético y tiempos de los procesos (Kuterasiński et al., 2019).

## Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

---

### 3.1 Hipótesis

La modificación de la zeolita Y con hierro por el método sonoquímico produce materiales con propiedades catalíticas más selectivas.

### 3.2 Objetivo general

Modificar una zeolita Y con hierro (utilizando iones de  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ) por un método sonoquímico para la evaluación de aplicaciones catalíticas.

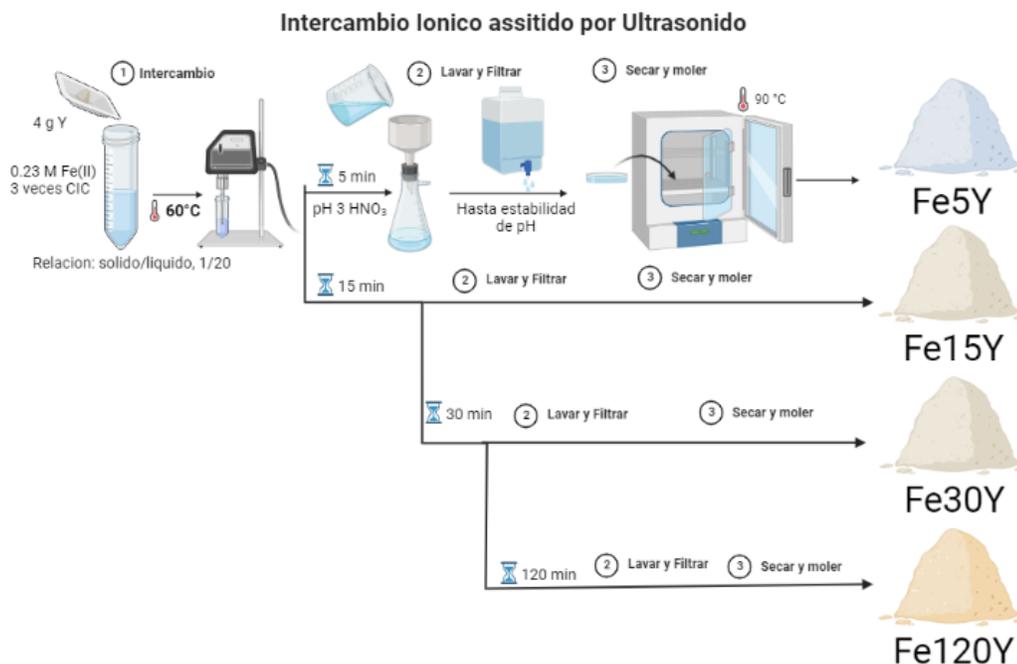
#### 3.2.1 Objetivos específicos

- Intercambiar zeolita Y con hierro por el método de intercambio iónico (II) e II asistido por ultrasonido.
- Modificar zeolita Y intercambiada por ultrasonido con especies de Fe.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas (tamaño, distribución de tamaño, carga superficial, forma, estructura, composición química, estabilidad, superficie y propiedades magnéticas) de la zeolita modificada con hierro.
- Evaluar aplicaciones de la zeolita Y modificada con hierro como:
  - Catalizadores para la de hidrólisis de lactosa
  - Catalizadores para la oxidación parcial de benceno a fenol

## Capítulo 4. Metodología

### 4.1 Intercambio iónico asistido por ultrasonido con Fe

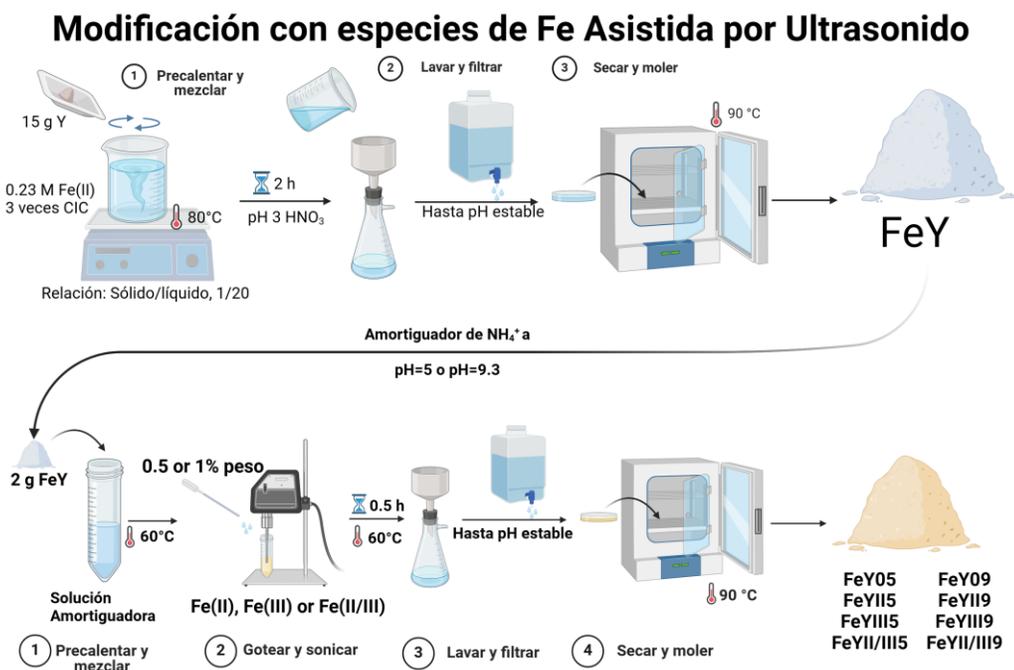
Los materiales y reactivos utilizados en este trabajo incluyen zeolita comercial  $\text{NH}_4\text{-Y}$  (CBV 500,  $\text{NH}_4\text{-Y}$ , USY) con una relación Si/Al de 2.6 proporcionada por Zeolyst International y los reactivos utilizados,  $\text{FeSO}_4$  (No. de catálogo 215422),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (No. de catálogo 307718),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (No. de catálogo 05002), y  $\text{HNO}_3$  (No. de catálogo 225711) por Sigma Aldrich. El intercambio iónico con Fe de la zeolita Y se realizó por dos métodos, intercambio iónico convencional (IE-C) y por intercambio iónico asistido por sonoquímica (IE-US). Para el IE-C, de manera breve: se colocan 15 g de Y con una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 45.6 meq, en una solución a 0.23 M de  $\text{FeSO}_4$ , con tres veces la CIC (136.8 meq), con una relación sólido/líquido de 1/20 a un pH de 3 acidificado con  $\text{HNO}_3$ , en agitación durante 2 h a 80 °C (FeY) o asistido por ultrasonido (IE-US, Figura 1) con una reducción en la temperatura a 60 °C y con un tiempo de 5 (Fe5Y), 15 (Fe15Y), 30 (Fe30Y) y 120 min (Fe120Y). Todos los materiales se filtraron a través de una membrana de nitrocelulosa, con un diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , al vacío con exceso de agua de enjuague hasta que se midió un pH estable, luego se secaron a 90 °C durante la noche y se molieron en un mortero de ágata (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Cabrera, et al., 2024).



**Figura 1.** Procedimiento para el intercambio iónico asistido por ultrasonido con  $\text{Fe}^{2+}$  de zeolita Y.

## 4.2 Modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe

La modificación sonoquímica de la zeolita Y fue en dos pasos, realizando un intercambio iónico convencional (IE-C) en el primer paso, seguido por el soporte de especies de Fe por sonoquímica, siendo este el segundo (Figura 42). La zeolita preparada con IE-C fue utilizada para la modificación con especies de Fe en el segundo paso. Se colocan 2 g de FeY, en un volumen final de 40 mL de amortiguador de amonio a pH 5 o 9, el pH fue controlado agregando cantidades mínimas (0-10  $\mu\text{L}$ ) de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ , una vez alcanzados los 60  $^\circ\text{C}$ , se irradia con ultrasonido, se adiciona la cantidad suficiente de 0.5 M de  $\text{FeSO}_4$  o 1.0 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , y se deja reaccionar por 30 min. La concentración de Fe agregada fue de 0.5 o 1 % de Fe (II), Fe (III) o una relación molar 1:1 de Fe (II/III), el % es en relación con el peso agregado de FeY. Todos los materiales obtenidos se filtraron y lavaron con exceso de agua hasta medir un pH estable, luego se secaron a 90  $^\circ\text{C}$  y se molieron en un mortero de ágata. Las muestras fueron nombradas de acuerdo con el pH y la cantidad de Fe, para el pH de 5 y 0.5% de Fe (II), Fe (III) y Fe (II/III), se les dio el nombre de FeY0.5II), FeY0.5III y FeY0.5II/III, respectivamente. Para el mismo pH, pero a 1% de Fe (II), Fe (III) y Fe (II/III), la nomenclatura fue FeYII5, FeYIII5 y FeYII/III5 y para el pH 9 y 1% de Fe (II), Fe (III) y Fe (II/III), fue FeYII9, FeYIII9 y FeYII/III9, respectivamente. Como controles se sonicó FeY, sin adicionar hierro, a pH 5 y 9 en las mismas condiciones, estas fueron nombradas como FeY05 y FeY09, respectivamente (Chlebda et al., 2018; Dyer, 2001; Kang & Park, 2020); Dyer, 2001; Kang & Park, 2020).



**Figura 42.** Procedimiento para la modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe de zeolita Y.

### 4.3 Caracterización de zeolita Y modificada con Fe

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se realizó utilizando el equipo de Aeris Panalytical (Malvern, Reino Unido) equipado con radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154056$  nm, 40 kV, 15 mA). Los patrones de difracción se analizaron en el software Highscore Plus de Malvern Panalytical, por medio de un análisis de refinamiento Rietveld, para obtener el tamaño de cristalito y de la celda. Dado que solo se encontró faujasita en todas las muestras, la relación Si/Al de la red cristalina se calculó a partir de los datos de XRD. A partir de esta relación Si/Al, se calculó el % atómico (At%) en las muestras preparadas, utilizando las diferentes técnicas de cuantificación, obteniendo las cantidades de la red cristalina, intercambio iónico (utilizando como contraión Fe<sup>3+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y especies fuera de la red. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) utilizando equipos Aeris Panalytical (Malvern, Reino Unido) con radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154056$  nm, 40 kV, 15 mA). Como resultado de estas mediciones, se obtuvo la relación Si/Al real de la estructura cristalina.

La composición química de las muestras se evaluó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando una matriz CCD VISTA-MPX (CO, USA) simultáneamente con ICP-OES (Varian) (CO, USA). Se pesó una cantidad de material de 25-50 mg y se mezcló con 2 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de HF concentrado; la mezcla se dejó durante 24 horas a 40 °C en condiciones estáticas en un horno. Posteriormente, se añadieron 40 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 2% a la solución y se devolvió a 40 °C durante cinco horas. Antes de las mediciones, todas las muestras se diluyeron con un factor de 25/1. La concentración medida (mg/L) se convirtió en concentración molar y posteriormente a At%. Las fórmulas químicas derivadas de esta caracterización se comparan con los datos de otras técnicas (Anexo H).

Las mediciones de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se realizaron en un equipo SPECS utilizando un analizador hemisférico PHOIBOS 150 WAL (DLD, HSA3500) y una fuente de rayos X  $\mu$ -FOCUS 500 (Berlín, Alemania) con radiación de rayos X monocromática Al K $\alpha$  (energía fotónica 1486.6 eV, 110 W). La energía de levantamiento es de 150 eV, con pasos de 1 eV. Para las ventanas de C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p, Na 1s y Fe 2p fue de 50 eV con pasos de 0.1 eV. Estos datos se procesaron con el software CasaXPS y se aplicó una función cuadrática de Savitzky Golay (SG) con un ancho de 5. Las energías de carga espectral se calibraron al pico de 285 eV del carbón adventicio de C 1s. Los factores de sensibilidad relativa (RSF) y los factores de transmitancia (TF) utilizados fueron los proporcionados por el fabricante y están disponibles en el software SPECSlab Prodigy. Asimismo, la corrección de la profundidad de escape (ED) se realizó considerando la capa de carbón adventicio detectada. La línea de Tougaard se utilizó para todos los orbitales excepto para Fe 2p, donde una línea basé de tipo Shirley fue más precisa. Todas las energías

de enlace utilizadas para la deconvolución se obtuvieron de la base de datos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X del NIST. La cuantificación de las especies de Fe se llevó a cabo por el método de deconvolución considerando solo la división múltiple del pico  $2p_{3/2}$ , las energías de enlace, FWHM y la limitación a 3 especies se realizó de acuerdo con la literatura (Bagus et al., 2022; Biesinger et al., 2011; Grosvenor et al., 2004) mediante la selección de tres especies que mejor predicen los perfiles de pico empleando un proceso de iteración.

Se tomaron micrografías con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de Y y FeY para determinar su morfología microestructural, el equipo utilizado fue un microscopio JEOL modelo JIB-4500 utilizando los electrones secundarios (SE) para la obtención de las imágenes. Para las muestras preparadas por el procedimiento de intercambio iónico asistido por sono, se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOL JSM-7600F, y las imágenes se registraron con un detector de electrones de retrodispersión de ángulo bajo y un detector de electrones secundarios (SE). La morfología y las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras se obtuvieron mediante el análisis de los granos de las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Hitachi H7500, Hitachi LTd., Tokio, Japón) a 80 kV. Estos datos se compararon con imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas en un equipo JEOL JIB-4500 (MA, EE. UU.). Los datos de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) se obtuvieron utilizando el mismo equipo. La distribución del tamaño de partícula se obtuvo mediante el procesamiento de imágenes en el software ImageJ y una prueba de pares t con un valor  $p < 0.5$  como significativo.

Los espectros Raman se obtuvieron en un instrumento Horiba Jobin-Yvon, LabRAM HR 800 utilizando un láser He-Ne con una longitud de onda de 633 nm desde al menos 3 puntos de la muestra, promediando los resultados. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo FT-IR, ATR Nicolet IS10 Thermo Scientific, usando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) y se analizaron en un intervalo de  $4000-4000\text{ cm}^{-1}$ . Las mediciones de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) ultravioleta-visible (UV-Vis) se realizaron utilizando un UV-Vis NIR Cary 5000 (Richmond CA, EE. UU.) en un intervalo de longitud de onda de 200 a 1200 nm. La banda prohibida se calculó a partir de los espectros UV-Vis tratados con la función de Kubelka-Munk. Estos espectros fueron tratados en OriginPro 2021 para obtener las deconvoluciones y determinar el centro y el área representados. Las áreas y centros de las curvas resultantes se utilizaron para cuantificar las diferencias y correlaciones, considerándose significativo un valor de  $p < 0.05$ .

Las pérdidas de agua y amoníaco, junto con la descomposición del producto de las muestras, se determinaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA) (TGA; TA Instruments, QA-600) realizado en el intervalo de 40-650 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de Ar. Se empleó el análisis termogravimétrico magnético (MTGA) para medir una respuesta magnética y una respuesta de gradiente de temperatura utilizando una termobalanza modelo Q5000 TA equipada con un imán permanente en el mismo intervalo de temperatura (40-650 °C) con una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de Ar. La respuesta magnética de la muestra se registró como un aumento de peso de la fuerza de atracción de la muestra a la fuerza magnética generada una vez que se encendió el imán después de que el peso de la muestra se registró como 100%. Las mediciones del potencial zeta se realizaron utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments, programado para tomar tres lecturas automáticas sin pausas entre mediciones, equilibradas a 25 °C. Las muestras se resuspendieron en agua desionizada a temperatura ambiente, mediante sonicación en un baño ultrasónico durante menos de 5 minutos.

Se utilizaron mediciones de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para determinar las propiedades texturales, área superficial ( $S_a$ ), *volumen de poro* ( $V_p$ ) y diámetro de poro ( $D_p$ ) de los materiales estudiados a -196 °C con valores de  $P/P_0$  de 0-0.99 en un dispositivo TriStar II 2020 Micromeritics. Los materiales estudiados se desgasificaron a 300 °C en vacío durante 5 horas. Se utilizó la ecuación de Langmuir para calcular las áreas superficiales específicas ( $S_a$ ) y NLDFT para el volumen de poro acumulado ( $V_p$ ) desde el punto de saturación ( $P/P_0 \sim 0.99$ ). Para el área y el volumen de los microporos ( $S_{micro}$  y  $V_{micro}$ ), se utilizó el método **t-plot** junto con los datos de NLDFT, para modelar la distribución del tamaño de los microporos. El área de mesoporos ( $S_{meso} = S_a - S_{micro}$ ) y volumen ( $V_{meso} = V_p - V_{micro}$ ) se obtuvieron a partir de las diferencias entre los valores de total y microporos. El diámetro medio de los poros ( $D_p$ ) se calculó mediante la fórmula  $4V/A$  por el método de Langmuir, mientras que por el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) se detectó la presencia de cavitación, por la aparición del pico artefacto en el ciclo de desorción, comparando las distribuciones de poro de adsorción y desorción de este mismo método.

Las muestras preparadas se probaron por triplicado como catalizadores en dos reacciones modelo para evaluar su potencial para diversas aplicaciones. Las reacciones elegidas fueron la hidrólisis de lactosa y la reacción de oxidación parcial de benceno a fenol.

#### 4.4 Catálisis de hidrólisis de lactosa

Para la reacción de hidrólisis de lactosa, se añadieron 10 mg del material a una solución de lactosa de 50

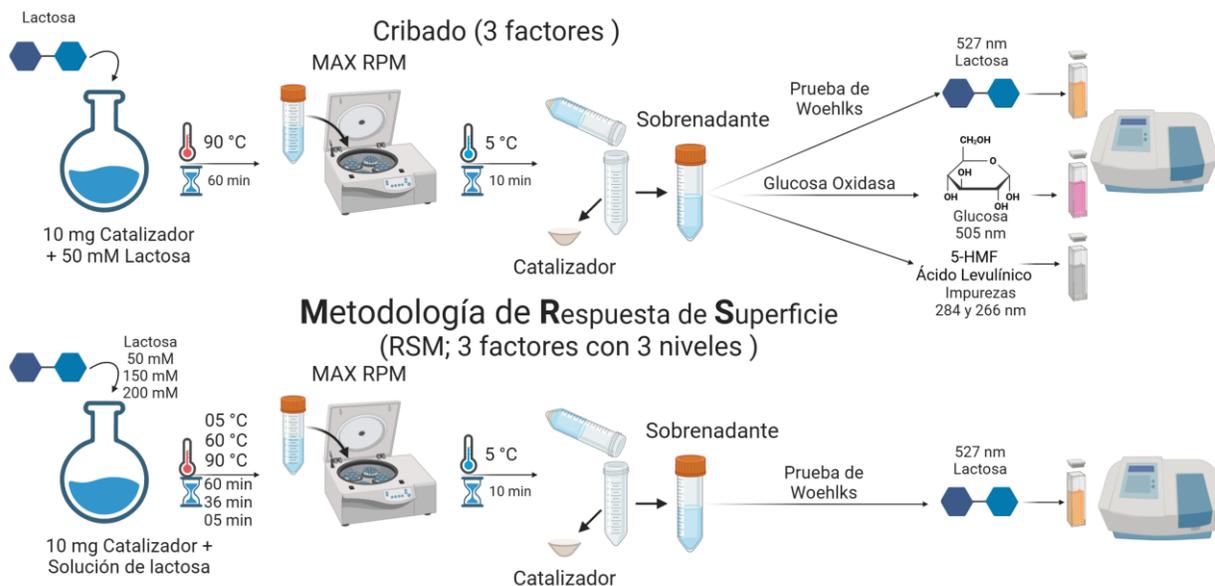
mM y la reacción se llevó a cabo durante 60 min a 90 °C. Los detalles del procedimiento de reacción, los controles y la cuantificación de los productos de reacción se mencionan en (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024).

Se utilizó un diseño de cribado para identificar el material con mayor potencial para la catálisis de la hidrólisis de la lactosa (Figura 43). En resumen, se añadieron 10 mg de material a una solución de lactosa de 50 mM y reaccionaron durante 60 min a 90 °C, se utilizó una solución de lactosa de 50 mM sin catalizador y en una solución de HCl de 1 M, calentada a 90 °C durante 60 min, como control negativo y positivo, respectivamente. A continuación, las soluciones se centrifugaron durante 10 min a 5 °C para detener la reacción y eliminar el catalizador sólido.

A partir del sobrenadante se detectó la cantidad de lactosa, glucosa e impurezas mediante espectroscopia UV-Vis utilizando la prueba de Woehlks (Ruppersberg et al., 2020), reactivo Glucose PAP LS® y adquisición de espectros, midiendo a 527 nm, 505 nm y de 230 a 600 nm, respectivamente. Se empleó una curva de calibración de 5 puntos (intercepto=0, pendiente= $0.00608 \pm 1.9 \text{ E}^{-4}$ , Adj.  $R^2=0.99416$ ) para cuantificar lactosa. Para glucosa se utilizó la curva de calibración proporcionada por el fabricante, y para la detección de Imp se consideró la suma de las absorbancias a 266, 284, 300, 315 y 350 nm, las cuales corresponden a excitaciones de ácido levulínico, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), impureza 1, impureza 2 e impureza 3, respectivamente.

Los materiales elegidos para el experimento de optimización se seleccionaron a partir del análisis jerárquico de conglomerados, un análisis para cada variable, agrupando las observaciones por el método del vecino más lejano utilizando la distancia euclidiana, graficando en un dendrograma circular y horizontal el % de similitud para la hidrólisis de lactosa y las impurezas detectadas, respectivamente, seleccionando aquellas muestras con mayor hidrólisis de lactosa y menos impurezas observadas.

A continuación, los materiales elegidos se evaluaron con una metodología de superficie de respuesta (RSM) utilizando un diseño de optimización de 16 ejecuciones, con tres factores y tres niveles: temperatura (5, 60 y 90 °C), concentración de lactosa (50, 150 y 200 mM) y tiempo (5, 36 y 60 min), denominados A, B y C, respectivamente. Las condiciones y el procedimiento de reacción fueron los mismos que en el experimento de cribado, cuantificando únicamente la concentración de lactosa. El diseño del experimento (DOE), el análisis de los resultados y los gráficos de superficie en 3D se realizaron con el software Design Expert V13.



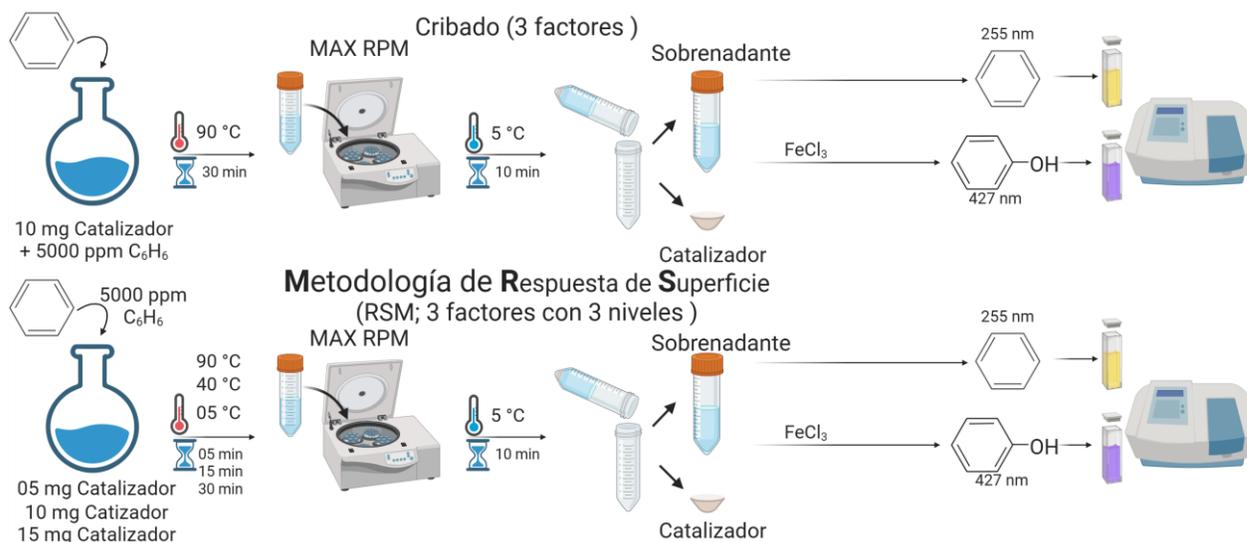
**Figura 43.** Procedimiento para el cribado y optimización catalítica usando la metodología de respuesta de superficie para la hidrólisis de lactosa a partir de una zeolita Y modificada por ultrasonido con especies de Fe.

#### 4.5 Catálisis de oxidación parcial de benceno a fenol

Para evaluar la actividad catalítica en la reacción de oxidación parcial de benceno a fenol, se añadieron 10 mg del material a una solución acuosa de benceno de 5,000 ppm a 90 °C durante 30 minutos. A continuación, el catalizador se retiró por centrifugación a 10,000 rpm durante 10 minutos a 5 °C. La cantidad de benceno en el sobrenadante se midió mediante el espectro UV-Vis a 255 nm. Posteriormente, se cuantificó el contenido de fenol midiendo a 428 nm, que corresponde a la excitación del complejo de fenóxido violeta que se forma por la reacción colorimétrica con  $\text{FeCl}_3$ .

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción de oxidación parcial de benceno a fenol, se realizó un experimento de cribado (4Figura 4), colocando 10 mg de muestra en una solución a 5,000 ppm de benceno a 90 °C por 30 minutos. Pasado el tiempo, se retira el catalizador por centrifugación a 10,000 rpm por 10 minutos a 5 °C. En seguida, se midió el sobrenadante por UV-Vis a 255 nm para obtener la cantidad de benceno, la curva de calibración con intercepto= 0, pendiente= $0.00039 \pm 6.131$  y Adj.  $R^2=0.998$ . Posteriormente se cuantificó el contenido de fenol midiendo el complejo de fenóxido de color violeta a 428 nm, intercepto= 0, pendiente= $0.0000347 \pm 4.522$  y Adj.  $R^2=0.998$ , que se forma con la reacción colorimétrica de  $\text{FeCl}_3$ . Por último, para la obtención de los factores significativos para predecir la conversión de benceno a fenol, se llevó a cabo un diseño de optimización para la muestra

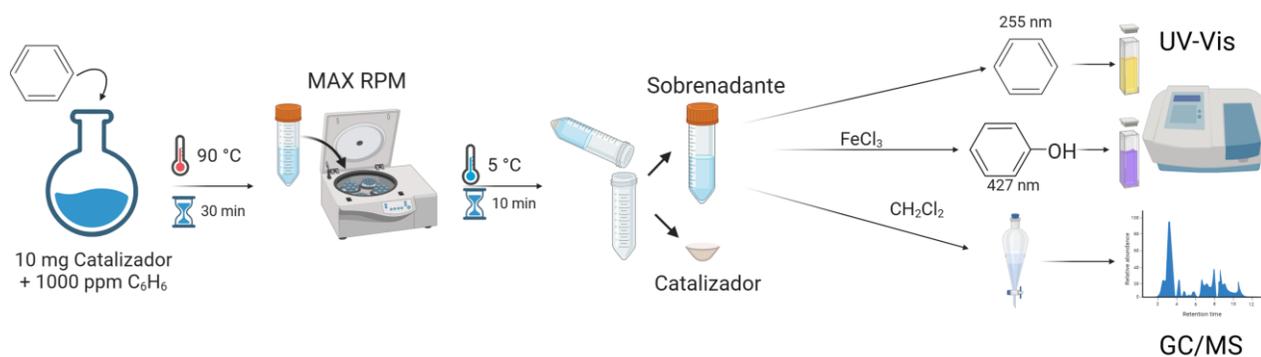
con mayor potencial, utilizando un modelo de respuesta de superficie (RSM), con 3 factores y 3 niveles, los factores empleados fueron: temperatura (5, 40 y 90 °C), tiempo (5, 15 y 30 min) y concentración de catalizador (5, 10 y 15 mg); los cuales fueron nombrados como a, b y c, respectivamente. Como respuesta se utilizó el % de remoción de benceno y el % de rendimiento de fenol. El diseño del experimento (DOE), el análisis de los resultados y las gráficas de superficie 3D se realizaron con el software Design Expert V13.



**4Figura 4.** Procedimiento para el screening y optimización por medio de la metodología de respuesta de superficie empleado para la oxidación parcial de benceno a fenol a partir de una zeolita Y modificada por ultrasonido con especies de Fe.

Para el experimento de reciclaje, se utilizan los materiales empleados en la optimización, la misma concentración de benceno y las condiciones (15 mg de catalizador, 90 °C y 30 min) fueron seleccionadas de acuerdo con las gráficas de RSM que producen mayor rendimiento de fenol. Pasados los 30 min de reacción se retira el sobrenadante por centrifugación, se rotula como ciclo 0 y se lava el material con exceso de agua y se vuelve a resuspender el material en solución de benceno. Este proceso se repite 4 veces obteniendo 5 sobrenadantes (ciclo 0, 1, 2, 3 y 4). En estos sobrenadantes se mide la cantidad de benceno y fenol como se menciona anteriormente(4 5). Para la detección de fenol y subproductos de la reacción (Oxidación Parcial de Benceno a Fenol) se separaron y detectaron por medio de una cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas (GC/MS). Una vez terminada la reacción se removió la fase sólida (catalizador) por centrifugación (velocidad máxima por 1 min). Las fases líquidas de todas las reacciones se sometieron a una extracción en duplicado con diclorometano, utilizando 1 mL de solvente por 1 mL de reacción. Una vez mezclados, se separó el diclorometano y se secó con Na2SO4

(suficiente cantidad hasta no ver aglomerado). Para la obtención de los espectros de masas se empleó la técnica de ionización por impacto electrónico, utilizando un cromatógrafo de Gases Thermo Scientific modelo TRACE 1310, acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolo sencillo Thermo Scientific modelo ISQ LT. Se inyectaron 3  $\mu\text{L}$  de muestra, con el puerto de inyección a 250  $^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del horno fue de 70  $^{\circ}\text{C}$  y la de la fuente de iones 240  $^{\circ}\text{C}$ , con la línea de transferencia a 250  $^{\circ}\text{C}$ . La rampa de calentamiento de la columna en el horno comenzó a 70  $^{\circ}\text{C}$  manteniendo esta temperatura 3 minutos, para subir a una velocidad de 40  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta 280  $^{\circ}\text{C}$ , y manteniendo esta temperatura 7 minutos. Se manejó un flujo de 1 mL/min, con un *split* de 20.

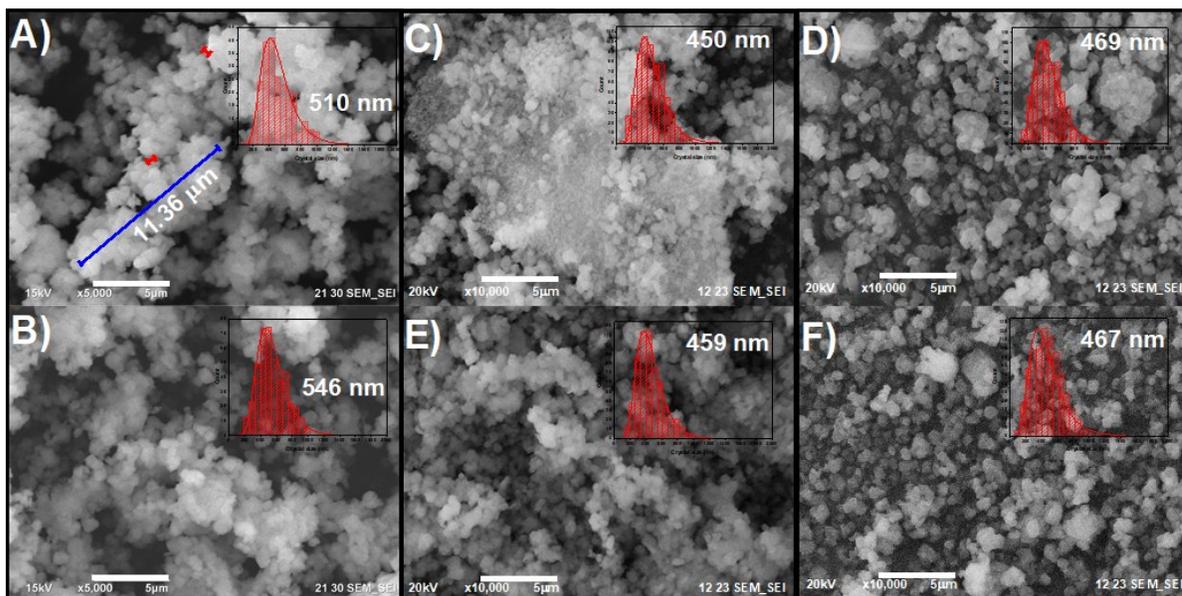


**4.5.** Procedimientos para medir actividad catalítica de una zeolita Y con especies de Fe por ultrasonido a partir de UV-VIS y cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) en de oxidación de benceno a fenol.

## Capítulo 5. Intercambio iónico asistido por ultrasonido con $\text{Fe}^{2+}$

### 5.1 Caracterización

En las imágenes SEM (Figura 6), al contar los tamaños de partícula, se observa una distribución bimodal, con un centro en 500 nm, y otro por encima de 1  $\mu\text{m}$  (no se muestra en los recuadros de la Figura 6 debido a la pequeña área). Esta diferencia crea un contraste entre las partículas: los cristales individuales ( $\sim 500$  nm) son más transparentes a los electrones y, a medida que los aglomerados aumentan de tamaño ( $< 1$   $\mu\text{m}$ ), se detectan más electrones, creando un contraste visible. Las estadísticas de distribución de tamaño de partícula (PSD) confirman estos cambios (Anexo A), ya que todas las muestras tienen una asimetría positiva y valores de curtosis  $< 100$ , presentando dos centros para cada muestra. Estos parámetros permiten dividir las mediciones en dos partes: una distribución del tamaño del cristal y otra del aglomerado.



**Figura 6.** Microscopía electrónica de barrido (SEM) con electrones secundarios (SE) de A) zeolita Y intercambiada con  $\text{Fe}^{2+}$  por un B) método convencional de intercambio iónico a 120 min comparado con método sonoquímico a 5, 15, 30 y 120 min, C) Fe5Y, D) Fe15Y, E) Fe30Y y F) Fe120Y, respectivamente.

Estas distribuciones (Anexo A) exponen el efecto de la sonicación en el tamaño de las partículas. Promover la separación de juntas en el procesamiento comercial de Y da como resultado una distribución mucho

más estrecha en un intervalo de tamaño más bajo. Asimismo, al comparar la rugosidad de las muestras a través de su dimensión fractal, podemos confirmar la aglomeración más homogénea y la mayor desviación estándar (DE) en la muestra de Fe30Y. Un aumento en la dimensión fractal ocurre en dos escenarios: debido a un aumento en el número de partículas (desaglomeración) y debido a un aumento en el tamaño de partícula (adhesión), (Suzuki et al., 2003) y es probable que ambos ocurran en este caso.

El histograma de distribución del tamaño de partícula de Fe30Y tiene los valores más altos de asimetría y curtosis, lo que significa que, en comparación con otras muestras, hay cristales más definidos y estos se encuentran en un estado aglomerado. Por el contrario, la rugosidad reducida en Fe5Y y Fe120Y, relacionada con la claridad de las imágenes, sugiere que las muestras tienen bordes más afilados, lo que se traduce a una SD más baja y cristales más nítidos. La comparación de estos cristales con el tamaño del cristalito (Tabla 4), calculado a partir del análisis de refinamiento de Rietveld de los datos de XRD ( Anexo C), muestra la misma naturaleza oscilatoria detectada en el análisis estadístico realizado a partir de los datos de las micrografías SEM. Exhibiendo una caída en el tamaño a los primeros 5 minutos, lo que lleva a un proceso de crecimiento del tamaño de partícula que termina, nuevamente, con una disminución después de 120 minutos. Lo que sugiere que las partículas tienden a desaglomerarse, cuando se someten a irradiación ultrasónica (D. Chen & Sharma |, 2011), y a aglomerarse como efecto de una mejora asistida por sonido de la naturaleza dinámica de los enlaces zeolíticos en presencia de agua, modificando la tasa de ruptura reversible y formación de enlaces T-O-T (Hu et al., 2022).

**Tabla 4.** Tamaño de cristalito medido a partir de difracción de rayos X y cristal, aglomerado, distribución del tamaño de partícula y dimensión fractal de micrografías SEM.

Muestra	Tamaño del cristalito <sup>a</sup> (nm)	Distribución del tamaño de los cristales <sup>b</sup> (nm)				Distribución del tamaño del aglomerado <sup>b</sup> (μm)				Distribución del tamaño de partícula <sup>b</sup> (μm)				Dimensión fractal	
		$\bar{x}$	SD	SE	$\tilde{x}$	$\bar{x}$	SD	SE	$\tilde{x}$	$\bar{x}$	SD	SE	$\tilde{x}$	$D_f$	SD
Y	183	510	190.6	12.7	464	11.4	13.2	0.8	6.7	13.2	57.2	2.5	3.4	1.9	0.06
Fe5Y	157	450	169.4	6.8	428	11.1	10.9	1.0	6.9	10.9	20.4	0.7	0.5	1.8	0.02
Fe15Y	170	469	167.1	6.8	453	12.4	12.5	0.8	8.5	3.3	21.2	0.7	0.6	1.8	0.03
Fe30Y	72	459	167.5	6.8	431	12.1	16.3	1.4	6.0	5.5	40.8	1.5	0.5	1.9	0.04
Fe120Y	314	467	182.6	6.3	456	12.2	13.2	0.7	7.2	4.6	11.8	0.3	0.6	1.8	0.02
FeY	163	546	174.4	8.5	522	14.3	16.3	1.0	7.9	4.3	70.3	2.7	0.8	1.9	0.04

$\bar{x}$  = media, SD= desviación estándar de la media, SE= error estándar,  $\tilde{x}$  = mediana,  $D_f$  = dimensión fractal, <sup>a</sup>=obtenido del análisis de refinamiento de los datos XRD, <sup>b</sup>=medido a partir de las imágenes SEM.

Zeolyst International proporciona CBV500 con una distribución de tamaño de cristal único de ~500 nm (Fonseca et al., 2010) y una distribución de tamaño de partícula aglomerada (PSD) de 13.2  $\mu\text{m}$  (Tabla 4), como se evidencia en la Figura 6 con las líneas roja y azul, respectivamente. A partir de estas micrografías SEM, no hay evidencia de partículas grandes de metal u óxido. Por lo tanto, en las condiciones de operación, el hierro introducido se distribuye homogéneamente y, en comparación con el método convencional (FeY), la aplicación de un tratamiento ultrasónico produce una distribución de tamaño de partícula más estrecha (Tabla 4).

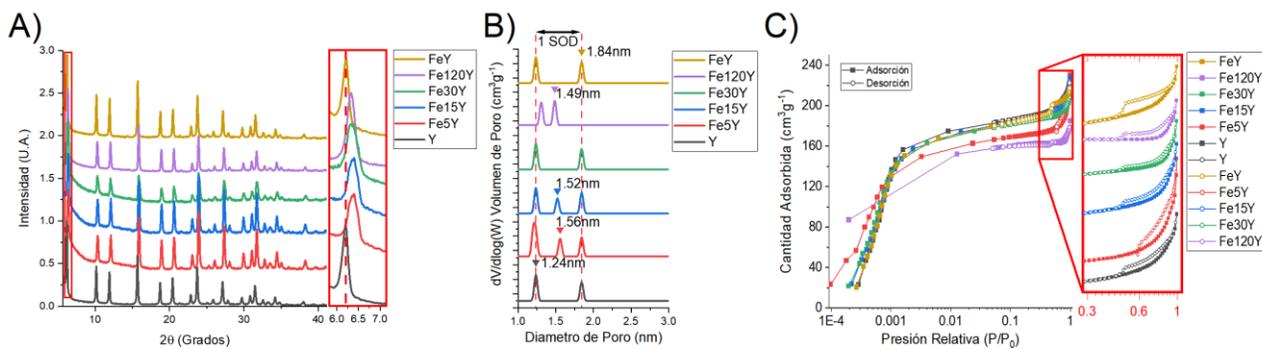
Durante los primeros 5 minutos de tratamiento (muestra de Fe5Y), se observan partículas que exhiben las características de residuos amorfos que podrían deberse al efecto de la limpieza superficial ultrasónica (D. Chen & Sharma |, 2011). Cuando las muestras se sonicen, el colapso de las burbujas de cavitación cerca de la superficie provoca micro-chorros que crean ondas de choque asimétricas al entrar en contacto con la superficie. Su acción conduce a la erosión de la superficie, la ruptura de la unión, pero también a la conocida acción de limpieza. Este mecanismo se ha observado en zeolitas, donde en soluciones ácidas se conseguía un efecto de limpieza por sonicación, en el que se eliminaban de los canales los residuos amorfos formados como resultado de los tratamientos de dealuminación y desilicación (Imbachi-Gamba & Villa, 2021). Esta observación es consistente con las muestras preparadas (Tabla 5), donde se esperaría un cierto grado de dealuminación (un proceso que se sabe que ocurre en ambientes ácidos), ya que el intercambio iónico empleado en el presente trabajo se llevó a cabo a un pH bajo de 3, excluyendo el efecto de desilicación (Sánchez-Velandia et al., 2023).

**Tabla 5.** Datos cristalográficos, composición y propiedades texturales.

Muestra	(111) <sup>a)</sup>	Tamaño de celda <sup>a)</sup>	Si <sub>F</sub> /Al <sub>F</sub> <sup>a)</sup>	Si <sub>F</sub> /Al <sub>F</sub> <sup>b)</sup>	Si/Al <sup>b)</sup>	S <sub>area</sub> <sup>c)</sup>	S <sub>micro</sub> <sup>d)</sup>	S <sub>meso</sub> <sup>e)</sup>	V <sub>p</sub> <sup>f)</sup>	V <sub>micro</sub> <sup>d)</sup>	V <sub>meso</sub> <sup>e)</sup>	D <sub>p</sub> <sup>g)</sup>
	(2 $\theta$ )	(Å)	(mol mol <sup>-1</sup> )			(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			(nm)
Y	6.18	24.53	3.9	4.4	2.6	847.5	783.2	64.3	0.33	0.27	0.06	1.6
Fe5Y	6.33	24.49	4.6	4.1	2.6	750.3	728.7	21.6	0.32	0.25	0.07	1.6
Fe15Y	6.34	24.49	4.6	4.0	2.6	823.9	756.8	67.1	0.33	0.26	0.07	1.6
Fe30Y	6.36	24.46	5.2	4.0	2.6	823.3	736.9	86.4	0.32	0.25	0.07	1.5
Fe120Y	6.32	24.49	4.5	3.9	2.5	714.8	682.9	31.9	0.27	0.24	0.03	1.5
FeY	6.20	24.51	4.2	4.8	2.6	836.7	762.5	74.2	0.32	0.26	0.06	1.6

<sup>a)</sup> = Determinado a partir de datos XRD tratados con análisis de refinamiento de Rietveld, <sup>b)</sup> = deconvolución de espectros ATR FT-IR, <sup>c)</sup> Determinado por Langmuir, <sup>d)</sup> = método de *t-plot*, <sup>e)</sup> =  $S_{area} - S_{micro}$  o  $V_p - V_{micro}$ , <sup>f)</sup> = NLDFT, <sup>g)</sup> = 4V/A por Langmuir, (111)=Centro y comparación de desplazamiento de reflexión principal de la faujasita (JCPDS 00-038-0240), Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub>= Relación Si/Al de la estructura calculada a partir del tamaño de la celda en nm y las vibraciones del anillo FT-IR 6 sensibles a las interacciones externas () Si/Al= Relación Si/Al en bulto, Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub>= Relación Si/Al de la estructura S<sub>área</sub>=área de superficie, S<sub>micro</sub> = área de superficie de microporos, S<sub>meso</sub> = área de superficie de mesoporos, V<sub>p</sub>=volumen de poro, V<sub>micro</sub>=volumen de microporos, V<sub>meso</sub>=volumen de mesoporos, D<sub>p</sub>=diámetro medio de los poros.

De acuerdo con los resultados del análisis XRD (Figura 7), todas las muestras se indexaron como la fase de zeolita Y (JCPDS 00-038-0240), con cambios en la intensidad de los picos a lo largo del intervalo angular sin detectar otras fases. Esto puede indicar que las fases que contienen Fe en bulto están presentes en cantidades por debajo de los límites de detección (5 % en peso), y que estas otras fases están presentes en un estado de alta dispersión en forma de nanopartículas (<4 nm) (J. Zhang et al., 2022), en el portador de zeolita, o como iones individuales (Kaiser et al., 2020). Por lo tanto, las especies de óxidos/hidróxidos de hierro en forma de partículas grandes o grupos agregados están parcialmente excluidas. Por otro lado, en el caso de las muestras sonicadas, se observa un desplazamiento de  $2\theta$  en las posiciones de los picos y, como indica el análisis de refinamiento de Rietveld (Anexo B), la celda unitaria calculada (Tabla 5) experimenta contracción y expansión a lo largo de los 120 minutos de irradiación ultrasónica. Estos cambios en el tamaño de la celda se correlacionan con la cantidad de Al estructural (Lutz, 2014), lo que da una idea de las propiedades dinámicas del Al estructural zeolítico (Anexo D y Anexo E). Estos efectos son consistentes con la sugerencia de dealuminación de la estructura, mediante un mecanismo de eliminación-reinserción de especies de Al en condiciones adversas, como se observó previamente durante el tratamiento con ácido nítrico de zeolita Y ultraestable (USY). (Lin et al., 2022; Zhu et al., 2021).



**Figura 7.** Difracción de rayos X A) del ion zeolita Y intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y propiedades texturales B) de diámetro de poro (nm, 4V/A por BET), área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , Langmuir) y volumen de poro ( $\text{m}^3\text{g}^{-1}$ , NLDFT), distribución del diámetro de poro por NLDFT C) y  $\text{N}_2$  isothermas de adsorción-desorción isoterma D).

La misma tendencia de cambios no monotónicos se observa en las propiedades texturales al comparar las muestras sonicadas con el intercambio iónico convencional (Figura 7B y Figura 7C). Se detecta un efecto aún más notable para la superficie y el volumen de los poros. Los valores de  $S_a$  y  $V_p$  disminuyen en los

primeros 5 minutos del tratamiento ultrasónico, luego aumentan después de 15 y 30 minutos, y vuelven a disminuir a medida que se prolonga el tiempo de sonicación. Detectando diferencias al comparar el intercambio iónico convencional con el método sonoasistido, por ejemplo, una disminución de  $S_{meso}$  y  $V_{meso}$ . Sin embargo, aunque los parámetros de los microporos fluctúan, las propiedades texturales generales de las muestras se mantienen con superficies superiores a 700 m<sup>2</sup>/g.

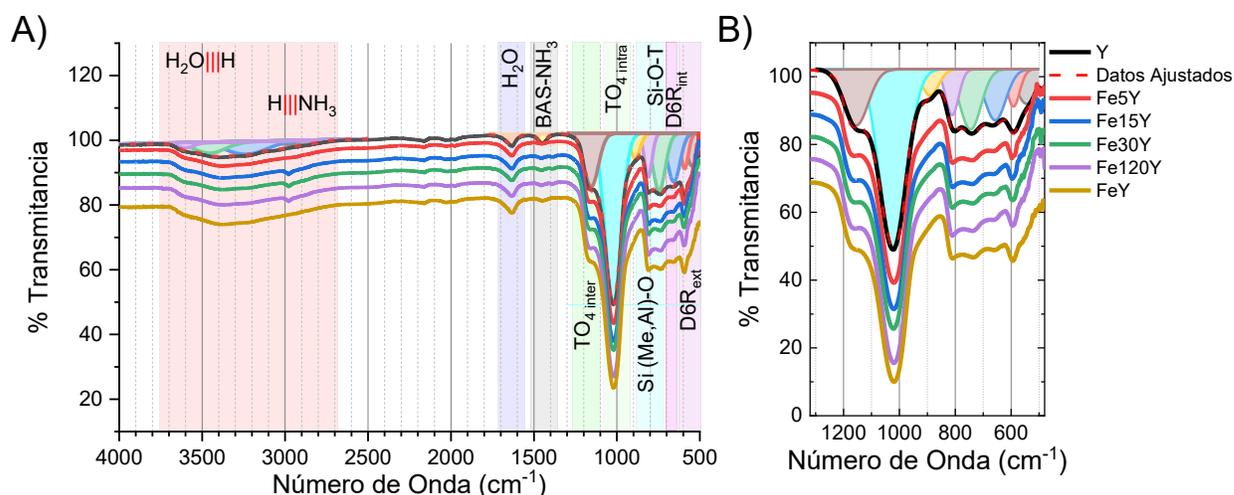
Estos datos indican que el método de intercambio iónico asistido por sonido modifica ligeramente la zeolita Y, a través de la dealuminación dinámica no lineal de los mesoporos, causada por procesos sonoquímicos, eliminando las especies de aluminosilicatos de estos sitios. Como se muestra en el comportamiento cíclico, el área superficial de mesoporos se reduce a los 5 min y luego se incrementa a los 15 y 30 min. Lo que sugiere la remoción y formación de mesoporos o que estos son inaccesibles y accesibles para las moléculas de N<sub>2</sub>, lo que sugiere la oclusión y exposición de los poros de manera cíclica (Figura 7B).

Cuando se sónica durante sólo 5 minutos, la distribución del tamaño de poro (Figura 7B) muestra un tamaño de poro de 1.56 nm, lo que corresponde a un tamaño de poro central de 1.24 nm (el tamaño de una superjaula FAU) más otra 1/2 del tamaño de una jaula de sodalita (1.56 nm = superjaula + 1/2 jaula SOD). Todas las muestras presentan un tamaño de poro de faujasita central de 1.24 nm o 1.30 nm en el caso de Fe120Y. Esto significa que, en las condiciones probadas, la sonicación crea una reducción de los mesoporos (Tabla 5), aumentando la proporción de microporos (Fe5Y). A continuación, una mayor sonicación produce más mesoporos (Fe15Y), que se eliminan junto con los poros de 1.52 nm (Fe30Y), y tras 120 min, el reordenamiento atómico se estabiliza en la zeolita microporosa con diámetros de poro de 1.30 y 1.49 nm (Fe120Y).

Además, el análisis de las isotermas (Figura 7C) muestra que todas las muestras exhiben una isoterma mesoporosa típica de tipo IV. El CBV 500 principal, zeolita Y, exhibió un ciclo de histéresis H2 (b) asociado con el bloqueo de poros y un ancho de distribución del tamaño del cuello de poro amplio (Schlumberger & Thommes, 2021). Esta zeolita comercial se caracteriza por la presencia de mesoporos moderados con una red de poros ocluida y constreñida, con una estructura en forma de canal que se desarrolla dentro de la muestra, bloqueada por restos extra-estructurales (Kevin et al., 2016). Sin embargo, se mide una isoterma ligeramente diferente para Fe120Y, como se esperaba de la ausencia de mesoporos en la distribución del tamaño de los poros. Comparando el método convencional con el intercambio iónico asistido por sonoquímica, la zeolita producida tiene una red de poros más homogénea de principalmente

microporos. Sin embargo, de acuerdo con la diferencia en la distribución del tamaño de poro calculada por el modelo BJH a partir de ramas de adsorción y desorción (Figura 45), todas las muestras presentan artefactos de cavitación durante la etapa de desorción, representando poros abiertos parcialmente restringidos (Kenvin et al., 2016; Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015). Este pico de artefacto de cavitación es responsable de la disminución de la cantidad de adsorción en la rama de desorción. Por lo tanto, estos materiales están compuestos por microporos interconectados con una distribución más uniforme del ancho del cuello.

El carácter oscilatorio de la estructura de la zeolita en los tratamientos sono-asistidos se evidenció aún más mediante la deconvolución de los espectros de la espectroscopia FT-IR, donde en todos los espectros (Figura 8) se detectaron 14 vibraciones diferentes, dos atribuidas a enlaces externos con los anillos dobles 6 ( $D6R_{ext}$ ), 1 a enlaces internos con  $D6R$  ( $D6R_{int}$ ), una vibración característica de Si-O-T, otra vibración de oxígeno unida a Si, Al o un metal (Si, Al, Metal-O), dos vibraciones tetraédricas que interactúan consigo mismas ( $TO_{4intra}$ ) o con otros tetraedros ( $TO_{4inter}$ ), sitios ácidos de Brønsted con  $NH_3$  adsorbido ( $BAS-NH_3$ ), agua y 2 vibraciones de amoníaco (N-H) enlazadas con hidrógeno, y 3 vibraciones de agua con enlace de hidrógeno (O-H) centradas en 544, 592, 657, 745, 811, 1023, 1155, 1450, 1637, 2915, 3041, 3234, 3451 y  $3600\text{ cm}^{-1}$  (Król et al., 2012). Debido a la gran similitud entre los espectros, se puede rechazar la hipótesis sobre la degradación de la estructura de la faujasita bajo la influencia de la sonicación, confirmada por los datos anteriores de XRD y las propiedades texturales.



**Figura 8.** Espectros FTIR de iones de zeolita Y intercambiados con  $Fe^{2+}$  por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY A) y aumento de los 500-1500  $\text{cm}^{-1}$  B).

A partir de los centros de los picos de vibración D6R y  $TO_{4intra}$  (Figura 8), se pueden calcular las relaciones Si/Al de la zeolita (Tabla 5), ya que las frecuencias de las vibraciones de apertura del anillo (RO) se correlacionan con la cantidad de Al en la estructura y no son sensibles a las especies de Si fuera de la estructura. Por otro lado, las vibraciones de estiramiento asimétrico  $TO_{4intra}$  son sensibles a los aluminosilicatos extra-estructurales ( $< 1022 \text{ cm}^{-1}$ ) o al gel de sílice ( $> 1022 \text{ cm}^{-1}$ ), debido a espectros superpuestos. Por lo tanto, las diferencias en las relaciones Si/Al calculadas apoyan la existencia de material extra-estructural observado en las imágenes SEM de las muestras sonicadas. Presentando una correlación significativa ( $p < 0.023$ ) de  $\omega_{TOT}$  la  $D_f$  medida, por lo tanto, cambios sutiles en los números de onda de las vibraciones D6R y  $TO_{4intra}$  (Tabla 6) en combinación con imágenes SEM, se puede identificar la presencia de especies de aluminosilicatos y gel de sílice extra-estructurales.

**Tabla 6.** Parámetros relevantes de la deconvolución de FTIR en el intervalo de 500-1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Muestra	D6R <sub>ext1</sub>		D6R <sub>ext2</sub>		D6R <sub>int</sub>		Si-O-T		Si (Me, Al)-O		TO <sub>4int</sub>		TO <sub>4inter</sub>		
	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área	FWHM	Centro	Área
<b>Y</b>	544	-877	592	-622	657	-1398	745	-1653	811	-778	1023	-6340	113	1155	-1774
<b>Fe5Y</b>	547	-361	590	-770	655	-1541	744	-1818	810	-964	1022	-6872	114	1156	-1977
<b>Fe15Y</b>	548	-268	589	-760	656	-1549	745	-1851	810	-971	1022	-7062	115	1157	-2012
<b>Fe30Y</b>	546	-309	589	-798	656	-1510	745	-1802	811	-956	1023	-6895	113	1156	-2073
<b>Fe120Y</b>	546	-532	588	-1331	656	-1410	745	-1717	810	-840	1022	-6661	113	1156	-1968
<b>FeY</b>	537	-927	593	-1127	669	-1796	736	-953	802	-1794	1023	-7430	120	1159	-1784

D6R<sub>ext</sub> =  $\nu_s$  de enlaces externos con anillos dobles 6, D6R<sub>int</sub> =  $\nu_s$  de enlace interno de anillos dobles 6, Si-O-T =  $\nu_s$  de Si-O-T, Si (Me, Al)-O =  $\nu_s$  de oxígeno unido a Si, Al o a un metal,  $TO_{4intra}$  =  $\nu_{os}$  internos de tetraédrico,  $TO_{4inter}$  =  $\nu_{os}$  de interacciones Inter tetraédricas.

Además, la diferencia  $Si_F/Al_F$  calculada a partir de la  $\omega_{D6R_{ext}}$  sugiere que los tratamientos de sonicación, en condiciones ácidas, producen más Al estructural que la agitación convencional. Sin embargo, no se debe descartar el hecho de que las vibraciones de D6R a 544 y 593  $\text{cm}^{-1}$  están obviamente desapareciendo, cambiando a 610  $\text{cm}^{-1}$  en muestras dealuminadas. Esto sirve como punto de referencia para la sustitución isomorfa; por lo tanto, la observación de un corrimiento al rojo podría indicar una sustitución de Si por Al y/o Fe (Lin et al., 2022). Los cambios en el número de onda de estas vibraciones también tienen una

tendencia no monotónica observada anteriormente; con el tiempo, se observan pequeños cambios alternados en azul y rojo, con una tendencia hacia el equilibrio. Las muestras sonicadas parecen ser más estables, exhibiendo un comportamiento convergente (combinando ambas vibraciones  $D6R_{ext}$ ) con un corrimiento genera al rojo. Mientras que el FeY (convencional) se estabiliza a frecuencias más altas con el comportamiento opuesto (divergente) cuando ambas vibraciones se separan, la separación entre estas bandas en la Y de partida es de  $47\text{ cm}^{-1}$  y de  $56\text{ cm}^{-1}$  para la muestra de FeY.

Cuando una zeolita sufre un intercambio catiónico, uno de los cambios significativos observados es una alteración en la intensidad de las bandas asociadas con las vibraciones de apertura de anillos. Dado que las posiciones de las bandas en este intervalo varían en un pequeño grado, las diferencias en las intensidades de los espectros son pequeñas pero notables y podrían indicar la presencia de cationes Fe (Król et al., 2012). Teniendo en cuenta que a baja carga de hierro ( $\text{Fe \%w} < 6\%$ ) se esperan cúmulos de óxido de hierro altamente dispersos o iones de hierro aislados en las zeolitas, así como con el método de intercambio iónico (J. Zhang et al., 2022). Por lo tanto, para estas condiciones, y considerando lo anterior, la presencia de Fe en un espectro FT-IR de zeolita se puede detectar en cuatro especies principales de Fe:

- Fe estructural,
- Fe extra-estructurales asociadas con nidos de hidroxilo de silicio,
- Fe mononucleares coordinadas con un Al (III) extra-estructurales,
- Fe en los sitios de intercambio catiónico (IV) (J. Zhang et al., 2022).

Al analizar las áreas, se tienen aumentos relacionados con los cationes no tetraédricos, favorecidos como  $\text{Fe}^{2+}$ , debido a su mayor estabilidad en el estado de espín bajo con un número de coordinación de 6 (Bols et al., 2018). No hay ningún cambio en el centro asignado a  $D6R_{int}$ , excepto para FeY, con un desplazamiento al azul y un aumento en el área, lo que sugiere una deformación del anillo, o una forma diferente de la especie de Fe que en las muestras sonicadas. Las vibraciones simétricas centradas a  $745$  y  $811\text{ cm}^{-1}$  corresponden a uniones internas y externas, respectivamente. Los mismos cambios también se detectaron con FeY en un estado menos estable.

Sin embargo, estas bandas constan de varios componentes que pueden ser puentes  $D4R$  y Si-(Al, Metal)-O; los cambios en estas vibraciones se pueden atribuir a la estabilización de la estructura mediante el

aumento de la rigidez, ya que los cambios en las posiciones son menores y hay un aumento de intensidad que se asocia con el intercambio catiónico (Bols, Devos, et al., 2021). Para la muestra de FeY, un desplazamiento al azul a  $736\text{ cm}^{-1}$  y una disminución de la intensidad casi a la mitad sugieren una deformación de la red, ya que la posición de  $802\text{ cm}^{-1}$  experimentó un corrimiento al rojo y un aumento de la intensidad (Bordiga et al., 2015). Estos cambios sugieren que los cationes intercambiados introducidos por el método convencional estabilizan la red por deformación, cuando no están en posiciones D6R necesitando más energía para vibrar simétricamente. Estos primeros cinco picos sugieren que las principales especies de Fe se distribuyen en sitios de intercambio catiónico.

Las vibraciones asimétricas presentan cambios sutiles en las muestras sonicadas, caracterizadas por un desplazamiento fluctuante hacia longitudes de onda tanto inferiores como superiores. Este efecto puede atribuirse a diversos fenómenos, como la sustitución isomorfa de silicio (Si) por aluminio (Al) o hierro (Fe), la dealuminación y la presencia de especies de silicio fuera de la estructura. Por otro lado, la relación Si/Al en bulto determinada a partir del análisis de vibraciones asimétricas proporciona información valiosa sobre la composición de los desechos (Lutz, 2014). Los resultados en las diferencias en la relación Si/Al obtenidas por diferentes métodos (Tabla 5), confirman la presencia de especies extra-estructurales. Vale la pena señalar que estos resultados dan una idea de las propiedades dinámicas del Al estructural en las condiciones estudiadas.

Cuando Y se sónica, incluso en los primeros 5 minutos, se detecta un pequeño pero significativo aumento de la cantidad aparente de átomos de Al calculando la relación Si/Al. Esto sugiere una sustitución isomorfa con Fe, ya que no hay ninguna fuente adicional de Al presente. Esto se apoya en la aparición de vibraciones a  $878\text{ cm}^{-1}$  (Bordiga et al., 2015). El mismo efecto se observa si comparamos la composición estructural de Fe5Y. Esto significa que el Al migra a los sitios D6R y que los átomos de Al que no forman parte de un D6R son reemplazados por átomos de Fe, incorporando Fe en la apertura de poros o en sitios estructurales de la superjaula. Esta distribución de sustitución isomorfa con Fe está respaldada por el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de la vibración  $\text{TO}_4$  (J. Zhang et al., 2022). Se necesitan estudios adicionales para comprender completamente los procesos subyacentes. Dado que la vibración en cuestión es sensible a una amplia gama de especies, esto indica que otros factores o fenómenos podrían estar contribuyendo a los cambios observados. Cuando el tiempo de tratamiento se incrementa hasta 120 min, más Al termina en el sitio D6R, aunque las condiciones favorecen la dealuminación, como se ve en la muestra de FeY. Estos cambios son estables debido a la no linealidad y a los cambios sutiles en la relación Si/Al en bulto y estructurales. Por el contrario, la relación estructural de Si/Al en D6R se incrementa y en comparación con

aquella en bulto, donde se produce una naturaleza oscilante, se tienen tres escenarios posibles. Estas se desprenden de las siguientes consideraciones de que el pico oscila entre  $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , donde:

- Más Al o Fe estructural genera un corrimiento al rojo, y más Si estructural un corrimiento al azul.
- Si extra-estructural produce un corrimiento al azul.
- Las muestras con aluminosilicatos extra-estructural tienen un corrimiento al rojo.

A primera vista, los átomos de Fe desplazan al Al de las posiciones no D6R a sitios estructurales D6R más estables. Una disminución en la relación Si/Al hace que la misma zeolita sea una fuente de Al adicional (Zhu et al., 2021). El siguiente paso consiste en resuspender los restos de sílice restantes sin reaccionar que se expulsan del material durante la sonicación, lo que permite eliminarlos durante la etapa de lavado (Kuterasiński et al., 2020). La eliminación del Si extra-estructural cambiaría el pico a números de onda más bajos. La suposición final es que el aluminosilicatos fuera de la estructura se descompone en condiciones ácidas, produciendo gel de sílice (Lutz, 2014), y el Al en soluciones de ácido nítrico exhibe una propiedad de eliminación-reinserción dependiente del tiempo (Zhu et al., 2021).

Por lo tanto, hay más de un factor o mecanismo que influye en los cambios observados; también se debe considerar la posibilidad de diferentes masas, carga y tamaño que pueden tener los iones presentes, y la compleja química del Fe juega un papel. De acuerdo con las condiciones bajo las que se modificó la zeolita, así como los cambios observados en la relación Si/Al en bulto, la relación Si/Al de la estructura y las vibraciones de estiramiento simétrico, se puede concluir que el Al se está moviendo hacia una sustitución isomorfa D6R más estable y un Fe estructural.

La sonicación durante 2 horas es tiempo suficiente para estabilizar el Al estructural en sitios D6R. La información anterior sugiere que los átomos de Fe no son la opción más estable para la sustitución isomorfa en la zeolita Y (Guo et al., 2015). Los cambios mínimos en las estructuras de la zeolita y la ausencia de vibraciones específicas de las especies de Fe indican que el Fe está presente en forma iónica, o sustitución isomórfica, en lugar de grupos de óxido/hidróxido de Fe o nanopartículas (van Bokhoven & Lamberti, 2014).

Para comprender mejor la distribución de las especies de Fe, se deconvolucionaron los espectros UV-Vis (Figura 9), según su segunda derivada (Figura 46), y se asignaron los porcentajes de área máxima

correspondientes a las excitaciones de tetraedros, octaedros, cúmulos y óxidos de Fe a las abundancias relativas de las diferentes especies detectadas (Figura 9B). Sin embargo, las transiciones están superpuestas y es difícil distinguir entre muchas de ellas utilizando este método (Figura 9C y Figura 9D).

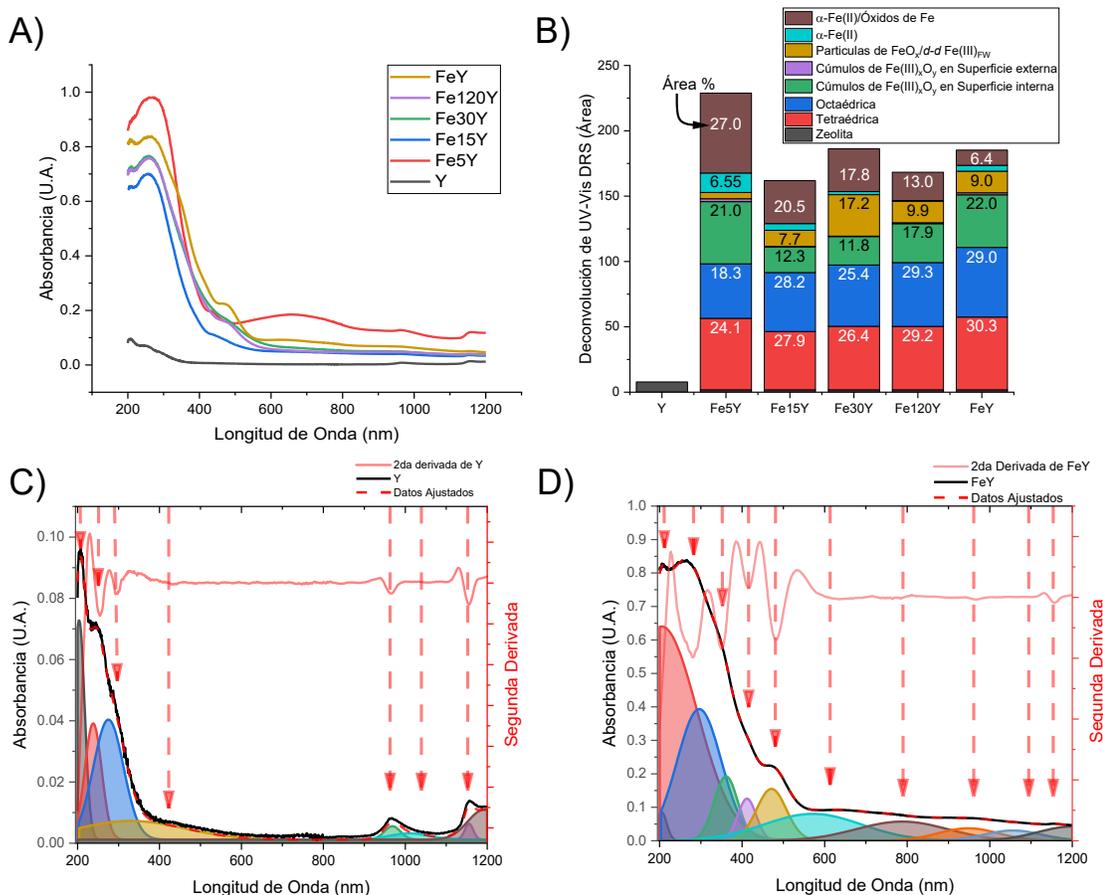
Se consideraron los siguientes supuestos:

- Por debajo de 210 nm se atribuye una adsorción a la zeolita, debido a su pico inalterado incluso en ausencia de Fe.
- por debajo de 240 nm, la transición se atribuye a la transferencia de carga de un ion mononuclear tetraédrico aislado  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ).
- < 280 nm: para el ion  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado octaédricamente ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) (Senamart et al., 2019).
- < 380 nm: para grupos oligoméricos de  $\text{Fe(III)}_{x\text{O}_y}$  en la superficie interna de los vacíos de zeolita.
- < 400 nm: para grupos oligoméricos de  $\text{Fe(III)}_{x\text{O}_y}$  en la superficie exterior de los cristales (Pérez-Ramírez et al., 2005).
- $350 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ : la absorción también se ha descrito como transiciones de cúmulos de óxido de hierro (Xiao et al., 2019) o, en muestras donde solo se detecta  $\text{Fe}^{3+}$  estructural, como transiciones d-d prohibidas de  $\text{Fe}^{3+}$  (Bols, Devos, et al., 2021).
- $450 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ : es también una transición d-d prohibida de  $\text{Fe}^{3+}$ , y también se atribuye a partículas grandes de  $\text{FeO}_x$  (J. Zhang et al., 2022).

Estas dos últimas transiciones están centradas en transiciones de  $\alpha\text{-Fe}$ ; sin embargo, podrían superponerse con transiciones de óxidos de Fe (Bols, Devos, et al., 2021).

De acuerdo con estudios previos, la asignación de bandas en diferentes partes de los espectros (Tabla 7), como las transiciones observadas en el rango de  $\sim 570\text{-}880 \text{ nm}$ , podría atribuirse al  $\alpha\text{-Fe}$ , ya que se calculó que esta transición dependía de una simetría específica, donde 6MR con Al en diferentes ubicaciones, e incluso en diferentes cantidades podría causar un desplazamiento (Bols et al., 2018; Snyder et al., 2016a). Sin embargo, la transición centrada alrededor de 833 nm también podría ser óxido de Fe, aunque estas

transiciones ocurren en pares, exhibiendo transiciones de  $\sim 550$  y  $830$  nm. La ausencia de la transición de  $550$  nm podría sugerir la ausencia de óxidos (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018).



**Figura 9.** Espectroscopía UV-Vis comparando los espectros (A) de iones de zeolita Y intercambiados con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y su respectiva área % (B) obtenida a partir de deconvoluciones. Deconvolución y segundas derivadas para Y, C) y FeY, D).

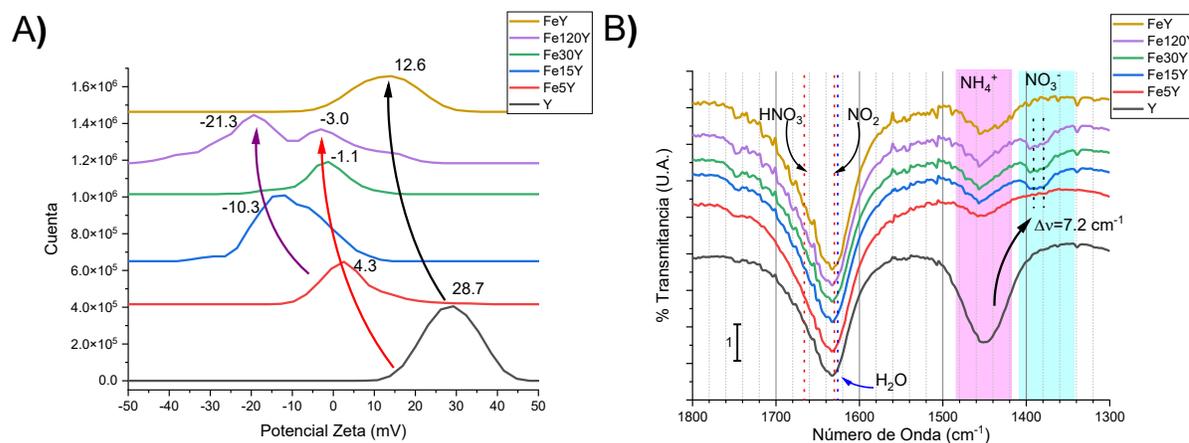
Al calcular la banda prohibida a partir de estos espectros (Tabla 7) se puede obtener un cambio similar por ambos métodos, sonicando durante 5 min (3.7 eV) o por el método convencional durante 120 min (3.7 eV). Exhibiendo la misma tendencia de oscilación en la banda prohibida también, donde las especies más cargadas negativamente se estabilizan cuando se exponen a ultrasonidos, medido a partir del potencial zeta (Figura 10A), presentando el mismo comportamiento oscilatorio en el intervalo de valores negativos. Comparando el método convencional, en el que la potencial zeta (Figura 10A) disminuyó de 28.7 eV a 12.6 eV, sólo el 37% se consiguió a partir de la muestra sonicada (-14.6 eV para Fe120Y). Si estos cambios se

atribuyen a distintas especies de superficie, la curva se puede diferenciar: especies positivas, ligeramente negativas y negativas. Donde al sonicar durante 15 min, se forman dos especies negativas que se neutralizan ligeramente, convergiendo a los 30 min, formando un pico menos negativo e intenso. La sonicación adicional durante 120 min se estabiliza, resolviendo los tres picos mencionados.

**Tabla 7.** Centros de la deconvolución de espectros de reflectancia difusa UV-Vis, banda prohibida (eV) y potencial zeta ( $\zeta$ ).

Muestra	$T_d$	$O_h$	Superficie interna Grupos de Fe (III) $\times$ O $_y$	Superficie exterior de Grupos Fe (III) $\times$ O $_y$	Partículas grandes de FeO $_x$ / $d-d$ Fe (III) $_{FW}$	$\alpha$ -Fe (II) Óxidos de hierro	Banda prohibida	$\zeta$
Y	230	257	280	305	356	-	5.5	28.7
Fe5Y	211	269	317	380	425	651	3.7	4.3
Fe15Y	208	274	333	388	418	602	3.9	-10.3
Fe30Y	209	276	342	405	416	666	3.8	-2.5
Fe120Y	210	278	347	411	451	620	3.8	-14.6
FeY	208	280	351	412	462	648	3.7	12.6

$T_d$ : tetraedro,  $O_h$ : octaedro,  $d-d$  Fe (III) $_{FW}$ : transición  $d-d$  de Fe(III) estructural, banda prohibida: medido a partir de los espectros UV-Vis con la función de Kubelka-Munk aplicada.



**Figura 10.** Mediciones del potencial zeta ( $\zeta$ ) (A) de zeolita Y intercambiada con Fe<sup>2+</sup> por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y sus vibraciones FTIR (B) en el intervalo de 1300-1800 cm<sup>-1</sup>.

A partir de los datos FTIR, vemos una vibración específica presente sólo en las muestras sonicadas (Figura B) que podría atribuirse a la especie de Fe que pasa de 4.3 a -3.04 mV, tal y como aparece en las mismas

muestras. Teniendo en cuenta que la zeolita inicial era  $\text{NH}_4\text{-Y}$  (faujasita intercambiada por amonio) y tratada en ácido nítrico, la deconvolución de estos modos de vibración (Tabla 8) puede atribuirse a moléculas que contienen nitrógeno. El pico centrado a  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  corresponde al  $\text{NH}_3$  adsorbido en los sitios ácidos de Brønsted ( $\text{BAS-NH}_3$ ), la vibración a unos  $1380\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de  $\text{NO}_3^-$  en la superficie de la zeolita detectada sólo en las muestras sonicadas. Además, los pequeños cambios en la banda a  $1639\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones superpuestas de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1626\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{NO}_2$  ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{HNO}_3$  ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ) adsorbidas en la superficie por sitios zeolíticos catiónicos ( $\text{H}^+$ ) y aniónicos ( $\text{Z}^-$ ) (C. Liu et al., 2021).

**Tabla 8.** Centros FTIR y áreas de picos deconvolucionados en el rango de  $1380\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$  y pérdida de peso TGA (agua/amoniaco y deshidroxilación).

Muestra	$\text{NO}_3^-$		$\text{NH}_4^+$		$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2$ y $\text{HNO}_3^-$		$\text{BAS-NH}_3$		$\text{BAS-NH}_3$		$\text{S}_{\text{III}}$		$\text{S}_{\text{II}}$		$\text{S}_{\text{I}}$ y $\text{S}_{\text{II}}$		Pérdida de masa	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	$\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$	DOH
<b>Y</b>	-	-	1449	-152	1639	-235	2915	-358	3041	-102	3234	-1190	3451	-747	3600	-176	21	2.8
<b>Fe5Y</b>	1392	-5	1451	-31	1639	-318	2957	-565	2957	-6	3241	-1374	3447	-768	3596	-175	21	2.8
<b>Fe15Y</b>	1387	-15	1454	-36	1640	-325	2945	-586	2977	-34	3203	-1120	3431	-1184	3603	-166	19	3.0
<b>Fe30Y</b>	1387	-16	1453	-42	1640	-316	2944	-617	2976	-34	3225	-1250	3443	-821	3599	-168	20	3.0
<b>Fe120Y</b>	1388	-17	1452	-42	1640	-333	2964	-847	2976	-31	3191	-783	3411	-1627	3603	-155	20	2.6
<b>FeY</b>	-	-	1445	-50	1640	-357	2964	-701	2964	0.00	3247	-1675	3451	-822	3597	-196	21	3.4

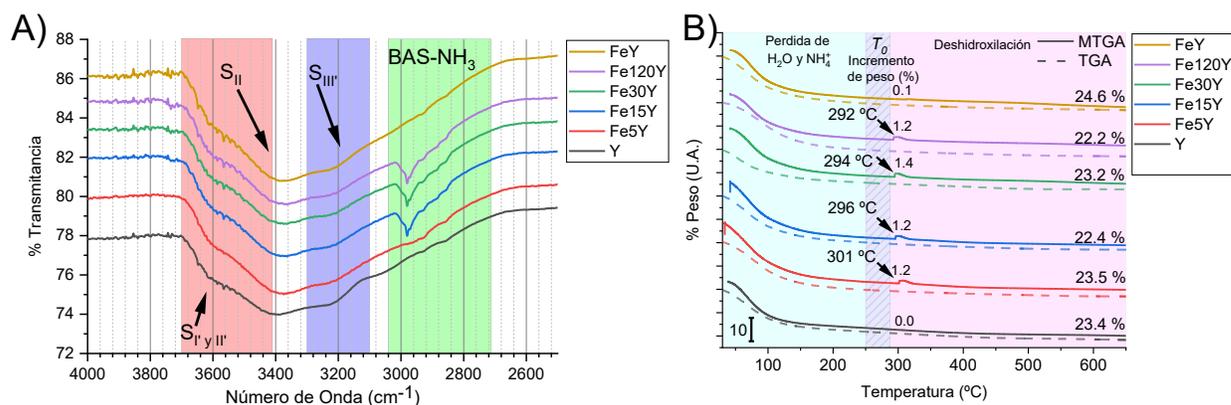
Todos los centros están en  $\text{cm}^{-1}$  y la pérdida de masa en peso es porcentual (Peso %), 1=centro, 2=Área, DOH=deshidroxilación

La formación de estas especies en la superficie da lugar a un cambio hacia cargas superficiales más negativas, como se explica a continuación. La banda de vibración antisimétrica de los nitratos se convierte en una banda estrecha alrededor de  $1385\text{ cm}^{-1}$  cuando los iones están en un entorno simétrico. La pérdida de simetría de nitratos en un campo eléctrico dentro de la zeolita conduce a la división de la banda en dos dobletes (Marie et al., 2005). Dependiendo del catión, los dos dobletes tendrán una división diferente, que se asigna a distintas ubicaciones de nitrato en la estructura de la zeolita. Un doblete con una división más estrecha es más fácil de observar, y su división está linealmente ligada a  $\nu(\text{NO}_3^-)$  en las superjaulas y a la capacidad de polarización del catión. Una pérdida de simetría más significativa es inducida por un catión más polarizante, lo que resulta en una mayor división. Siguiendo los espectros FTIR, el catión Fe permanece cerca de los iones  $\text{NO}_3^-$  y de los átomos de oxígeno de las muestras sonicadas, lo que da lugar a la división observada. La diferencia de número de onda de esta división es de  $7.2\text{ cm}^{-1}$ , lo que se correlaciona con la dureza química de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $7.3\text{ V/e}$ ) (Komorowski, 1993).

Esto sugiere que el  $\text{Fe}^{2+}$  forma un complejo con  $\text{NO}_3^-$  en los sitios de intercambio catiónico SII en la

estructura FAU, lo que explica los cambios de  $\zeta$  (Marie et al., 2005). La estructura electrónica del  $\alpha$ -O apoya estas afirmaciones, ya que el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , al formar el centro  $\alpha$ -FeO en las zeolitas, está puenteado por grupos oxígeno o hidroxilo. El modelo neutro más simple de centros de FeO $\alpha$  es  $\text{OFe}(\text{OH})_2$ , con diferentes estados:  $\text{FeIV}=\text{O}$  (HOMO) y  $\text{FeIII}-\text{O}\cdot$  (LUMO). Los métodos DFT tienden a sobreestimar la dislocación de la densidad de electrones debido a la competencia  $\text{FeIII}-\text{O}\cdot / \text{FeIV}=\text{O}$ . Estos métodos predicen una frecuencia vibratoria entre  $749\text{-}918\text{ cm}^{-1}$  atribuida a diferentes estados de los centros de FeO $\alpha$ , donde las muestras sonicadas muestran una vibración entre  $890\text{ cm}^{-1}$  (Zhidomirov et al., 2012).

Para dilucidar aún más la distribución de Fe en las muestras, las perturbaciones detectadas de las bandas en la región OH (Figura 11A) pueden proporcionar información sobre la interacción del catión con los sitios de intercambio catiónico en las zeolitas.



**Figura 11.** Espectros FTIR en el rango de  $2600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  (A) de ion zeolita Y intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y sus termógrafos de  $40\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (B) de análisis termogravimétrico (TGA, línea punteada) y análisis termogravimétrico magnético (MTGA, línea sólida).

Como resultado de la deconvolución, las vibraciones de estiramiento O-H y N-H confirman la presencia de agua enlazada con hidrógeno y  $\text{NH}_4^+$ . Para este último, las bandas a  $2800$ ,  $3020$  y  $3250\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones N-H de  $\text{NH}_4^+$ , mostrando la presencia de sitios BAS-NH<sub>3</sub> (Kubota et al., 2020). Sin embargo, la vibración N-H atribuida al  $\text{NH}_4^+$  en los sitios BAS-NH<sub>3</sub> sólo está presente en muestras sonicadas. La zeolita inicial ( $\text{NH}_4\text{-Y}$ , faujasita intercambiada por amonio) también muestra esta vibración N-H, mientras que la muestra intercambiada por el método convencional produce una banda más ancha, convergiendo hacia el centro a  $2963\text{ cm}^{-1}$ . Esta tendencia se observó en dos vibraciones D6R<sub>ext</sub>, pero ahora se ha invertido: un efecto divergente utilizando el método sonoasistido y un efecto convergente con el intercambio iónico

convencional. Con la sonicación, las vibraciones del  $D6R_{ext}$  se homogeneizan y se intercambian con el  $NH_4^+$ , produciendo este pico agudo, mientras que el método tradicional de intercambio iónico crea anillos D6R más heterogéneos, generando una banda más amplia. Estas observaciones implican que ambos métodos siguen diferentes vías para estabilizar la estructura zeolítica, produciendo D6R más homogéneos por métodos sonoquímicos.

Se sabe que dos vías principales se ven favorecidas en la dealuminación de FAU por hidrólisis de T1 en la 4MR en el prisma hexagonal. Una vía hidroliza el enlace axial a la posición T1O1, lo que resulta en la formación de EFAl descoordinado dentro de la jaula de sodalita. Por el contrario, la segunda vía implica la hidrólisis ecuatorial en la posición T1O3, lo que resulta en la coordinación de EFAl con la superjaula. Aunque el primer mecanismo requiere menos energía, el EFAl en el estado no coordinado es más estable que el estado coordinado en la superjaula (Silaghi et al., 2016). Cuando se considera el contenido de agua (Figura 11B), las diferencias son inferiores al 2% en todas las muestras medidas por TGA (Shelyapina et al., 2019). Comparando esto con los datos del FTIR (Tabla 8), el área del pico centrada a  $1640\text{ cm}^{-1}$  es consistente con la pérdida de peso hasta  $T_0$  (la temperatura a la que el agua ya no se desorbe), siguiendo la misma tendencia oscilante. Teniendo en cuenta que estos sistemas tienden a producir agua tras el reordenamiento del Al en condiciones ácidas, y debido a la similitud en el contenido de agua, las zeolitas se encuentran en un estado pseudoestable después de las etapas de lavado y secado (Snyder et al., 2016a). En apoyo de este hecho, el cambio en la absorción de agua que el material puede absorber al aumentar el tiempo de sonicación puede influir en las especies de Fe.

Cuando se emplea el análisis termogravimétrico magnético (MTGA), calentando en presencia de un imán (Figura 11B), se produce un aumento de peso en las muestras de Fe5Y y Fe15Y, lo que indica una respuesta magnética al campo magnético externo aplicado. Del mismo modo, todas las muestras sonicadas (excluyendo Y y FeY) mostraron un aumento de peso en torno a los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Lo que sugiere que este aumento está asociado a una especie de Fe magnética formada a esta temperatura que aumenta su atracción de fuerza magnética. Investigaciones anteriores sugieren que se está formando  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en estas muestras sonicadas a través de la descomposición del  $NH_4NO_3$  adsorbido a  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  (Bols et al., 2018; Bols, Snyder, et al., 2021; Chlebda et al., 2018; H. Kubota et al., 2020; C. Liu et al., 2021; Reyes Villegas et al., 2024; Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018; Snyder et al., 2016). Sin embargo, una investigación más profunda debería respaldar estas afirmaciones.

Dado que el agua desempeña un papel crucial en la dealuminación de los FAU, el análisis de sus vibraciones

puede guiar la comprensión de la distribución de los iones. La región de vibraciones de OH está relacionada con los sitios de Brønsted en las zeolitas; para las zeolitas dealuminadas, se pueden ver tres bandas: silanoles ( $3745\text{ cm}^{-1}$ ), grupos OH de alta frecuencia a  $3635\text{ cm}^{-1}$  debido a grupos OH en las grandes cavidades de las zeolitas, las superjaula, y grupo OH de baja frecuencia alrededor de  $3570\text{ cm}^{-1}$  debido a grupos OH que apuntan en las pequeñas cavidades de la estructura, jaulas hexagonales o de sodalita. Sin embargo, estas bandas pueden ser perturbadas por iones que causan corrimientos al rojo, donde los grupos OH en la superjaula ( $3635\text{ cm}^{-1}$ ) pueden cambiar a HF  $3600\text{ cm}^{-1}$ , mostrando superacidez (Malicki et al., 2007). Las razones de vibraciones O-H más comunes para FAU dealuminadas se centran en  $3630$ ,  $3562$  y  $3480\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a hidroxilos puente en superjaula, hidroxilos puente en jaulas de sodalita y nidos de silanol, respectivamente (Lin et al., 2022).

Estas muestras sugieren que las vibraciones de  $3600\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones superficiales de SiOHAl que interactúan con fases fuera de la estructura que apuntan hacia las superjaula, con su vibración de alta frecuencia perturbada a  $3270\text{ cm}^{-1}$ . Los puntos de vibración de  $3562\text{ cm}^{-1}$  a OH dentro de la jaula de sodalita con su alta frecuencia perturbada a  $3180\text{ cm}^{-1}$ . La última banda a  $3480\text{ cm}^{-1}$  a OH no sensible al catión en la superjaula con frecuencia perturbada a  $3490$  y  $3390\text{ cm}^{-1}$  ligada a sitios ácidos en fases amorfas extra-estructurales (Moulin et al., 2008). De acuerdo con estos datos, en estas muestras, la banda a  $3600\text{ cm}^{-1}$  está asociada con cationes en los sitios  $S_{I'}$  y  $S_{II'}$ , la banda a  $3300\text{ cm}^{-1}$  está vinculada a vibraciones con iones en sitios  $S_{III'}$ , mientras que la banda a  $3480\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$  al agua en los sitios  $S_{II}$  (Singh & White, 2020).

De acuerdo con las vibraciones de las superjaula, ambas muestras siguen una vía de dealuminación menos energética que conduce a la superjaula EFAl. Sin embargo, la muestra sonicada presenta una tendencia oscilante en la región de las vibraciones OH asociadas a la jaula de sodalita. En comparación con las muestras no sonicadas, también se sigue una trayectoria más energética de acuerdo con los centros oscilantes y los corrimientos al rojo. La vibración vinculada con los cationes en la 4MR tiene cambios más significativos que apoyan las propiedades dinámicas del Al, moviéndose desde sitios no D6R a través de la vía T101 o T103.

De acuerdo con los datos observados, las vibraciones N-H en el rango de  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  juegan un papel en la estabilización del Al en sitios más estables. En este sitio, tenemos un complejo de nitrato de amoníaco  $\text{Fe}^{2+}$  que evita una mayor dealuminación y, por lo tanto, produce una zeolita más estable. Cuando el Fe se introduce en la zeolita Y por el método de intercambio iónico, los cambios en la intensidad integral en la región espectral correspondiente a las vibraciones pseudo reticular ( $720\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ ) son sensibles al

intercambio catiónico (Król et al., 2021). Estos cambios de intensidad siguen la misma tendencia que el cambio en el centro de las vibraciones  $TO_{4intra}$ , apoyando la hipótesis de que el Fe se encuentra en el sitio de intercambio catiónico y que desempeña un papel en la cantidad de sustitución isomórfica de Al. Si comparamos las áreas de vibraciones pseudo reticulares de D6R y Si-O-T a  $591$  y  $790\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, entonces ambas tienen un perfil oscilante. Los datos presentados anteriormente sugieren que el Fe en 4MR participa en la dealuminación, así como en la estabilización de los sitios de intercambio catiónico. Estos iones de Fe se intercambian en la zeolita y pasan de la estructura de 6 anillos a la de 4 anillos y viceversa (Król et al., 2012). De acuerdo con la especie adsorbida, este reordenamiento alcanza un estado estacionario después de 30 minutos. Además, se ha observado previamente un aumento de los ácidos de Lewis por sonicación, que se ha atribuido a un aumento de la superficie debido a la reducción del tamaño de las partículas (Chlebda et al., 2018), que, según este estudio, también puede desempeñar un papel en el aumento del contenido de Al estructural.

Además, los cambios resultantes del mayor equilibrio son asistido pueden conducir a una transformación topotáctica con cambios menores que dan como resultado un producto metaestable, que requiere una mayor elucidación (Deneyer et al., 2020). Sin embargo, a partir de los datos analizados, podemos inferir que el Fe, en combinación con el ultrasonido, potencia la movilidad molecular y atómica mediante un mecanismo inducido por la cavitación que surge del calentamiento localizado y los cambios de presión. Los cristales pueden absorber ondas ultrasónicas, causando fonones térmicos, que mejoran la conductividad térmica del material. Se ha observado que estos fonones térmicos pueden localizarse en la jaula de sodalita debido a los enlaces Si-O-Si y que el camino libre medio de los fonones depende de la rigidez de la jaula (Kaviany, 2014). Esto significa que el control sobre la conductividad térmica de un material se puede lograr modificando los átomos o la estructura de la jaula de  $\beta$  y, por lo tanto, su estabilidad. Explicando lo mencionado anteriormente, la oscilación de los átomos intercambiados por iones de las estructuras D6R a 4MR. Mientras que el EFAl se introduce en la jaula de sodalita, estabiliza la estructura, lo que conduce a la dealuminación en otras 4MR menos estables. Sin embargo, la reinsertión de la Al es un proceso que requiere investigación.

Sin embargo, un proceso similar podría explicar la preferencia específica de Al sobre el Fe en la estructura. Se sabe que los fonones térmicos tienen una tasa de dispersión inelástica y, a medida que se absorben más ondas ultrasónicas, la temperatura aumenta, lo que provoca desplazamientos atómicos, rompe el comportamiento ordenado de la vibración de la red y conduce a la formación de fases amorfas y líquidas. Además, la dealuminación produce un material amorfo que puede reutilizarse debido a su combinación

con la erosión localizada debido al impacto de micro-chorros y el daño de las ondas de choque cuando se produce la cavitación en la interfaz líquido-sólido (D. Chen & Sharma |, 2011). Esto significa que las ondas ultrasónicas en los sólidos pueden crear potencialmente deformaciones y vacíos. Dado que las vacantes tienen propiedades de tasa de dispersión elástica, se mejoran las condiciones para la migración de átomos. Los principales mecanismos para la reinsertión sonoasistida del Al son:

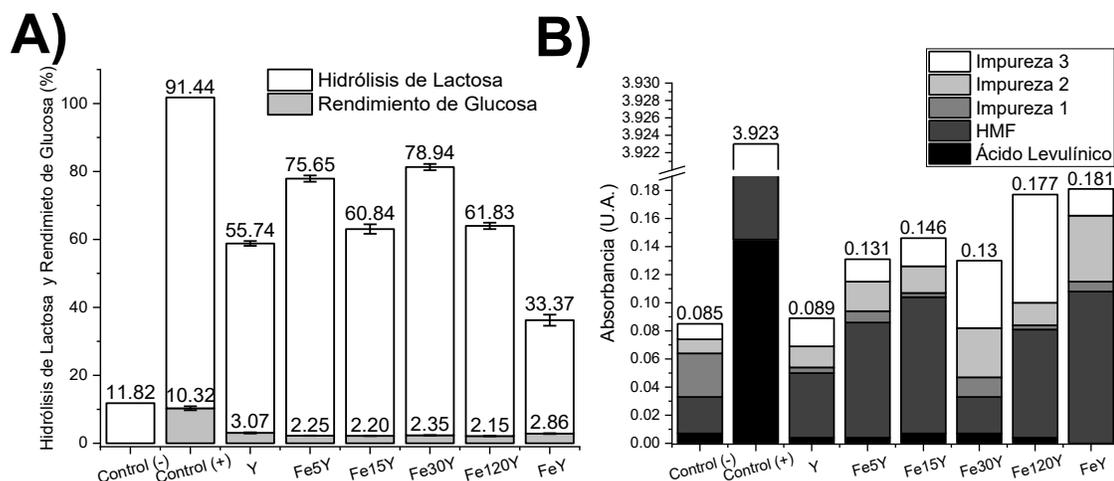
- Camino aleatorio: en el contexto del paseo aleatorio de los átomos de Al tetraédricos en zeolitas, las vacantes juegan un papel crucial ya que son necesarias para el movimiento de los átomos dentro de los sólidos. Estas vacantes pueden formarse bajo irradiación ultrasónica. Por lo tanto, el Al tetraédrico se distribuye aleatoriamente en las zeolitas siguiendo la regla de Löwenstein (Loewenstein, 1954).
- Remoción-inserción: debido a las conocidas propiedades dinámicas del Al en el sistema, los átomos siempre se moverán e interactuarán con la estructura zeolítica, quedando fijos en una posición particular hasta que sea desalojada por un átomo más estable, ubicado para el Al de los sitios  $T_1$  a  $T_2$  (Zhu et al., 2021).
- Metaestabilidad: las estructuras de zeolita son estables, y existen en varias configuraciones, que son capaces de transformaciones topotácticas y tienen una alta metaestabilidad (Deneyer et al., 2020).

La dinámica molecular de este sistema se puede modelar utilizando un enfoque de caminata aleatoria acoplado a la ecuación de dinámica de partículas de Langevin y el movimiento browniano.

## 5.2 Hidrólisis de lactosa

Para la escisión de los enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos en la lactosa (Figura 12A), los sitios de ácido de Brønsted son importantes para el proceso de hidrólisis para formar glucosa y galactosa, que pueden deshidratarse aún más, lo que lleva a la formación de un compuesto aguas abajo que puede dar lugar a alquinos (Hassan et al., 2022; Yu et al., 2020). En los experimentos realizados, estos sitios ácidos de Brønsted mostraron, hasta cierto punto, una correlación con la escisión de los enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos en la lactosa, como se explora a continuación. Después del tiempo de reacción, todas las muestras contenían lactosa hidrolizada

(glucosa  $\beta$ -1,4-glicosídica y galactosa); Los catalizadores Fe5Y y Fe30Y mostraron los porcentajes más altos, 75.65 y 78.94 %, respectivamente.



**Figura 12.** Hidrólisis de lactosa (%) y rendimiento de glucosa (%) para la ruptura de los enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos en lactosa (A) durante 60 min a 90 °C, de iones zeolita Y intercambiados con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY y las impurezas detectadas en la reacción de hidrólisis de lactosa (B) de la espectroscopia UV-Vis.

Tradicionalmente, la hidrólisis de los enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos por métodos químicos es catalizada por ácidos diluidos (por ejemplo, ácido sulfúrico y clorhídrico) a una temperatura elevada (135-200 °C) (Yu et al., 2020). Sin embargo, cuando la lactosa se hidroliza en ácidos, la solución adquiere un color marrón y requiere neutralización, desmineralización y decoloración antes de su uso. Las condiciones corrosivas son un desafío importante de diseño de ingeniería en este proceso. El oscurecimiento de la mezcla de reacción neutralizada es el problema más crítico, lo que lleva a pasos complicados de eliminación de color que aumentan los costos de procesamiento y causan problemas de eliminación (Harju et al., 2012). En el presente experimento, la muestra de control positivo, control (+), mostró un color marrón después de la hidrólisis, mientras que todas las soluciones sobre zeolitas intercambiadas por Fe fueron claras e incoloras (Figura 12B). Estos son prometedores para hacer de este material una alternativa para producir azúcares u otros compuestos de valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica o cualquier otro carbohidrato (Harju et al., 2012; Kucherov et al., 2018; Sezgin et al., 2019).

En comparación con los controles, todas las zeolitas hidrolizan la lactosa y forman una pequeña cantidad de 2-3% de glucosa. Sin embargo, las zeolitas sonicadas intercambiadas con Fe, en especial Fe30Y

hidrolizaron hasta un 46 % más que las preparadas por el método convencional. Lo que sugiere la presencia de más sitios de ácido Brønsted catalíticos necesarios para que se produzca la reacción. De acuerdo con un análisis de PCA, la hidrólisis de la lactosa estaba más estrechamente relacionada con la cantidad de vibraciones BAS-NH y el agua coordinada en las superjaula, así como con el área de un pico centrado a ~ 650 nm de los-espectros UV Vis. Esto significa que los iones de amoníaco y los sitios de  $\alpha$ -FeII juegan un papel importante en la hidrólisis. En cuanto a la glucosa y las impurezas observadas, se puede concluir, debido a la banda a ~420 nm asociada con las especies estructurales de Fe, o FeO, que la isomerización ocurre en los sitios estructurales. Además, la relación Si/Al en bulto también determina las diferencias relacionadas con las propiedades de los sitios ácidos de Lewis existentes (Saravanamurugan et al., 2017).

Se sabe que las zeolitas han encontrado aplicación para la hidrólisis de polisacáridos como catalizador heterogéneo con acidez controlable y buena reciclabilidad. Sin embargo, la isomerización es necesaria en los pasos en cascada, donde los ácidos de Lewis son eficientes para la isomerización de estos monosacáridos, convirtiendo las aldosas en cetosas (Yu et al., 2020). La tendencia oscilante detectada para las muestras sonicadas a lo largo del estudio sugiere que esta metodología puede ajustarse aún más a los valores deseados. Por estas razones, el aumento del número de sitios de  $\alpha$ -Fe da como resultado una mayor hidrólisis de la lactosa, y la sustitución isomórfica debe regularse para controlar la producción de glucosa. Por lo tanto, la ausencia de ácidos de Lewis conducirá a un aumento en el rendimiento de glucosa.

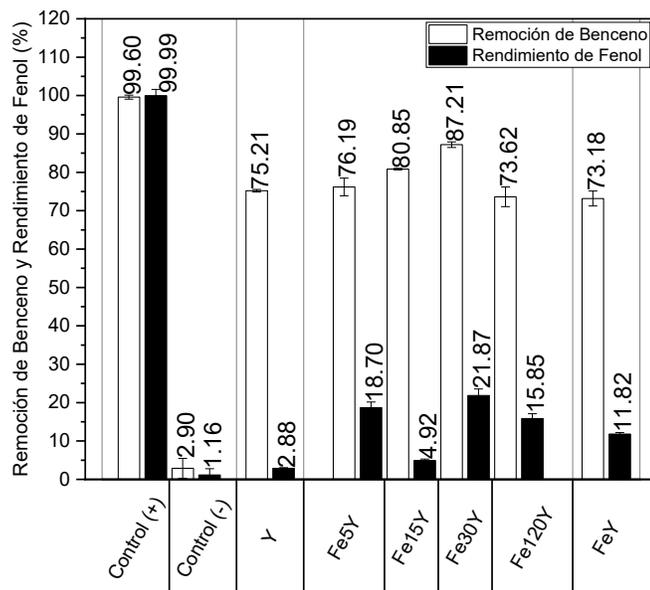
### 5.3 Oxidación parcial de benceno a fenol

La naturaleza del sitio activo para la oxidación de benceno a fenol en zeolitas es un tema controvertido que aún no se comprende completamente. La actividad en esta reacción se ha atribuido a muchos sitios de Fe diferentes, tales como:

- especies de Fe aisladas u oligoméricas
- especies mononucleares de Fe con  $N_2O$ ,
- especies binucleares de Fe (Xiao et al., 2019),
- por Fe binuclear con puente oxo (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018)

- especies aisladas de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (Mancuso et al., 2020)
- Nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
- Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Abay et al., 2022).

Sin embargo, el sitio activo más ampliamente aceptado en las zeolitas para esta reacción es la estructura  $\alpha\text{-Fe(II)}$  debido a su notable capacidad para hidroxilar rápidamente los enlaces C-H inactivos del metano y el benceno a temperatura ambiente, lo que convierte al  $\alpha\text{-O}$  en uno de los sitios metal-oxo más reactivos conocidos (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018). En la oxidación parcial de benceno a fenol (Figura 13), Fe30Y fue la muestra con mayor rendimiento de fenol (21.87 %) y removiendo más benceno.



**Figura 13.** Remoción de benceno (%) y rendimiento de fenol (%) para la oxidación parcial de benceno a fenol (A) del ion zeolita Y intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  por un método sonoquímico en diferentes tiempos 5, 15 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente, en comparación con un método convencional de intercambio iónico a 120 min, FeY.

Los desafíos recientes que limitan la conversión catalítica de benceno a fenol son la mala adsorción de benceno, la alta adsorción de fenol, la oxidación excesiva del fenol, la lixiviación de los sitios activos (Mancuso et al., 2020), las temperaturas de reacción elevadas, la desactivación rápida y las reacciones que requieren mucho tiempo (Xiao et al., 2019). Teniendo en cuenta la información anterior, el  $\text{NH}_4\text{-FAU}$  intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  en medios con  $\text{HNO}_3$  puede ser una alternativa para superar estas limitaciones y

así mejorar sus propiedades catalíticas en las reacciones de hidroxilación. La eliminación de benceno en más del 70 % (Figura 13) se puede observar después de solo 30 minutos de reacción, junto con la producción de fenol. La adición de Fe a la zeolita no redujo la eliminación de benceno; por lo tanto, el rendimiento de fenol no depende linealmente de la conversión de benceno. Se puede suponer que el diferente porcentaje de selectividad de las muestras se atribuye a la amplia gama de sitios activos de Fe mencionados anteriormente. Estos datos revelan que este método puede producir un catalizador con alta selectividad para la oxidación parcial de benceno a fenol debido a las correlaciones de distintas especies con el rendimiento de fenol. Las variables que tienen un efecto más significativo sobre la remoción de benceno en esta reacción son la relación Si/Al en bulto,  $\alpha$ -Fe(II),  $\bar{x}_{PSD}$  y  $D_f$ :

$$y = -29,844.86 + (TO_{4int} \text{ cm}^{-1} * 29.72) + (\alpha Fe(II) \text{ nm} * -0.04) + (\bar{x}_{PSD} * -2.30) + (D_f * -228.56); \quad (2)$$

adj. R2 = 0.9837 y p < 0.0855.

En cuanto al rendimiento de fenol, la relación Si/Al estructural, el  $\alpha$ -Fe(II), el tipo de ácidos de Lewis y el potencial zeta medio:

$$y = -11,136.94 + (D6R_{ext} \text{ cm}^{-1} * -4.99) + (\alpha Fe(II) * 0.10) + (LAS \text{ cm}^{-1} * 8.56) + (\zeta * 0.94); \quad (3)$$

$R^2 = 0.9994$  y p < 0.0158

En resumen, la faujasita, que tiene un alto contenido de sílice y amoníaco, cuando se intercambia en un ambiente ácido de HNO<sub>3</sub> con Fe<sup>2+</sup> puede estabilizar los sitios activos catalíticos de  $\alpha$ -Fe(II) a temperaturas inferiores a 100 °C (Bols, Devos, et al., 2021). Por lo tanto, para el diseño de un catalizador para la oxidación parcial de benceno a fenol (POBF) mediante un enfoque sonoadistido, debemos intercambiar Fe<sup>2+</sup> en un entorno de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, y de acuerdo con las fórmulas anteriores apuntamos:

- una relación de Si/Al estructural de ~3.9,
- una relación Si/Al en bulto de 2.58,
- $\alpha$ -Fe(II) acomplejado con NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con una carga neutralizada global,
- Un tamaño de partícula reducido con un estrechamiento en la distribución.

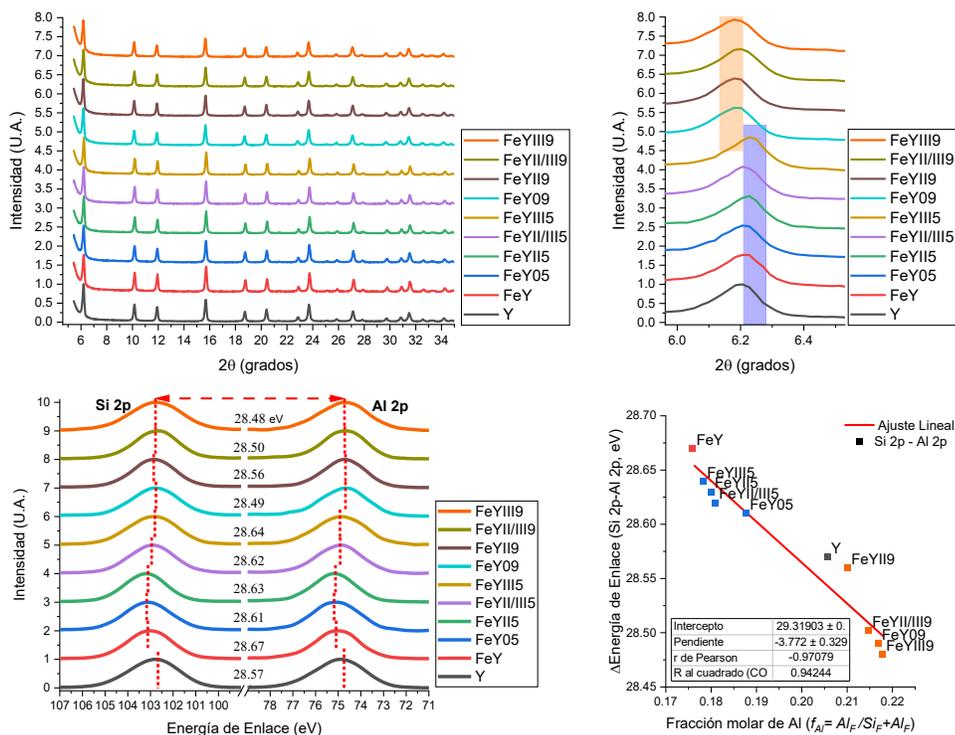
## 5.4 Conclusiones parciales

Entre los métodos tradicionales conocidos, el intercambio iónico asistido por sonoquímica de faujasita en soluciones acidificadas con iones  $\text{Fe}^{2+}$  es una nueva alternativa para modificar zeolitas para aumentar su actividad catalítica. Los tratamientos sonoquímicos de zeolitas permiten la activación de la transferencia de átomos e influyen en la estructura local de aluminosilicatos que rodea los centros activos de iones/hidróxido de Fe para diversas aplicaciones. Produce catalizadores activos de zeolita que contienen Fe para una amplia gama de aplicaciones. El tratamiento de la zeolita por ultrasonidos en presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}^+$  crea sitios activos de  $\alpha$ -Fe y Al estructural, donde su estructura y concentración relativa son sensibles en el tiempo a la irradiación ultrasónica. El presente estudio requiere más investigación para comprender las características del método de intercambio iónico asistido por ultrasonidos, en particular para definir y poder manipular las variables relevantes para el proceso, sus rangos y las condiciones en las que es posible modificar selectivamente las especies de Fe en este sistema zeolítico.

## Capítulo 6. Modificación asistida por ultrasonido con especies de Fe

### 6.1 Estructura de la zeolita

Los patrones de difracción de todas las muestras se asemejan a la zeolita prístina CBV500, (Figura 14A) indexando cada muestra al estándar JCPDS 00-038-0240, sin alguna fase adicional. Los materiales modificados no muestran una disminución en el número de picos debido a la degradación de la estructura, ni la aparición de picos adicionales debido a la formación de fases de impurezas, lo que indica la preservación de los patrones estructurales de la faujasita en una calidad inalterada (Anexo I). Sin embargo, se observan ligeros desplazamientos de las reflexiones, sugiriendo distorsiones de la estructura cristalina, lo cual se asocia a la interacción de la red estructural con iones cargados y nanopartículas y cambios en la relación de Si/Al como consecuencia de procesos de sustitución isomórfica que ocurren durante la síntesis, lo que contribuye a un cambio en el tamaño de celda (Rüscher et al., 2001).



**Figura 14.** Correlación de (A) análisis de difracción de rayos X y (B) desplazamiento  $2\theta$  con la (C) diferencia en las energías de enlace del Si 2p y Al 2p ( $\Delta BE = Si\ 2p - Al\ 2p$ ) de la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) y la (D) tendencia lineal del  $\Delta BE$  y la fracción molar de Al estructural medido a partir de los datos XRD de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

Dependiendo del pH en el entorno de reacción, el tamaño de la celda en las muestras resultantes cambia, lo que hace que la constante de la celda aumente a valores de pH más altos y se contraiga en condiciones ácidas (Figura 14B). Estas expansiones y contracciones pueden ser estímulos para la desilicación y dealuminación de la red estructural. Debido a la mayor distancia del enlace Al-O (1.73 Å) en contraste con la longitud del enlace Si-O (1.63 Å), la dealuminación causará contracciones en la celda, mientras que la desilicación conducirá a expansiones. Vale la pena mencionar que la desilicación no implica la reinserción de Al extra-estructural a la red zeolítica (Lutz et al., 2010; van Bokhoven & Lamberti, 2014). Las zeolitas dealuminadas, como CBV500, la cual es sometida a vapor, contienen un gradiente de Si/Al, y debido al efecto de lixiviación alcalina de Si en las zonas empobrecidas de Al, se estimula a través de la desilicación un enriquecimiento de Al, ya que las zonas ricas en Al son estables en condiciones alcalinas (Lutz, 2014; Verboekend et al., 2016).

Los cambios en la relación Si/Al de la red cristalina de la zeolita afectan no solo a los parámetros estructurales, sino también a otros parámetros fisicoquímicos. Por lo cual, se midió la distancia entre la energía de enlace (Figura 14C) de los fotoelectrones generados de los orbitales de Si 2p y Al 2p generados durante el análisis de XPS (Figura 48). De acuerdo con la tendencia lineal conocida (Gijzeman et al., 2003) la diferencia en estas energías de enlace ( $\Delta BE = Si\ 2p - Al\ 2p$ ) es una función del contenido de aluminio de la zeolita (Figura 14D). A partir de estos datos, se confirman ( $r^2 = 0.96$ ) los valores de la relación Si/Al medida por la XRD, por lo que este valor en la relación Si/Al se denominó con la relación Si/Al estructural ( $Si_F/Al_F$ ).

A partir de los espectros FT-IR, se calculó la relación Si/Al estructural a partir de la vibración centrada en  $591\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del anillo doble de seis miembros D6R ( $Si/Al_{D6R}$ ), ya que esta vibración no es sensible a las especies extra-estructurales en contraste con las vibraciones TOT características de cualquier especie de aluminosilicatos (Lutz, 2014). La comparación de la relación Si/Al medida a partir de los datos del estudio de XPS (composición de la superficie), ICP (composición total), EDS y FT-IR para diferentes muestras (Anexo H), permite concluir que la cantidad total de Al sugiere la presencia de Al extra-estructural (EFAI) (C. Liu et al., 2015; Lutz et al., 2002, 2010; Ravi et al., 2020; Silaghi et al., 2016; Q. Zhang et al., 2023). Las cantidades de los átomos extra-estructurales se calcularon a partir de la diferencia de la cantidad de Al medida por XRD (Tabla 9) y el contenido total de Al detectado por los diferentes métodos (XPS, ICP y EDS). Para explicar el gradiente decreciente detectado en la distribución de Al entre la superficie y cierto volumen, es decir, la relación superficial de Si/Al ( $Si_s/Al_s$ ) y la relación estructural de Si/Al ( $Si_F/Al_F$ ), medida por XPS, XRD y FTIR/D6R, las relaciones de Si/Al se compararon utilizando un ANOVA (

Anexo K), con una diferencia significativa ( $p < 7.0390E^{-9}$ ) entre las mediciones de superficie y estructurales (XRD y D6R). Esta diferencia en la relación Si/Al se atribuye a que XPS mide la relación superficial (Si<sub>s</sub>/Al<sub>s</sub>), exhibiendo el gradiente esperado para una zeolita de tipo faujasita dealuminada con vapor, como CBV500 (Verboekend et al., 2016). Por otro lado, no se encontró diferencia significativa ( $p = 0.0779$ ) entre la relación Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub> medida a partir de los datos de XRD y FT-IR. Lo cual sugiere que se puede realizar una aproximación de la relación estructural de Si/Al a partir de los datos de FT-IR, información sumamente útil ya que FT-IR es una técnica de menor costo y requiere el uso de menor tiempo.

**Tabla 9.** La relación Si/Al superficial medida a partir del survey de XPS, en bulto por ICP-OES, EDS y FT-IR y estructural por XRD y FT-IR.

		Si/Al						
		Superficial		Bultos			Estructural	
Muestra	pH	XPS	ICP	EDS	V <sub>asTOT</sub>	XRD <sub>a</sub>	V <sub>sD6R</sub>	
Y	-	1.4	2.7	2.7	2.6	3.9	4.1	
FeY	3	1.9	3.1	3.4	2.6	4.2	4.4	
FeY05	5	2.0	3.1	3.4	2.6	4.3	4.2	
FeYII5	5	1.8	-	-	2.7	4.2	4.7	
FeYII/III5	5	1.8	-	-	2.6	4.2	4.6	
FeYIII5	5	2.0	3.2	3.4	2.7	3.6	4.6	
FeY09	9	1.7	3.1	3.3	2.2	3.3	3.5	
FeYII9	9	1.6	-	-	2.5	3.8	4.8	
FeYII/III9	9	1.5	-	-	2.2	3.3	3.9	
FeYIII9	9	1.5	3.0	3.0	2.1	3.3	3.6	

XPS= Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, ICP= Espectrometría de emisión óptica-plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), EDS= Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, FT-IR= Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier, V<sub>asTOT</sub>=Estiramiento asimétrico TOT centrado a 1022 cm<sup>-1</sup>, V<sub>sD6R</sub>=D6R estiramiento simétrico centrado a 591 cm<sup>-1</sup>, XRD= Análisis de difracción de rayos X, a= Relación Si/Al calculada a partir del tamaño de la celda (nm).

Sin embargo, si hay diferencias significativas ( $p = 0.01373$ ). entre las relaciones Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub> de las muestras preparadas a diferentes valores de pH (

Anexo K). Estas observaciones son consistentes con los efectos observados previamente sobre la dealuminación y desilicación de zeolitas con Al distribuido heterogéneamente en condiciones ácidas y básicas, respectivamente. El tratamiento condujo a cambios dinámicos pequeños, o incluso cercanos a cero, en las relaciones de volumen de Si/Al, generando una migración de Al dependiente del pH, aumentando o disminuyendo la relación  $Si_F/Al_F$  en ambientes ácidos o alcalinos, respectivamente (Verboekend et al., 2016). Estos resultados exponen un método fácil y rápido para cambiar entre dealuminación y desilicación por sonicación solo al ajustar un pH controlado.

A partir de los datos de FT-IR para  $D6R_{vs}$  (estructural) y  $TO_{4intra}$  (bulto), se calculó la relación Si/Al y se comparó con los valores obtenidos de ICP (bulto), EDS (superficie/bulto), XPS (superficie de capa fina) y XRD (estructura cristalina). Los cambios observados en estas relaciones sirvieron para identificar la ubicación y distribución de varios tipos de Al en la superficie y en bulto, distinguiendo entre la cantidad de varias especies de Al extra-estructurales y Al estructural de los cristales zeolíticos de acuerdo a los datos de XRD y el análisis de la vibración de D6R en cada condición experimental específica. Basado en los datos de ICP, se estimó la dealuminación en bulto de Y cuando se utilizaron iones  $Fe^{2+}$  para el intercambio iónico por el método convencional (muestra de FeY) que se realiza a un pH ácido. La dealuminación observada de CBV-500 en condiciones ácidas es esperada de acuerdo a la literatura (Sánchez-Velandia et al., 2023). Esta nueva relación Si/Al se conservó en todas las muestras, independientemente del procesamiento posterior. Por ejemplo, cuando la muestra FeY se sonicó a pH=5, no se observó ningún cambio en la relación Si/Al en bulto. Sin embargo, los datos de XPS revelaron dealuminación superficial (detectada a partir del aumento de la relación Si/Al) y desilicación en D6R (por una reducción en la relación Si/Al calculada a partir de FTIR). Por el contrario, como se espera de un tratamiento básico, a pH = 9, se estima una desilicación, debido al aumento en la concentración de Al superficial, bulto y en D6R en combinación con un desplazamiento al rojo en el  $\nu_{as} TO_4$ . Indicando la eliminación de especies amorfas de Si, ya que estas desplazan el centro hacia una energía más alta, mientras que el aumento de sustitución isomórfica del Si da lugar a cambios hacia una energía más baja (Lutz, 2014). Además, se puede lograr un afinamiento específico seleccionando el estado de oxidación del Fe agregado al sistema, como lo demuestran las diferencias en las relaciones D6R, estructurales y Si/Al en bulto observadas para las diferentes muestras (Tabla 9).

Las diferencias entre los métodos se observan con mayor facilidad comparando las relaciones Si/Al obtenidas utilizando métodos sensibles a la composición estructural, como se muestra en el análisis estadístico (

Anexo K). Donde algunos valores atípicos a pH 5 y 9 proporcionan información sobre la distribución de Al en función del estado de oxidación del Fe añadido. Al agregar FeIII a pH = 5 a la suspensión de zeolita Fe-Y, la zeolita obtenida tiene menos Al estructural ( $Si_F/Al_F = 3.6$ ) pero más Al en D6R ( $Si_D/Al_D = 4.6$ ).

Del mismo modo, la adición de FeII a la suspensión a pH = 9 produce valores similares:  $Si_F/Al_F = 3.8$  y  $Si_D/Al_D = 4.8$ . En condiciones evaluadas, la zeolita se limita a la dealuminación con una relación Si/Al de 4.8, derivado de que el  $NH_4OH$  no es lo suficientemente alcalino como para disolver zeolitas Y ricas en Al (Verboekend et al., 2016). En cuanto a las diferencias en  $Si_F/Al_F$  y  $Si_D/Al_D$ , proporcionan evidencia de que los sitios D6R son susceptibles a la dealuminación (Ravi et al., 2020; Silaghi et al., 2016) y que las especies de Al no se distribuyen homogéneamente a través de la muestra CBV500, lo que confirma el gradiente de Al (Verboekend et al., 2016). Estas cantidades de Al en los nodos D6R en comparación con las proporciones Si/Al en bulto y de la estructura proporcionan información sobre la influencia del Fe y las propiedades dinámicas del Al en la estructura zeolítica (Ravi et al., 2020).

Por lo tanto, el  $NH_4OH$  actuará en sitios con átomos de Al aislados del gradiente de concentración de Al en la estructura de la zeolita, rompiendo los enlaces de Al menos estables, como  $Al-O-(Si-O)_x-Al$  ( $x \geq 2$ ). Lo que sugiere que después del tratamiento con  $NH_4OH$ , la distribución restante de Al en la estructura de FAU, se encuentra en una configuración de  $Al-O-Si-O-Al$  ( $x = 1$ , pares de Al vecinos más cercanos, NNN-Al,  $D_1$ ). Dado que esta configuración  $D_1$ , calculada a partir de la función de partición, es la configuración termodinámicamente más estable con el intervalo de energía relativa más bajo y tiene la mayor probabilidad de aparición (Wei et al., 2022). Lo cual también ha sido corroborado experimentalmente con espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ángulo mágico (MAS) (Muraoka et al., 2019). De acuerdo con la regla de Loewenstein, hay un total de 19 configuraciones atómicas topológicamente distintas para D6R, siendo las configuraciones formadas por tres átomos de Al las especies predominantes más observadas en FAU (Muraoka et al., 2019).

Sin embargo, cálculos de DFT predicen la disposición de hasta 6 átomos de Al en D6R que son energéticamente estables cuando se considera la unidad tetraédrica  $SOD-(D6R)_4$  (fragmento de 48T de celda unidad de la red cristalina de FAU) (Wei et al., 2022). De acuerdo con estos cálculos y las proporciones Si/Al obtenidas a partir de las diferentes técnicas, la predicción de las configuraciones de sustitución isomórfica de Al (Al-ISC) en la red cristalina de 48T representan una sustitución de átomos de Al con una distribución de pares NNN-Al en el rango de relaciones Si/Al de 5 a 3.36, correspondientes para las sustituciones isomórficas de 8 a 11 átomos de Al, siendo consistente con nuestros datos experimentales.

Como se muestra en los datos simulados, aumentar el número de átomos de Al a 12, 13 o 14, no produce un cambio adicional en la fuerza ácida de los iones de amoníaco (Wei et al., 2022). Este factor podría ser la causa de limitar la relación Si/Al a 5 cuando se emplea un amortiguador de nitrato de amonio, tal como en este estudio.

En contraste, como se infiere de una disminución en la relación  $S_{iF}/Al_F$ , hay más aluminio presente como átomos estructurales en las muestras preparadas a pH = 9 que a pH = 5 (Tabla 9). Durante el proceso de dealuminación, el Al no se elimina en forma de especies de  $Al_xO_y$ , sino en forma de aluminosilicatos (Lutz, 2014). Debido a la alta simetría de la estructura FAU, solo contiene una posición tetraédrica (sitio T), lo que resulta en cuatro átomos de oxígeno inequivalentes ( $T1O_x$ ,  $x = 1, 2, 3$  o  $4$ ), creando cuatro posibles posiciones de protones, de las cuales los sitios de ocupación de protones más altos son O1 (accesible desde la superjaula) y O3 (accesible a través del prisma hexagonal) (Czjzek et al., 1992). Por lo tanto, de acuerdo con los cálculos de DFT, la dealuminación en FAU es más favorable por hidrólisis a través de dos mecanismos principales: hidrólisis del enlace T1O1 o T1O3. El primero conduce a Al extra-estructural dentro de las jaulas de sodalita, y el segundo, a Al extra-estructural en la superjaula (Silaghi et al., 2016). Dado que T1O1 es el sitio ácido más estable, la ruta más razonable para eliminar Al de D6R es a través de la hidrólisis de T1O3 en combinación con el EFAl resultante en la superjaula, que sería más fácilmente accesible para su posterior eliminación.

Al analizar las muestras modificadas a pH = 5, en comparación con la zeolita FeY original, la 9 Al-ISC, se mantienen. Lo que sugiere que el  $NH_4OH$  a pH = 5, debido a la falta de fuerza electrostática para romper los enlaces de la estructura zeolítica, no produce un cambio perceptible en la relación Si/Al. Evidenciando que la sonicación a pH=5 sin adición de Fe no activa una vía que conduzca a la desilicación o dealuminación. Sin embargo, la dealuminación en los sitios D6R se puede activar agregando Fe trivalente a la suspensión de zeolita. Un posible mecanismo para el aumento observado en el contenido de Al a 10 Al-ISC en FeYIII5 podría explicarse por la hidrólisis a través de T1O3 en un sitio de  $Al-O-(Si-O)_{x-Al}$  ( $x \geq 2$ ) y, como consecuencia, la posterior formación y eliminación de especies de Al extra-estructurales. Ya que en una 10 Al-ISC existe una menor probabilidad de sitios ácidos T1O3, según lo calculado sobre la base de estudios computacionales (Wei et al., 2022) y el aumento observado en la ocupación de los sitios de intercambio catiónico  $S_{III}$  (Tabla 10). Esto significa un aumento en la configuración NNN-Al y, por lo tanto, un aumento en la probabilidad de protección contra la hidrólisis de los enlaces T1O1. En cuanto a las muestras preparadas a pH 9, se detectó un cambio en la relación Si/Al de la estructura, evidenciándose el aumento de 9 Al-ISC a estructuras con una 11 Al-ISC. De acuerdo con la literatura, en una FAU intercambiada con

amoníaco con una 9 Al-ISC sufre una modificación a una 11 Al-ISC, dos sitios de intercambio SII con  $\text{NH}_4^+$  cambian de mono y bicoordinación al estado neutro ( $\text{NH}_3$ ) (Wei et al., 2022). Estos sitios de intercambio modificados producen una reducción de la carga, lo cual fue corroborado por los datos de FT-IR (Tabla 10) debido a la disminución detectada en los sitios de intercambio catiónico SII. La alteración de estos sitios sugiere la desilicación detectada (Tabla 9) y, por lo tanto, el aumento en el contenido de Al de la estructura se produce debido a la hidrólisis de una 9 Al-ISC a través de una ruta T1O1 (Silaghi et al., 2016). Apoyando esta ruta, cuando FAU adopta la 11 Al-ISC, los sitios ácidos tienen una mayor probabilidad de estar en los sitios de oxígeno de T1O3 y T1O2 (Silaghi et al., 2016; Wei et al., 2022).

**Tabla 10.** Centros y áreas de bandas de la deconvolución de espectros FTIR ( $500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) de una zeolita Y modificada sonoadistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) a 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

Parámetros	pH Reacción % Fe ON de Fe() Muestra	-	3	5					9			
		IE	Deposición					Precipitación				
		0	0	1			0					
		II	II	II/III	III	III	II	II	II/III	III		
		Y	FeY	FeY05	FeYII5	FeYII/III5	FeYIII5	FeY09	FeYII9	FeYII/III9	FeYIII9	
<b>D6R<sub>ext1</sub></b>	Centro	544.4	537.3	541.2	552.8	552.1	550.0	547.9	563.9	551.2	549.5	
	Área	-910.4	-926.7	-1162.5	-1314.2	-1332.1	-1342.0	-304.1	-984.1	-722.9	-616.9	
<b>D6R<sub>ext2</sub></b>	Centro	591.5	593.2	591.9	594.9	594.3	594.3	586.8	595.2	589.9	588.0	
	Área	-616.0	-1127.2	-754.3	-401.5	-443.0	-470.9	-931.4	-238.4	-820.4	-948.4	
<b>D6R<sub>int</sub></b>	Centro	656.9	659.1	654.3	654.2	654.1	654.2	651.3	652.7	644.6	644.8	
	Área	-1414.7	-1442.3	-1681.3	-1494.5	-1572.4	-1551.2	-1993.6	-1461.2	-2729.7	-2929.9	
<b>Si-O-T</b>	Centro	745.4	740.8	743.0	743.4	743.0	742.9	734.2	739.8	722.3	721.9	
	Área	-1668.8	-1979.2	-1906.9	-1732.5	-1799.9	-1776.9	-2189.3	-1730.0	-2705.2	-2879.9	
<b>Si (Me, Al)- O</b>	Centro	811.1	810.5	810.8	810.8	810.8	810.7	805.8	809.9	801.5	801.6	
	Área	-786.5	-1161.6	-1028.1	-937.3	-988.1	-990.0	-1299.1	-950.0	-2216.4	-2341.9	
<b>Fe<sub>FW</sub></b>	Centro	889.9	894.8	894.5	895.5	895.1	895.5	891.3	891.4	889.0	887.7	
	Área	-581.7	-872.8	-784.7	-711.4	-756.8	-754.3	-1067.4	-570.7	-901.5	-986.1	
<b>TO<sub>4int</sub></b>	Centro	1022.6	1022.7	1023.1	1024.0	1023.2	1023.7	1015.3	1021.5	1013.7	1012.3	
	Área	-6360.0	-7429.6	-7160.9	-6667.0	-6865.5	-6786.9	-6697.4	-6802.5	-7846.8	-7515.9	
<b>TO<sub>4inter</sub></b>	FWHM	112.7	118.6	111.2	94.4	112.8	112.0	110.2	113.4	122.0	126.2	
	Centro	1155.0	1158.1	1154.6	1155.3	1155.6	1155.2	1147.2	1153.6	1153.2	1154.7	
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Área	-1807.3	-1927.7	-2182.9	-1968.8	-2007.4	-2005.5	-2892.2	-2002.8	-2040.8	-1943.6	
	Centro	1449.6	1452.7	1449.8	1450.5	1451.0	1450.6	1448.3	1450.4	1448.4	1448.5	
<b>H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Área	-171.1	-51.5	-138.9	-133.6	-147.7	-123.6	-273.7	-265.5	-369.9	-365.4	
	Centro	1638.9	1639.3	1639.6	1640.8	1640.5	1640.8	1640.8	1638.8	1640.2	1639.6	
<b>BAS-NH<sub>3</sub></b>	Área	-245.3	-399.4	-312.0	-349.1	-389.8	-382.7	-375.8	-224.3	-840.2	-1052.0	
	Centro	2915.2	2963.7	2931.5	2934.5	2919.5	2947.4	2895.1	2912.4	2918.1	2924.0	
<b>BAS-NH<sub>3</sub></b>	Área	-357.8	-700.9	-523.5	-534.6	-481.2	-635.6	-323.4	-407.8	-728.9	-822.8	
	Centro	3040.8	2964.3	3047.6	3044.5	3044.6	3062.5	3032.8	3042.9	3034.5	3032.8	
<b>S<sup>III'</sup></b>	Área	-102.3	0.0	-68.1	-72.7	-110.1	-94.2	-205.4	-157.5	-292.6	-308.6	
	Centro	3234.1	3247.0	3239.6	3221.2	3236.4	3202.3	3238.4	3226.6	3232.8	3230.9	
<b>S<sup>II</sup></b>	Área	-1190.0	-1674.6	-1609.6	-1233.7	-1612.3	-934.8	-1926.8	-985.0	-4661.2	-6283.4	
	Centro	3451.3	3450.7	3452.1	3442.8	3450.6	3422.1	3445.7	3446.4	3433.6	3431.5	
<b>S<sup>I'</sup> y S<sup>II'</sup></b>	Área	-746.7	-822.0	-860.9	-1047.9	-827.5	-1424.2	-1181.8	-774.6	-3265.1	-4350.6	
	Centro	3600.3	3597.2	3597.5	3601.1	3594.9	3605.1	3593.5	3602.1	3587.9	3586.9	
	Área	-176.0	-196.4	-228.8	-206.5	-246.8	-219.3	-264.9	-151.7	-581.1	-768.5	

IE= Intercambio iónico, % Fe= % de Fe en peso de zeolita añadido a solución, ON de Fe (= Número de oxidación de los iones de Fe añadidos,  $D6R_{ext} = v_s$  de enlaces externos con doble 6 anillos,  $D6R_{int} = v_s$  de enlace interno de doble 6 anillos, Si-O-T=  $v_s$  de Si-O-T, Si (Me, Al)-O =  $v_s$  de oxígeno unido a Si, Al o a un metal,  $Fe_{FW} =$  banda sensible al armazón o al hierro asociado a la redacción,  $TO_{4intra} = v_{os}$  de interacciones intratetraédricas,  $TO_{4inter} = v_{os}$  de interacciones intertetraédricas, BAS-NH<sub>3</sub>= Sitios de ácido de Brønsted ligados a NH<sub>3</sub>,  $S_x$  (X=I', II, II' III')= Sitios de intercambio iónico en la jaula de sodalita cerca de la ventana hexagonal al prisma hexagonal (I'), en el centro del anillo 6 entre la jaula de sodalita y la superjaula (II), en la jaula de sodalita cerca de la ventana hexagonal a la superjaula (II') y en la superjaula cerca de la ventana cuadrada entre prisma hexagonal y superjaula. Todos los centros están en cm<sup>-1</sup>.

Lo que sugiere que esta desilicación observada en un 9 Al-ISC sigue la hidrólisis del sitio ácido propuesta a través de T1O1 que conduce a la formación de especies EFAl dentro de las jaulas de sodalita (Silaghi et al., 2016). Promoviendo la disminución observada de Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub> (Tabla 9), debido al aumento de Al estructural causado por la lixiviación de las especies de Si. Este mecanismo, junto con las propiedades de la superficie, da una idea del efecto de desilicación de la zeolita FAU a pH básico.

Al comparar las propiedades texturales (Tabla 11), se observa una correlación entre el área de las vibraciones hidroxilo (Tabla 10) asociada a los sitios S<sub>III'</sub> y el  $V_{meso}$  ( $r^2=0.8363$ ). Esto permite concluir que el número de grupos OH en los sitios S<sub>III'</sub> aumenta a un mayor volumen mesoporoso ( $V_{meso}$ ). Reflejando la influencia de los iones en las propiedades superficiales. Por lo tanto, al modificar añadiendo FeII en la solución, se detecta una disminución de  $V_p$  ( $r^2=-0.9464$ ) y  $V_{meso}$  ( $r^2=-0.9736$ ). En resumen, el aumento en el número de iones de Fe que ocupan los sitios S<sub>III'</sub> reduce el número de mesoporos al bloquear la vía T1O3. Evidenciando que el tratamiento aplicado podría servir para afinar una zeolita FAU a la relación Si/Al y propiedades texturales deseadas al cambiar el pH y el estado de oxidación de los iones de Fe agregados al medio de reacción.

**Tabla 11.** Propiedades texturales de una zeolita Y modificada sonasistida con hierro a diferentes oxidaciones de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9 presentando área superficial ( $S_a$ , m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), volumen de poro ( $V_p$ , cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) y diámetro de poro ( $D_p$ , nm).

Muestra	$S_a$	$S_{micro}$	$S_{meso}$	$V_p$	$V_{micro}$	$V_{meso}$	$D_p$
Y	842	783	59	0.321	0.266	0.055	1.60
FeY	837	762	74	0.334	0.257	0.078	1.57
FeY0	853	767	87	0.353	0.257	0.096	1.25
FeYII5	789	727	61	0.282	0.247	0.035	1.21
FeYII/III5	812	761	51	0.303	0.260	0.043	1.29
FeYIII5	826	765	61	0.309	0.259	0.050	1.27
FeY09	853	778	75	0.318	0.262	0.057	1.24
FeYII9	789	732	57	0.285	0.249	0.036	1.23

<b>FeVII/III9</b>	787	724	63	0.292	0.244	0.048	1.26
<b>FeVIII9</b>	781	718	63	0.292	0.242	0.050	1.26

$S_p$  se calculó mediante la ecuación de Langmuir,  $V_p$  mediante NLDFT,  $S_{micro}$  y  $V_{micro}$  mediante el método *t-plot*,  $S_{meso}$  y  $V_{meso}$  mediante  $S_p-S_{micro}$  y  $V_p-V_{micro}$ , respectivamente y  $D_p$  mediante la ecuación 4AV/A utilizando datos de Langmuir.

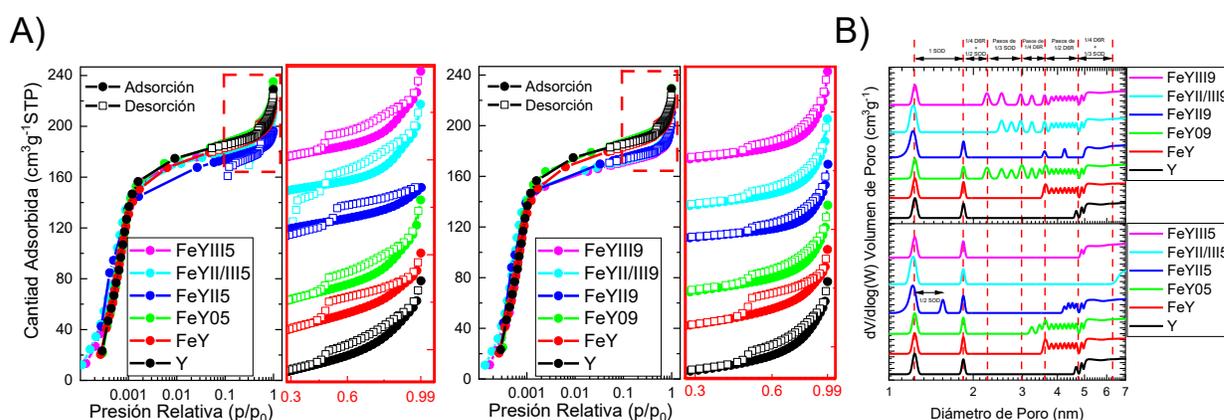
Por otro lado, al agregar FeIII a la solución, se detectan más iones en los sitios  $S_{II}$  ( $p=0.00282$ ) que se correlacionaron negativamente con los parámetros de microporos ( $p=0.0232$ ). Estos cambios en el área superficial, en combinación con la correlación de las vibraciones de OH en los sitios  $S_{II}$ , muestran que cuando hay más iones presentes en los sitios  $S_{II}$ , el área superficial disminuye ( $p=0.0330$ ). La pérdida de  $S_p$  insinúa la posible precipitación de especies de Fe formadas en la superficie externa. Asimismo, la presencia de cationes de intercambio en los sitios  $S_{II}$  y cambios en las propiedades texturales, sugieren la activación de una vía de desilicación a través de T1O1. El mecanismo implica el efecto conocido del  $NH_4OH$  en las zeolitas, que rompen lentamente los enlaces Si-O-Si, eliminando las especies de aluminosilicatos en sitios aislados de Al con la configuración Al-O-(Si-O)<sub>x</sub>-Al ( $x \geq 2$ ), dejando una estructura zeolítica parcialmente defectuosa. En este tipo de FAU, tratadas con  $NH_4OH$ , estos dichos sitios defectuosos se observan en forma de islas de silicato aislado disperso en la estructura zeolítica, las cuales irreversiblemente forman una fase densa que contiene iones de amonio y moléculas de agua firmemente unidas (Van Aelst et al., 2014).

Sin embargo, como se señaló anteriormente, la adición de FeIII a pH = 5 también puede ser una ruta para la dealuminación. El mecanismo propuesto es la hidrólisis de T1O3, la cual se observó que no es activada en la muestra control que solo fue irradiada con ultrasonido. Esto se deduce por la reducción de vibraciones OH correspondientes a los sitios  $S_{III}$  (Tabla 10) y una mayor desilicación de la estructura zeolítica (Tabla 9). Este mismo mecanismo también aplica para la muestra FeII9, ya que a pH = 9 el Fe divalente se oxida a FeIII (Ramimoghdam et al., 2014).

## 6.2 Análisis de Arquitectura de poros

Para garantizar que estos dos mecanismos primarios, la ruptura de enlaces Si-O-Si por amoníaco (Van Aelst et al., 2014) y la hidrólisis de T1OX ( $X=1$  o 3) (Silaghi et al., 2016), pudieran controlarse mediante los tratamientos aplicados asistidos por sonoquímica, estudios adicionales fueron realizados. Los datos disponibles no muestran cambios significativos entre las muestras modificadas a diferentes valores de pH. Sin embargo, con la adición de Fe trivalente (Figura 15) si hay un efecto significativo, apoyando la

dealuminación de los sitios D6R descritos anteriormente a través de la hidrólisis de T1O3 a pH = 5, y a pH = 9, la eliminación de átomos estructurales de Si asociados con la dealuminación T1O1 (Lutz, 2014). Sin embargo, la falta de formación de poros más grandes, el aumento de  $S_{micro}$  y la disminución de  $S_{meso}$  sugieren un enfoque más purificador de la estructura zeolítica mediante la eliminación de las especies EFSiAl en la superjaula. Además, debido al efecto amortiguador del  $NH_4OH$  (Van Aelst et al., 2015), se espera una reacción competitiva entre la precipitación de las especies de Si extraídas, que crea una fase más densa con iones de amonio firmemente unidos (Pérez-Ramírez et al., 2005), y el ácido orto silícico ( $H_4SiO_4$ ) en las vacancias de la estructura. Juntos, estos tres mecanismos podrían aumentar la microporosidad de la zeolita con hierro. (Lutz, 2014).



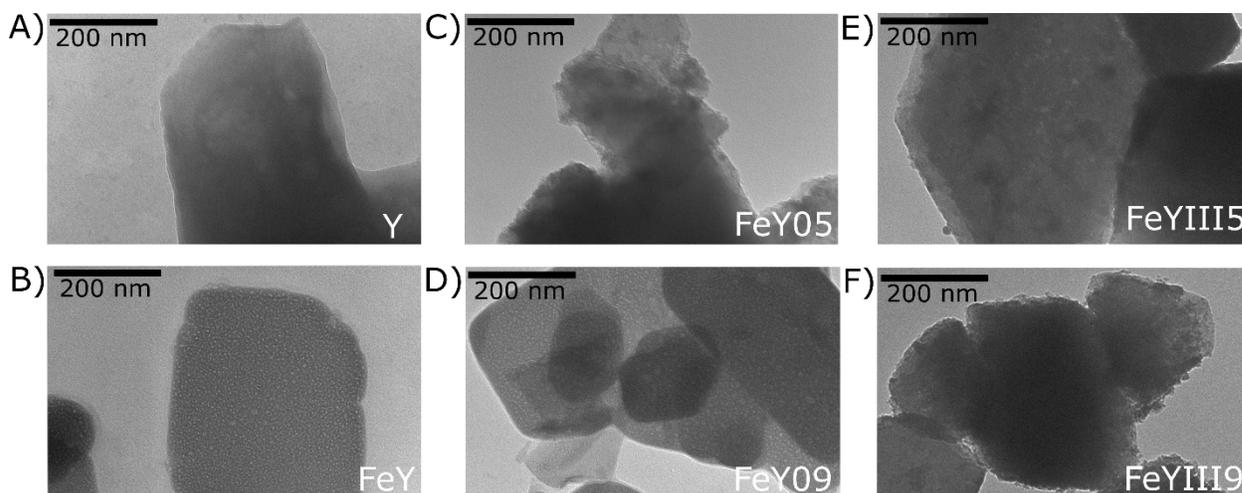
**Figura 15.** Mediciones de isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196$  de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1% a pH 5 o 9: A) Ciclo de histeresis y B) Distribución del ancho de poro.

De acuerdo a las imágenes TEM, las partículas de la muestra de FeY intercambiada por iones se distribuyen de manera más uniforme (

Anexo L), están menos aglomeradas y son más densas que las de la zeolita comercial Y. Después del intercambio iónico, surge una aparente porosidad (Figura 16), lo que explica el aumento en la cantidad de mesoporos y la disminución en el número de microporos detectados a partir de la distribución de los diámetros de poro. Sin embargo, estas diferencias en la distribución de los diámetros de poro no cambian significativamente el área superficial (Figura 15A) o el volumen de poro (Figura 15B). Esto podría deberse a que las áreas resultantes son inaccesibles para  $N_2$  y transparentes al haz de electrones. Confirmando la presencia de la fase densa mencionada anteriormente, que contiene iones de amonio y moléculas de agua firmemente unidos, que son resistentes a la calcinación (al menos más de 350 °C) (Van Aelst et al., 2014). Estos nidos de agua con iones de amonio en los mesoporos de CBV500 podrían reaccionar aún más con los iones  $NH_4^+$  en presencia de  $HNO_3$  promoviendo la precipitación de Si amorfo, lo que resulta en un aumento en el número de mesoporos y una disminución en los microporos (Kevin et al., 2016).

Por otro lado, se observan sutiles diferencias en la distribución de los poros al sonicar la zeolita intercambiada (FeY) a pH = 5 o 9, tanto en presencia como en ausencia de iones Fe. Se detectan más mesoporos en las muestras tratadas a pH = 5, en comparación con las tratadas a pH = 9. Todas las muestras presentaron una isoterma tipo IV (Figura 15B), con cambios en el ciclo de histéresis (Thommes et al., 2015). Todas las muestras presentan cavitación (

Anexo M), como lo demuestra una comparación de la distribución del tamaño de poro calculada a partir de las ramas de adsorción y desorción de BJH (Schlumberger & Thommes, 2021). La zeolita CBV 500, zeolita Y, presentó un ciclo de histéresis H2(b) asociado con bloqueo de poros y un ancho de tamaño de distribución de cuello amplio (Schlumberger & Thommes, 2021). Esta zeolita comercial se caracteriza por la presencia de mesoporos moderados con una red de poros ocluida y constreñida, con una estructura en forma de canal que se desarrolla dentro de la muestra bloqueada por escombros fuera de la estructura (Kenvin et al., 2016). De acuerdo con la diferencia en la distribución del tamaño de poro calculada a partir de las ramas de adsorción y desorción (Figura 51), confirmamos la existencia de poros abiertos, parcialmente restringidos (Kenvin et al., 2016; Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015).



**Figura 16.** Comparación de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de (A) zeolita CBV500 madre Y (B) modificada por intercambio iónico con FeII (FeY) y tratada en una modificación sonoasistida sin la adición de Fe a un pH controlado de (C) 5 (FeY0) y (D) 9 (FeY09), seguida de la adición de un 1% de hierro (E) trivalente (III) a pH 5 (FeYIII5) y (F) 9 (FeYIII9).

Comparando FeY con la Y original, se puede ver la misma arquitectura de poros (Figura 15C), pero con más mesoporos (Figura 15D). La histéresis revela un mayor nivel de obstrucción de los poros, que se confirma por la desorción de más  $N_2$  debido a la cavitación (Figura 51).

Al sonicar una muestra de FeY en ausencia de iones de Fe, a ambos valores de pH 5 y 9, se forman más mesoporos (Figura 15D) y se bloquean menos poros (Figura 15C). En concreto, la sonicación a pH básico dio lugar a un menor bloqueo de poros que en las muestras Y, FeY, FeY0, FeYII5 y FeYII/III5. Estas dos últimas muestras también mostraron menos bloqueo de poros, pero con un ancho de cuello más estrecho, como lo demuestra la evaporación de más  $N_2$  durante la cavitación. En el caso de FeYII5, el cambio en el

tamaño de poro crítico que causa cavitación a un tamaño de poro de 4.4 nm indica un aumento en las ventanas de poro.

En cuanto a la muestra de FeYIII5, se observa el mismo efecto que en FeYII/III5, como se desprende de una comparación de la distribución del tamaño de poro de las ramas de adsorción/desorción determinada por el método BJH (Figura 51); hay menos restricción de poros exhibiendo una red parcialmente abierta sin restricciones, lo que distingue a esta muestra del resto. La distribución del tamaño de poro de FeYII9 se asemeja más a la distribución del tamaño de poro del Y original que cualquier otra muestra, con menos cavitación y con un desplazamiento del punto crítico de 3.8 a 4.1 nm, como se ve en la muestra también sonicada en solución con Fell, pero a pH = 5. En todas las muestras sonicadas a pH = 9, al comparar la distribución del tamaño de los poros, se detectan constricciones de los poros que causan cavitación. En combinación con el ciclo de histéresis, un menor bloqueo de poros y una disminución de los mesoporos podrían significar la presencia de óxidos que llenan los mesoporos en combinación con las desilicaciones.

La zeolita madre USY tiene dos tamaños de microporos principales: 1.24 y 1.85 nm de diámetro (Figura 15D), lo que es consistente con el diámetro teórico de la superjaula de faujasita (1.24 nm) (Fron, 2021) y la suma de los diámetros de la superjaula y la jaula de sodalita (0.61 nm) (Dib et al., 2022). Se asume que una parte de las jaulas de sodalita se extrae de la estructura, lo que provoca la formación de una distribución bimodal en la faujasita madre cuando se dealumina durante el tratamiento con vapor al que fue sometida (Kenvin et al., 2016). Cuando la zeolita se trata con vapor, el agua a altas temperaturas rompe los enlaces Si-O-Al (Ravi et al., 2020), lo que modifica los mesoporos con un tamaño superior a 4.7 nm. Anteriormente se descubrió que consisten principalmente en mesoporos constreñidos y ocluidos, y solo el 7.7% son mesoporos piramidales (Kenvin et al., 2016). Cuando la zeolita Y sufre un intercambio iónico, los microporos no se ven afectados, como se puede ver en los datos de XRD, permaneciendo en la estructura de la faujasita. Sin embargo, a partir de 3.6 nm ( $\Delta$  1.1 nm), la distribución de mesoporos se amplía, y los poros recién formados difieren entre sí en cambios de 0.14 nm, que es aproximadamente la mitad del diámetro de la cavidad D6R (0.26 nm). Por lo tanto, estos cambios ayudan a cuantificar el proceso de dealuminación detectado por otras técnicas (Tabla 9).

Al sonicar esta zeolita intercambiada por Fe (FeY), se detectaron algunos cambios, añadiendo nuevos mesoporos a 3.6 nm, con respecto a los de la zeolita Y prístina. Ampliando aún más la distribución de mesoporos a 3.2 nm para pH=5 y 2.2 nm para pH=9. Este ensanchamiento presentó dos zonas de mesoporos distintas: por encima de 3 nm los poros tienen una diferencia de un cuarto del diámetro de la

cavidad D6R, y por debajo de 3 nm con diferencias de un tercio del diámetro de la jaula de sodalita. Dado que la sonicación a pH=5 no tiene un efecto significativo en la relación Si/Al, el cambio en las características del mesoporo está asociado a la eliminación del material amorfo atrapado en los poros con un diámetro de 0.25 del diámetro de la cavidad D6R, lo que aclara las pequeñas diferencias en las relaciones Si/Al. En cuanto a las muestras preparadas a pH 9, se observa el mismo efecto: eliminación de material amorfo y desilicación adicional, creando mesoporos con una diferencia de 0.33 del diámetro de la jaula de sodalita. Lo cual explica los efectos de la desilicación al comparar las relaciones Si/Al obtenidas mediante diferentes técnicas (Tabla 9).

Cuando se agrega FeII a la solución, se observa una expansión de la distribución del ancho de los microporos hacia valores más pequeños, lo que indica un ligero estrechamiento, lo que sugiere un llenado parcial de los microporos. Esto significa que los iones se difunden en la red de poros, reduciendo el tamaño de algunos de los microporos y las cavidades de mesoporos por debajo de 4.2 nm que emergieron del intercambio de hierro en la muestra CBV500 (Figura 16B). Por lo tanto, la adición de FeII da como resultado la formación de varias especies de óxido de Fe en los canales de la zeolita, como se ve en los datos de la deconvolución los espectros UV-Vis, que promueven la dealuminación mencionada anteriormente (Tabla 9) al desplazar las especies de aluminosilicatos. En cuanto al FeIII, el relleno de poros ocurre solo a nivel de mesoporos dejando los microporos intactos (Figura 15D), lo que confirma que la desilicación observada, debido a la interacción con la superficie, ocurre en sitios superficiales con motivos Al-O-(Si-O)<sub>x</sub>-Al ( $x \geq 2$ ).

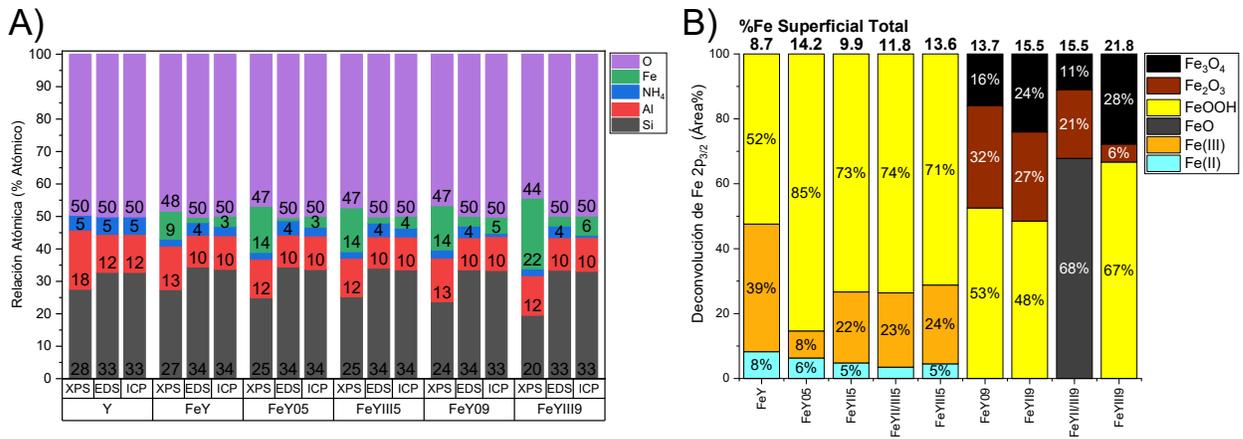
Sin embargo, la desilicación se ve favorecida cuando el pH cambia a 9, como se observa en la muestra FeY09 (Tabla 9), creando una distribución de poros más compleja (Figura 15D). Cuando se añade FeII a pH 9, se observa el mismo efecto de la difusión de Fe divalente, constriñendo los microporos, mientras que algunos mesoporos (4.2 y 3.6 nm) están protegidos de la disolución. En cuanto al FeIII, los microporos de 1.8 nm ya no están presentes, lo que significa que el FeIII activa algún mecanismo de disolución de la estructura dirigido a configuraciones de poros de 1.8 nm a pH = 9 o llenando específicamente los poros con grupos de Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> confinados en estos poros.

Al comparar la distribución del ancho de poro, es posible obtener una idea de los efectos de la dealuminación y la desilicación durante la sonicación. Lo que confirma que al controlar el pH y cambiar la valencia de los iones de Fe añadidos a la solución, se pueden activar diferentes mecanismos. Dando lugar a la formación de FAU, no sólo con diferentes especies de hierro depositado, sino también con diferentes arquitecturas de poros.

Estos mecanismos se benefician del dinamismo de las propiedades de ruptura y formación rápida de enlaces, transformación del estado de valencia de los iones de hierro, evolución de fase y rápida migración de especies observadas sobre las zeolitas y metal-zeolitas (Hu et al., 2022); esta es la diferencia entre los procesos en el sistema bajo estudio y el intercambio iónico mucho más simple en el caso de cationes monovalentes. Se hace evidente que, debido a la versatilidad estructural de los átomos de Al (Ravi et al., 2020), que promueve la formación de muchas variedades de especies que contienen Al cuando cambian las condiciones de reacción, los enlaces T-O-T de las zeolitas son dinámicos y pueden romperse y formarse reversiblemente, en contraste con el concepto clásico de zeolita como material estático (Hu et al., 2022). Por lo tanto, los sitios ácidos de Lewis en las zeolitas no están necesariamente definidos por una sola estructura, sino que varias especies contribuyen a la acidez general de Lewis (Ravi et al., 2020). Sin embargo, estas interacciones son complejas porque las moléculas de H<sub>2</sub>O dentro de las zeolitas poseen estructuras distintas en comparación con las de un entorno sin confinamiento (Hu et al., 2022; Shelyapina et al., 2023). Además, el confinamiento espacial que ofrecen los poros de la zeolita, junto con los sitios catalíticamente activos dentro de su estructura, necesita más estudios para crear zeolitas únicas que funcionen como catalizadores afinados y selectivos de forma que permitan dirigir la formación de productos químicos específicos (Y. Li & Yu, 2021).

### 6.3 Especiación de Fe

Al modificar la zeolita Y, previamente convertida en su forma intercambiada con hierro, se introdujeron varias especies de Fe en la zeolita bajo la influencia de ultrasonido a diferentes valores de pH y el estado de oxidación de los iones de Fe añadidos a la solución, provocando cambios en la carga de Fe. El contenido cuantitativo (At% Fe) de todas las muestras sonicadas se comparó utilizando los métodos ICP, EDS y XPS, que proporcionan información a diferentes profundidades de la muestra analizada. En la muestra control de FeY control preparadas solo por sonicación en condiciones de modificación, pero sin añadir Fe a la solución, el contenido de Fe aumentó del 8.7 % al ~14 %, lo que sugiere una eliminación sonoasistida de aluminosilicatos. Dado que no se añadió hierro adicional a las muestras de FeY0 y FeY09, cuando se sonicó FeY, se produjeron reacciones con los iones e hidróxidos de Fe ya introducidos, lo que demuestra la especiación del Fe dependiente del pH. La desilicación sonoasistida en suspensiones acuosas de amortiguadores de amoníaco alteró la especiación de Fe al controlar el valor de pH sin cambios significativos en el contenido de % de Fe en bulto (Figura 17A). Sin embargo, cuando se sónica a pH básico, se puede lograr un aumento adicional (del 8.7 al 21.8%) cuando se añaden iones de Fe trivalentes a la solución, lo que permite introducir más especies de Fe.



**Figura 17.** Comparación de la (A) relación atómica (% atómico) calculada a partir de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP) y (B) la especiación de Fe medida a partir de la deconvolución de la ventana de Fe 2p de XPS de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1% a pH 5 o 9.

Al inspeccionar los resultados obtenidos con las diferentes técnicas se detecta un gradiente de hierro, con una tendencia decreciente que indica una mayor concentración en la superficie (determinada por XPS) y una aparente menor concentración (determinada por ICP). La especiación detectada de las especies de Fe sigue los diagramas de Pourbaix calculados (Figura 52) a partir de las concentraciones utilizadas, cambiando de iones a hidróxidos y finalmente a óxidos a medida que aumenta el pH (Figura 17B).

La deconvolución del desdoblamiento múltiple del orbital Fe 2p<sub>3/2</sub> reveló varias especies, lo que confirma que en el intercambio iónico tradicional FeII se oxida a FeIII, y algunos de estos iones forman FeOOH. Además, cuando se aplicó ultrasonido, el equilibrio se desplaza hacia el FeOOH en condiciones ácidas, y los óxidos (principalmente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en un ambiente alcalino. Al agregar un 1% de FeII, o una mezcla de FeII y FeIII en una proporción molar de 1:1 a una suspensión de zeolita de FeY a pH = 5, se estabilizan más iones en la superficie, lo que conduce a un aumento en el % de Fe en FeY de 8.7% a 9.9 y 11.8%, respectivamente. Este efecto sugiere que el FeII protege la zeolita de la desilicación. En este sentido, cuando solo se agrega FeIII, se observa una mayor carga superficial de Fe (13.6%), lo que sugiere que en este caso la zeolita es más fácilmente desilicada (Tabla 9). Al comparar el contenido de Fe en bulto calculado a partir de los datos del ICP, el 3.2 % de los átomos de Fe se distribuyen dentro de la muestra de FeY, mientras que después de la sonicación a pH = 5, sin la adición de Fe (FeY0), se detectó un ligero aumento hasta el 3.4%. Por el contrario, al añadir FeIII, un aumento al 3.7%, apoya la afirmación observada en las otras técnicas (Tabla 9) de que el FeIII promueve la desilicación.

Las concentraciones de Fe en bulto para muestras preparadas a pH = 9 apoyan el aumento medido por XPS. Por lo tanto, la sonicación a las condiciones probadas limita la concentración de Fe en la superficie al 14% a menos que se agregue hierro adicional a la solución. Para la muestra blanco, FeY09, se detecta un contenido aparente del 5% de Fe, en contraste con el 3.4% introducido en FeY05, muestra blanco a pH 5. Aunque la precipitación de Fe puede influir en este aumento de Fe; ambas muestras se preparan a partir de la misma zeolita FeY, y dado que se trata de blancos, no se añade Fe extra. Por lo tanto, la cantidad de Fe presente en ambas reacciones no difiere y, sin embargo, el blanco alcalino presenta más contenido de Fe. Evidencia de que, como se espera en el pH alcalino, el aumento en el porcentaje de Fe se ve potenciado debido a los mecanismos de desilicación. La adición de FeIII permite una mayor desilicación, aumentando el valor aparente a 6.0%. La comparación de estos valores confirma los gradientes de Fe mencionados anteriormente en las muestras, los cuales pueden ser ajustados aún más controlando el pH de la suspensión zeolítica y el grado de oxidación de los iones de Fe en solución. Por lo tanto, a pH 9, teniendo en cuenta que la sonicación puede oxidar el Fe intercambiado por iones (detectado en FeY09), la adición de un 1% de Fe a la suspensión zeolítica puede aumentar la concentración de Fe superficial del 8.6 al 15.5% tanto cuando se añade FeII o una mezcla de FeII/FeIII, como con FeIII hasta el 21,8 %. La adición de Fe divalente o trivalente cambia la formación de magnetita debido a la complejidad de la química del hierro en las zeolitas de Fe. Sin embargo, con la adición de Fe(III), la relación magnetita/hematita superficial aumentó de 0.5 (FeY09) a 4.6 (FeYIII9), y con la adición de Fe(II), la relación aumentó a 0.89 (FeII9). La modificación de la zeolita Y con Fe mediante un método sonoasistido puede ayudar a ajustar las especies de Fe deseadas mediante el control del pH y el estado de oxidación de los iones de Fe añadidos en la suspensión zeolítica.

El color de las muestras de Y, originalmente blancas, después de la adición de hierro adquiere colores característicos de los óxidos de hierro; con el aumento del pH, en el que se ha modificado con Fe, el color cambia a tonos ligeramente más oscuros de tonos anaranjados. La absorbancia de la luz por las muestras en términos de reflectancia de diferentes colores se utilizó para cuantificar diferentes especies de Fe utilizando espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa (Kaiser et al., 2020). Las alteraciones en la geometría del sitio, o nuclearidad, de los complejos de Fe de transferencia de carga afectan los espectros de absorción UV-Vis, lo que hace que esta técnica sea adecuada para una determinación semicuantitativa de la composición de las especies de Fe y el análisis de su ubicación en la estructura de la FAU (Kaiser et al., 2020). Las diferencias observadas en los espectros UV-Vis DRS indican la presencia de una distribución bastante amplia de las especies de Fe (Figura 53). Las diferencias en los espectros se atribuyen a las diferentes concentraciones de cúmulos, nanopartículas, óxidos y especies de hierro en coordinación

octaédrica y tetraédrica, así como a su tamaño y ubicación. La caracterización de las especies y formas de hierro en estas muestras en función de sus espectros es limitada debido a la superposición de picos y a la complejidad de la química de las especies individuales de hierro. Por lo tanto, persiste la incertidumbre en la asociación de los sitios activos resultantes con ciertos picos de absorción en los espectros (Chlebda et al., 2018).

Se han propuesto las siguientes asociaciones para los centros observados de los picos deconvolucionados:

- $\lambda < 210$  nm: se atribuye a la zeolita debido a su absorción inalterada incluso en ausencia de Fe;
- $\lambda < 240$  nm: esta transición se atribuye a la transferencia de carga en un ion  $\text{Fe}^{3+}$  mononuclear aislado ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  coordinado tetraédricamente);
- $\lambda < 280$  nm: transición para el ion  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado octaédricamente ( $\text{O}^{2-} \rightarrow$  el ion  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado octaédricamente); (Senamart et al., 2019)
- $\lambda < 380$  nm: transición para grupos oligoméricos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie interna de los vacíos de zeolita;
- $\lambda < 400$  nm: transición para grupos oligoméricos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie exterior de los cristales de zeolita (Pérez-Ramírez et al., 2005);
- $350 \text{ nm} < \lambda < 450$  nm: la transición también se describe como los espectros de las nanopartículas de  $\text{FeO}_x$  (Xiao et al., 2019);
- $\lambda > 450$  nm: picos de absorción de partículas de óxido de hierro (Senamart et al., 2019; Xiao et al., 2019; J. Zhang et al., 2022);
- $470 < \lambda < 950$  nm podrían atribuirse a transiciones  $\alpha$ -Fe cuando están presentes.

La discusión de las especies de Fe en las muestras preparadas se basa en el análisis de bandas de absorción individuales obtenidas por deconvolución de espectros UV-Vis. Al analizar los resultados de la deconvolución de los espectros (Tabla 12), se describen los cambios en los espectros, donde el Fe(III) tetraédrico, el Fe(III) octaédrico, los cúmulos de superficie interna de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , los cúmulos de superficie

externa de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , nanopartículas de  $\text{FeO}_x$ ,  $\alpha\text{-Fe(II)}$ , óxidos de hierro y cationes aislados de  $\text{Fe(II)}$  están presentes en las muestras en diferentes cantidades. Se muestran algunas correlaciones, todas con un valor de  $p < 0.05$ , entre el pH y la especiación de Fe, como  $O_h$  ( $r^2 = -0.6862$ ), grupos oligoméricos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie interna ( $r^2 = 0.8737$ ),  $\alpha\text{-Fe}$  ( $r^2 = 0.8582$ ) y el rango de transposición de óxidos de  $\alpha\text{-Fe}$  y hierro ( $r^2 = -0.9367$ ).

**Tabla 12.** Centros y áreas (integrados y en %) de la deconvolución de los espectros UV-Vis de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9.

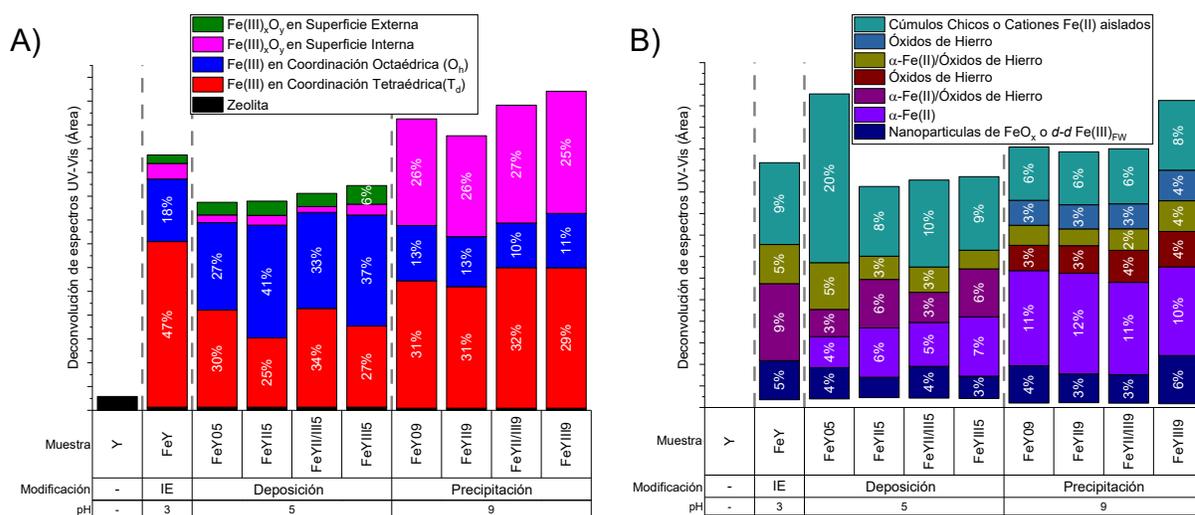
pH	Muestra	*	$T_d$	$O_h$	CFeSI	CFeSE	NPF $\text{FeO}_x$		$\alpha\text{-Fe(II)}$		$\alpha\text{-Fe(II)}$		SIC	
							o	$\alpha\text{-Fe(II)}$	/	$\text{Fe}_x\text{O}_y$	/	$\text{Fe}_x\text{O}_y$		
			<210	<240	<300	<380	<400	Fe(III) <sub>F</sub> 350-450	480-520	570-600	610-630	710-810	850	900-1200
-	Y	2.4	2.0	3.6	2.0									1.6
3	FeY	2.7	139.2	52.5	13.2	7.1	13.4	0.0	26.4			13.5		28.1
	FeY05	2.7	81.6	73.6	6.4	10.6	9.8	9.8	8.5			14.7		53.0
5	FeYII5	2.7	58.4	94.6	8.4	11.9	5.5	13.3	13.1			6.3		18.8
	FeYII/III5	2.7	83.0	80.8	4.9	11.1	9.0	12.4	8.5			7.2		24.6
	FeYIII5	2.7	68.2	93.2	9.2	15.7	6.6	17.5	14.1			5.5		21.7
	FeY09	1.8	107.0	46.5	89.7		15.1	38.5			10.2	8.1	10.1	21.6
9	FeYII9	1.8	102.2	42.1	84.9		10.9	38.0			10.4	6.3	9.1	20.0
	FeYII/III9	1.8	118.1	37.6	99.1		12.1	39.0			13.5	9.1	10.6	23.3
	FeYIII9	1.8	118.0	45.7	102.8		23.1	42.6			17.0	14.7	14.7	33.4

\*Todos los centros de la muestra Y representan excitaciones de la zeolita prístina, no de una especie de Fe. La zeolita, por debajo de 210 nm, es una excitación inalterada en todos los espectros,  $T_d$  = Fe (III) tetraédrico aislado,  $O_h$  = Fe (III) coordinado octaédrico, CFeSI= Cúmulos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie interna, CFeSE= Cúmulos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie externa, NPF $\text{FeO}_x$ = Nanopartículas de  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{Fe(III)}_F$  =transición  $d-d$  Fe(III) estructural, SIC= cúmulos pequeños aislados de Fe(II), Fe( )= estado de oxidación de los iones Fe agregados, IE=Intercambio iónico.

Sin embargo, estas asociaciones no son fiables, ya que hay que tener en cuenta varios aspectos de la distribución observada de las especies de hierro. Para pequeñas partículas de óxido de hierro, la longitud de onda de las bandas de absorción se correlaciona con su tamaño (Cornu et al., 2012), lo que significa que los cambios en estas bandas pueden causar superposición con transiciones de  $\alpha\text{-Fe}$ . En muestras con partículas de óxido de hierro que tienen un color rojizo, un par de transiciones son visibles juntas en el espectro: una banda ancha centrada en  $\sim 830$  nm y una segunda banda más nítida de baja longitud de onda (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Cornu et al., 2012).

Para  $\alpha\text{-Fe}$ , el entorno local puede desplazar el centro de la banda con una banda de absorción amplia en el rango de  $\sim 470\text{-}950$  nm (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Hallaert et al., 2017; Snyder et al., 2016a). Para el Fe(III) estructural, cuando otras formas de Fe están ausentes, se resuelven pequeñas

transiciones bruscas centradas en 373, 413, 438 y 480 nm, acompañadas de dos transiciones superpuestas centradas alrededor de 330 y 200 nm (Bols, Devos, et al., 2021). En relación con esta última consideración, se supone que el ensanchamiento en la región de ~900-1200 nm en muestras saturadas con  $\alpha$ -Fe se debe a la presencia de pequeños grupos e iones de Fe(II) aislados, pero no en la geometría  $\alpha$ -Fe(II) (Bols, Devos, et al., 2021; Hallaert et al., 2017). De acuerdo con las propiedades químicas del hierro, estos tienden a formar especies de óxidos a valores de pH más altos, e iones a valores de pH más bajos (Figura 52), a partir de los cuales, junto con otras técnicas de caracterización, estos centros se vincularon a especies específicas de Fe, y se determinaron las correspondientes cuantificando las áreas en % (Figura 18).

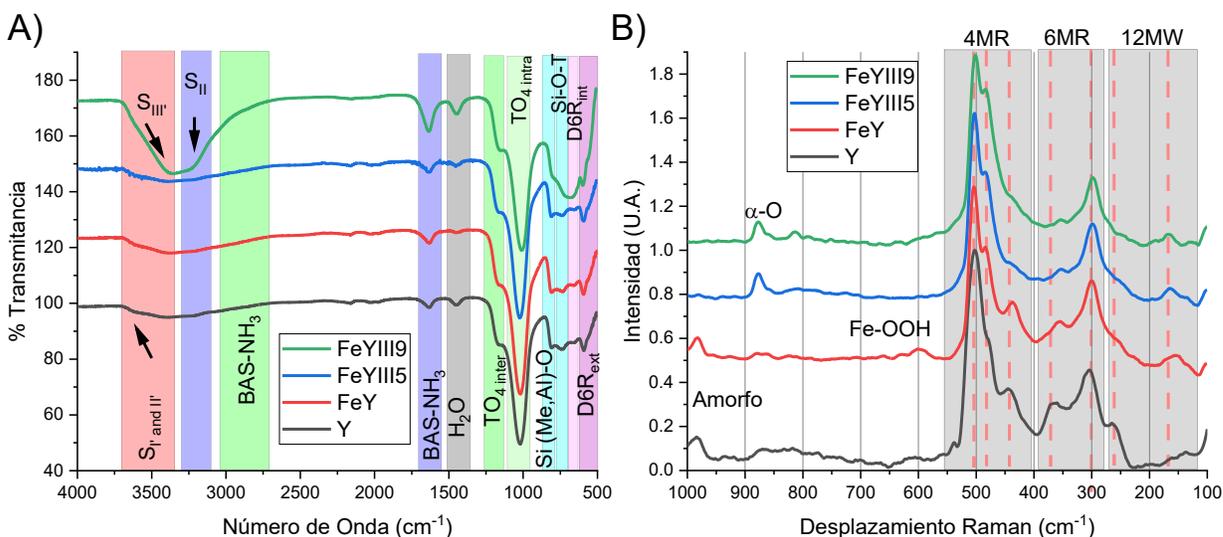


**Figura 18.** Áreas en % de la deconvolución de los espectros UV-Vis (A) antes y (B) después de 400 nm de una zeolita Y modificada sonosistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % en un pH de 5 o 9.

Debido a la baja concentración total de Fe, muchas especies de Fe, presentes en cantidades más pequeñas que otras, no son detectables en los espectros FTIR (Figura 19). Sin embargo, se pueden obtener algunas características, como Si/Al en bulo, Si/Al estructural ( $Si_F/Al_F$ ), cationes en sitios de intercambio  $S_{III}$ ,  $S_{II}$ ,  $S_I$  y  $S_{III}$ ,  $\alpha$ -Fe y especies adsorbidas ( $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2$  y  $HNO_3$ ). Sin embargo, solo se observan cambios menores en la zeolita USY (Tabla 10). Los cambios más intensos sugieren que el Fe en los sitios de intercambio se localiza principalmente en las posiciones  $S_{II}$  y  $S_{III}$ , como se observa en el rango de vibraciones asociadas a grupos OH (Bridier et al., 2010; Lin et al., 2022; Malicki et al., 2007; Moulin et al., 2008; Singh & White, 2020). A partir de las vibraciones pseudo-reticulares, el aumento de  $\nu_s$  de D6R, Si-O-T y Si (Me o Al)-O exhibe los cambios de la estructura mencionados (Król et al., 2012; C. Liu et al., 2015) y

la correlación inversa de las vibraciones de  $D6R_{int}$  ( $p=0.0181$ ) y  $NH_4^+v$  ( $p=4.44 \times 10^{-4}$ ) en la región  $\alpha$ -Fe (480-520 nm), ya que se supone que la vibración a  $657 \text{ cm}^{-1}$  es sensible al  $Fe^{2+}$  (Dallabetta, 1976; Flanigen et al., 1974; Król et al., 2012; Ulla, 1989).

Por lo tanto, la eliminación de EFSi dará como resultado un cambio en el centro a un número de onda más bajo, junto con un aumento en la sustitución isomórfica (Lutz, 2014). Otra contribución al aumento del Al superficial (XPS) y a la sustitución más isomorfa (XRD) podría ser la presencia de pequeñas cantidades de hierro asociado a la estructura ( $Fe_{FAS}$ ) o incluso Fe sustituido isomórfico ( $Fe_F$ ). En apoyo de estas suposiciones, los cambios en la ventana de transparencia de la zeolita sugieren la presencia de sustitución isomórfica, fuertes interacciones de cationes fuera de la estructura con la estructura o nidos de silanoles (Bordiga et al., 2015), de los cuales se pueden excluir las vacancias de Si debido a la ausencia de tales en el rango de vibraciones del grupo OH (J. Zhang et al., 2022).



**Figura 19.** Comparación de la espectroscopia (A) FTIR y (B) Raman de una zeolita Y intercambiada iónicamente con hierro divalente (FeY) y posterior modificación asistida por sonoasistencia con hierro trivalente (III) al 1% a pH 5 (FeYIII5) y 9 (FeYIII9).

En los espectros Raman (Figura 19B), se distinguen tres regiones estructurales de la zeolita Y, asociadas a diferentes estructuras locales: ventanas de 12 miembros (12MW, por debajo de  $300 \text{ cm}^{-1}$ ), anillos de 6 miembros (6MR, entre  $300$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) y anillos de 4 miembros (4MR, por encima de  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) (Depla et al., 2011; Fengtao et al., 2010). Estas frecuencias son características de la vibración específica de los puentes tricíclicos (Figura 54). Los cuales se definen como un puente T-O-T compartido por tres anillos de

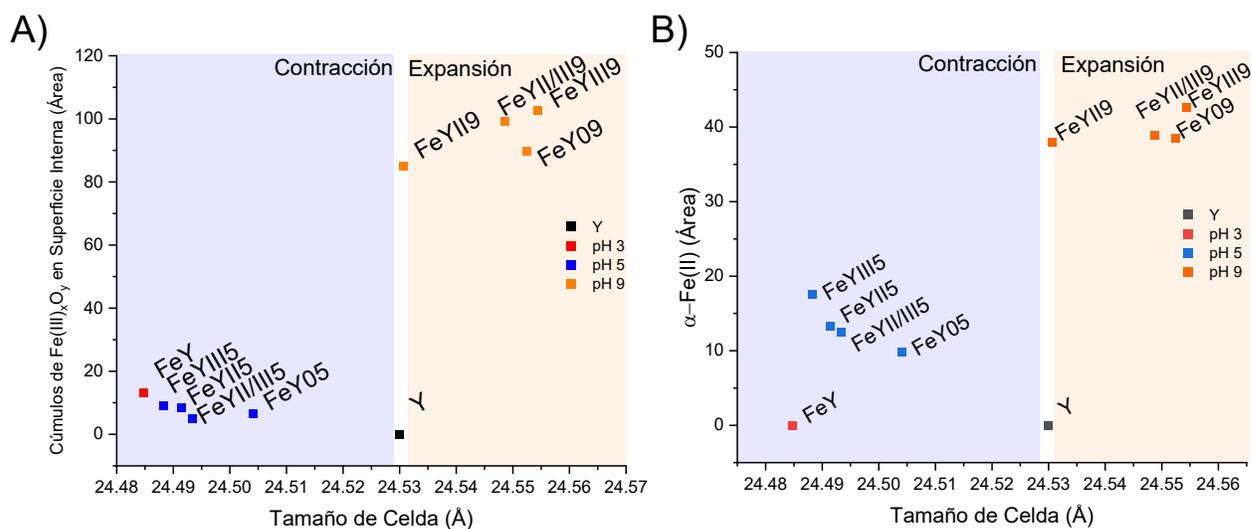
zeolíticos, un elemento estructural general de todos los materiales construido a partir de tetraedros que comparten esquinas (A8). Que, en las zeolitas, estos puentes tricíclicos se correlacionan con la frecuencia vibratoria de una banda Raman dada con un oxígeno específico formando el puente tricíclico y no con ninguno de los tres anillos (T. Wang et al., 2019).

Donde el número de onda de T-O-T ( $\text{cm}^{-1}$ ) del puente tricíclico es una función del ángulo de enlace. Sin embargo, la estabilización iónica y las deformaciones afectan a las vibraciones, ya que una mayor simetría se beneficiaría de una mayor dispersión Raman (S. Luo et al., 2021, 2022). En estas muestras se observan tres vibraciones diferentes, asociadas a 4MR tricíclico, 4-Y-Z, estando dos de ellas estrechamente relacionadas y una con un ángulo más amplio (S. Luo et al., 2021). Si se sigue el modelo T1Ox ( $x = 1,2,3,4$ ) de O equivalente, entonces las vibraciones se pueden asociar con un oxígeno específico, la vibración T1O3 para 4MR, T1O2 para 6MR y T1O1 y T1O4 para 12MW (Silaghi et al., 2016; Wei et al., 2022). Para T1O3, la configuración tricíclica tiene una simetría 4-4-6, que corresponde a una jaula vacía de D6R o sodalita, un  $S_{\text{III}}-4-6$  con un catión en el sitio  $S_{\text{III}}$ , un 4- $S_{\text{III}}-6$  con un catión en el sitio  $S_{\text{III}}$  o  $S_{\text{III}}^1-S_{\text{III}}-6$  con un catión tanto en el sitio  $S_{\text{III}}$  como en el  $S_{\text{III}}^1$ . T1O2 puede producir dos respiraciones de sodalita, con una configuración 4-6-6 sin iones asociados y  $S_{\text{III}}-6-6$  con un ion en el sitio  $S_{\text{III}}^1$ . Para el 12MW, las vibraciones deben ser 4-4-12 para la vibración T1O1 y 4-6-12 para el T1O4 (W. Li et al., 2022; S. Luo et al., 2021, 2022; T. Wang et al., 2019). Estos supuestos modelan las vibraciones estructurales observadas de los 12MW ( $166$  y  $262 \text{ cm}^{-1}$ ), 6MR ( $300$  y  $363 \text{ cm}^{-1}$ ) y 4MR ( $441$ ,  $481$  y  $503 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los cambios más notables a la hora de añadir Fe se encuentran en las vibraciones de 12MW y 4MR, presentando 12MW con mayor simetría y 4MR con más iones intercambiados. También se detectaron algunas características para los compuestos de Fe, como Fe-OOH ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\alpha\text{-O}$  (Fe(IV)=O a ( $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ ) (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018).

Como se indica en la literatura, las zeolitas de Fe activadas con  $\text{N}_2\text{O}$  juegan un papel especial, en las que, tras el tratamiento térmico en una atmósfera reductora, se generan los llamados sitios de  $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-O}$ , correlacionados con la cantidad de sitios de Brønsted sondeados por NO, y especies de Fe aisladas, cuantificadas a partir de espectros UV-Vis (Joyner & Stockenhuber, 1999; Kaiser et al., 2020; Ribera et al., 2000). Además de estas correlaciones de la literatura, este estudio encontró una correlación entre el tamaño de la celda de los datos de XRD (Figura 20) y la pérdida de peso (%) de los experimentos de TGA (Figura 21A). Donde se encontró que la pérdida de peso (%) se correlacionó con las áreas calculadas a partir de la deconvolución de la ventana de O 1s de XPS, correlacionándose positivamente con el área de

oxígeno enlazado (BO,  $p=0.0145$ ) y negativamente con la de oxígeno no enlazado (NBO,  $p=0.0034$ ). Esto se espera debido a que las especies adsorbidas están directamente relacionadas con el contraíón adsorbido a través de la carga generada en los sitios NBO, adquirida a partir del Al isomórfico sustituido en los sitios BO de la zeolita (Bordiga et al., 2015; Gijzeman et al., 2003; Hu et al., 2022; Zhu et al., 2021).

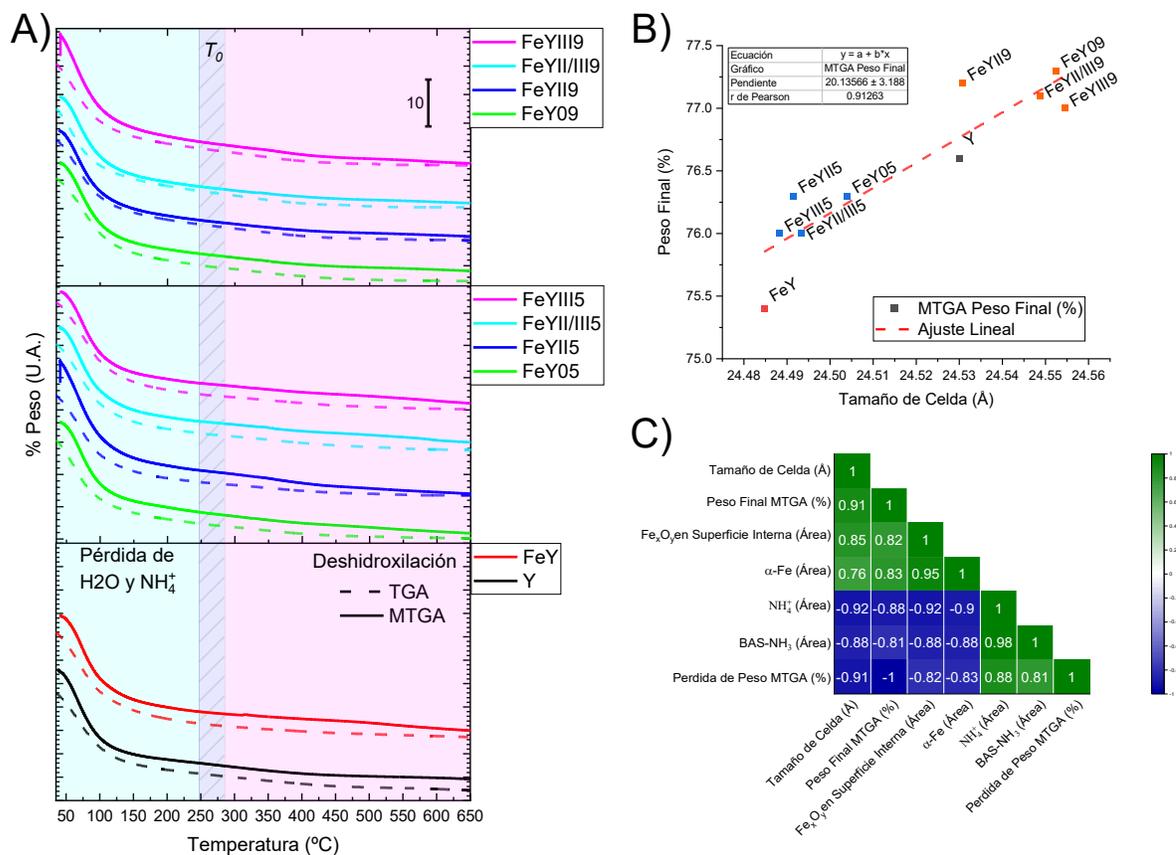


**Figura 20.** Comparación del tamaño de celda (Å) medido a partir de la difracción de rayos X y las áreas de la deconvolución de los espectros UV-Vis de la superficie interna (A) Fe(III)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> y (B) α-Fe(II) de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9.

Al realizar el análisis termogravimétrico magnético (MTGA), se detecta un efecto mucho más preciso de diferentes especies de Fe (Figura 21A). Hubo una fuerte correlación entre el tamaño de la celda y el peso final ( $p=0.0002$ ) de la muestra (Figura 21B), así como las áreas medidas a partir de la deconvolución de los espectros FT-IR:  $\text{NH}_4^+$  adsorbido ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{BAS-NH}_3$  ( $3041\text{ cm}^{-1}$ ) y UV-Vis DRS:  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  cúmulos en la superficie interna ( $<380\text{ nm}$ ) y  $\alpha\text{-Fe}$  ( $480\text{-}520\text{ nm}$ ), con todas las correlaciones significativas a un valor de  $p<0.05$ . El tamaño de la celda, que se ve afectado por el contenido de Al estructural (Lutz, 2014), determina la distribución de los iones de Fe, que posteriormente reacciona en el microambiente de la zeolita, capaz de provocar una evolución dinámica entre partículas de Fe o especies mononucleares de Fe (Hu et al., 2022).

El mismo fenómeno ocurre para el  $\text{NH}_4^+$  y el BAS asociado, que actúan como contraiones para equilibrar la carga de Al en la zeolita donde el Fe está ausente (Bordiga et al., 2015; Ravi et al., 2020; Wei et al., 2022), lo cual se corrobora con las correlaciones inversas (Figura 21C). Por lo tanto, un aumento de  $\text{Al}_f$  aumenta el contenido de Fe y disminuye el contenido de  $\text{NH}_4^+$ . Teniendo en cuenta que la superficie está modificada

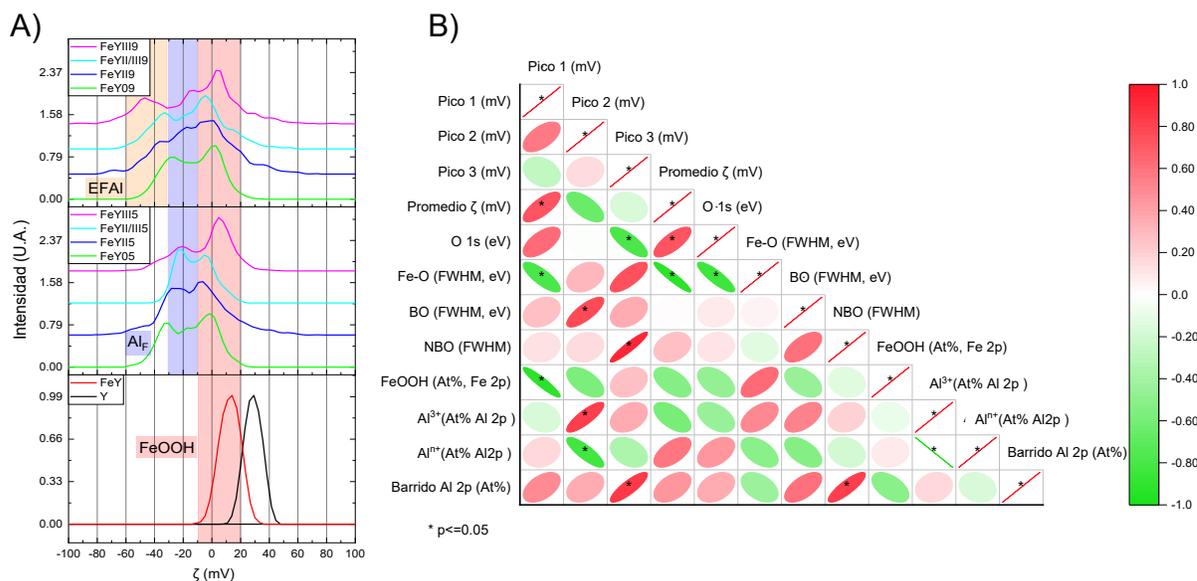
con FeOOH como especie de Fe predominante y que tiene características anfóteras, se midió la potencial zeta ( $\zeta$ ) para obtener información sobre la carga superficial (Figura 22A). El valor  $\zeta$  refleja directamente el grado de protonación/disociación de los grupos hidroxilo superficiales, que está controlado por la composición de la relación Si/Al de la superficie (Xu et al., 2023).



**Figura 21.** Comparación de A) la línea sólida del análisis termogravimétrico magnético (MTGA), la línea discontinua del análisis termogravimétrico (TGA) y las correlaciones de B) el tamaño de la celda (Å) medido a partir de la difracción de rayos X y C) el MTGA con el Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> de la superficie interna, α-Fe y especies de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de una zeolita Y modificada sonosistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9.

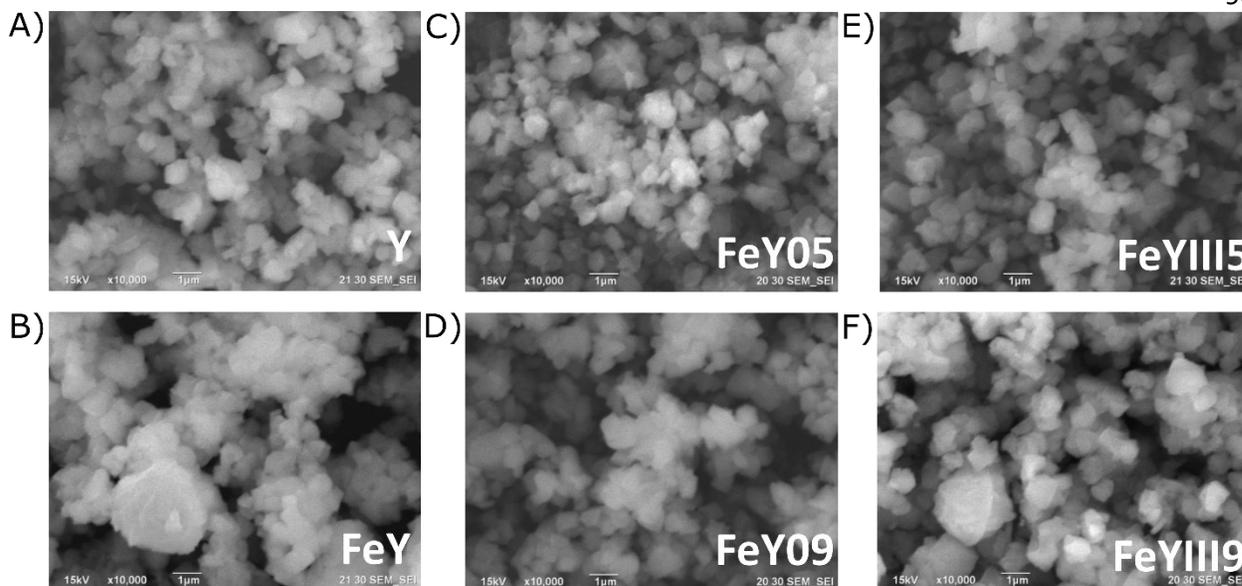
Independientemente de las condiciones de modificación elegidas, el sometimiento de la zeolita Y a los tratamientos utilizados da como resultado una carga más negativa. Este cambio de carga puede ser causado por especies superficiales de  $M_xO_y^-$  debido a una disminución en el tamaño de partícula (aumento en la relación superficie-volumen) (S. Chen et al., 2020) y un aumento en la cantidad de partículas superficiales de óxidos metálicos (Fe o Al) (Y. H. Chen et al., 2016; Gillies et al., 2017). Se excluye el aporte de nidos de silanoles (García-Martínez et al., 2012) debido a su ausencia, como se puede ver en los

espectros FT-IR (Figura 19). En estas muestras, el  $\zeta$  neto (mV) se define a partir de la carga media (eV) de los átomos de oxígeno de la superficie, correlacionada con el cambio general de la energía de enlace (eV) de O 1s (Figura 22B) asociado a las especies contribuyentes. Del mismo modo, los cambios en el FWHM de O 1s de estas especies se correlacionan con cada  $\zeta$  pico, como el FeOOH de superficie (F-O, pico 1), Al estructural (BO, pico 2) y el Al extra-estructural (NBO, pico 3), asignados a partir de orbitales Al 2p y Fe 2p a partir de los datos de XPS, una técnica sensible a la superficie.



**Figura 22.** Correlaciones de (A) potencial de  $\zeta$  y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) B) cambios en la energía de enlace de O 1s, semi-máximos de ancho completo (FWHM) de los electrones de O 1s en enlaces de hierro y oxígeno (Fe-O), oxígeno enlazado (BO) y oxígeno no enlazado (NBO), FeOOH At% de Fe 2p, At% de especies de Al de Al 2p y At% de Al del estudio de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 o 9.

La diferenciación electroforética sugiere una distribución bimodal mínima de las especies en todas las muestras sonicadas (Wu et al., 2015). Las imágenes SEM (Figura 23) no muestran una distribución bimodal de partículas, lo que confirma la alta dispersión de especies de Fe en la zeolita como sugieren los datos de XRD. Sin embargo, el estrechamiento de la distribución del tamaño de partícula puede provocar la aparición de una distribución bimodal, lo que facilita la detección de valores atípicos, que en este caso serán de diferentes especies. Al analizar la distribución del tamaño de las partículas, la sonicación produce más valores atípicos en comparación con las muestras de Y y FeY no sonicadas. Estas distribuciones más amplias se pueden ver tanto en las micrografías TEM como en las SEM. En consecuencia, las imágenes SEM proporcionan información limitada; una prueba t pareada las compara con el análisis TEM, confirmando que no hay diferencias significativas entre las distribuciones de tamaño de partícula (Figura 55,  $p=0.9296$ ) determinadas por ambos métodos.



**Figura 23.** Comparación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita CBV500 madre A) y B) modificada por intercambio iónico con FeII (FeY) y tratada en una modificación sonoasistida sin la adición de Fe a un pH controlado de C) 5 (FeY0) y D) 9 (FeY09), seguida de la adición de un 1% de hierro trivalente (III) E) a pH 5 (FeYIII5) y F) 9 (FeYIII9).

Sin embargo, a juzgar por las micrografías TEM, cuando se expone a ultrasonidos, el FeY adquiere una superficie más compleja. En las muestras sonicadas a pH = 5, los poros observados en FeY están bloqueados por material amorfo, mientras que en las muestras a pH = 9, parecen producirse cristales más pequeños con partículas más densas. Estas ligeras diferencias podrían deberse a especies adicionales predichas a partir de  $\zeta$  mediciones potenciales. Por lo tanto, los picos prominentes representan aglomerados de material zeolítico recubierto con FeOOH disperso, los cristales no aglomerados producen un pico más negativo asociado con el Al estructural ( $Al_f$ ), y las especies restantes serían especies extra-estructurales más pequeñas, como aluminosilicatos para pH = 5 y los óxidos de Fe para pH = 9.

Estos datos fueron corroborados por la deconvolución de las ventanas de Al 2p y Fe 2p, donde a pH=9 la superficie está cubierta únicamente por aluminosilicatos y óxidos de Fe. El Fe precipita como óxidos a pH básico, y el Al se difunde como especies de aluminosilicatos las cuales son solubles a un pH básico. A pH = 5 se detecta una combinación de óxidos de Al, FeOOH e iones Fe. Dado que los aluminosilicatos extra-estructurales se descomponen y precipitan en forma de gel de aluminosilicatos, esto conduce al enriquecimiento de la superficie con óxido de Al.

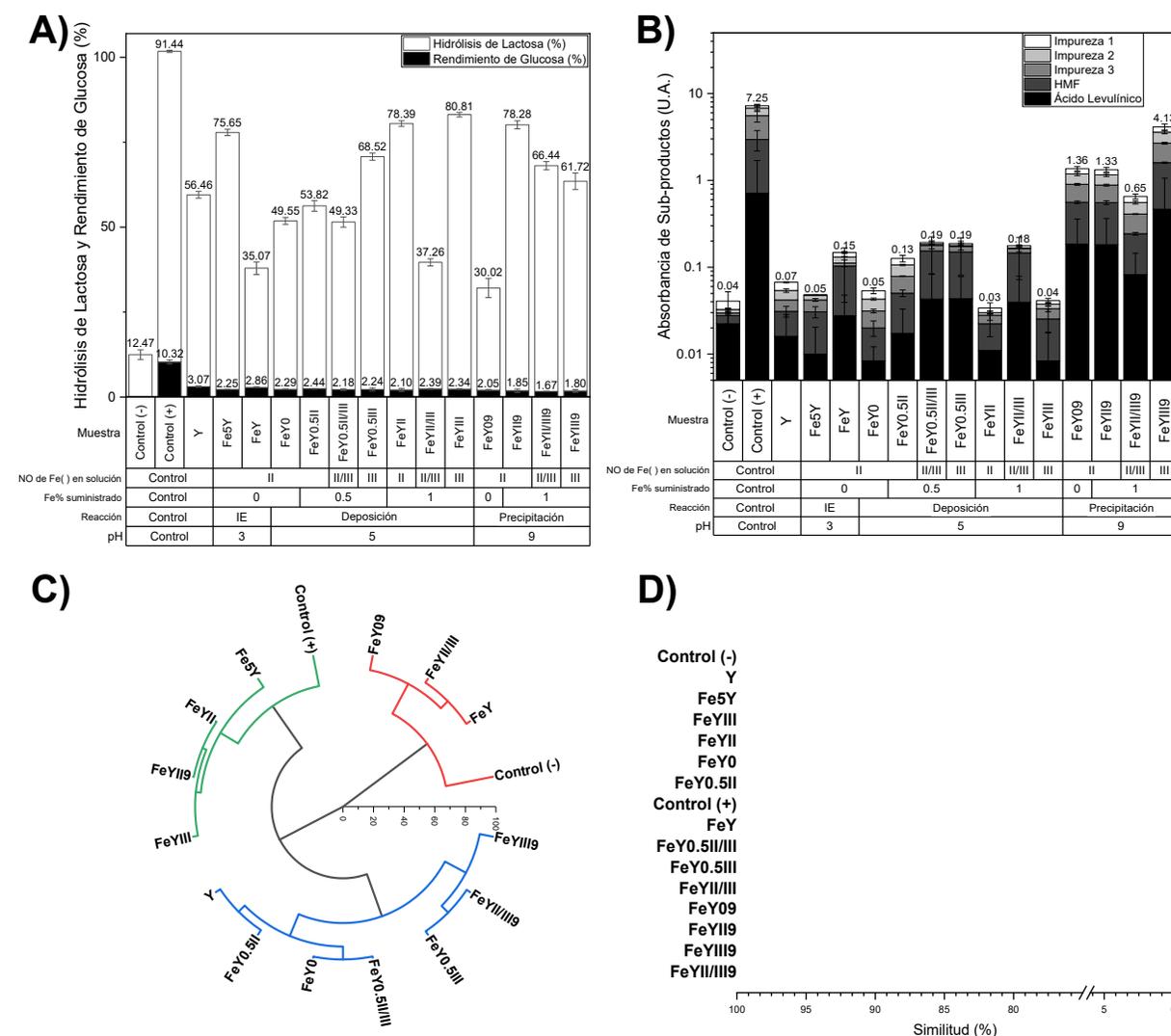
## 6.4 Conclusiones parciales

Las condiciones de reacción evaluadas bajo irradiación ultrasónica tales como: soluciones con iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) o mezcla de ambos y a diferentes valores de pH (5 y 9) en soluciones amortiguadoras, no muestran evidencia de amorfización zeolítica. Colocando al método sonoquímico para la modificación de zeolita Y con hierro como una alternativa prometedora para la síntesis selectiva de especies de hierro sobre un soporte zeolítico. Haciendo posible la modificación de las condiciones de síntesis para diferentes especies de Fe por variables controlables bajo sonoquímica, como diferentes valores de pH estables y variar la cantidad y el estado de oxidación de los iones de Fe. Además, en este proceso de modificación asistida por sonoquímica, al modificar las condiciones de reacción, como el grado de oxidación de los iones de Fe, o el pH del medio, en paralelo con la formación de especies de Fe, hay, hasta cierto punto, un ajuste de la relación Si/Al en el volumen y en la superficie de los cristales, lo que amplía las posibilidades para la creación materiales con propiedades afinadas. Asimismo, estas condiciones de reacción evidencian un potencial para afinar la distribución de los mesoporos con cambios despreciables en los microporos. Por lo tanto, el método sonoquímico tiene un enorme potencial para obtener materiales con propiedades deseadas para una amplia gama de aplicaciones. El siguiente paso en este camino es la búsqueda de condiciones de reacción bajo irradiación ultrasónica, que permita una manipulación precisa de las diversas propiedades de los materiales Fe-zeolíticos modificados, así como la capacidad de diseñar y usar estos materiales para aplicaciones específicas.

## Capítulo 7. Catálisis de hidrólisis de lactosa

### 7.1 Cribado catalítico

El experimento de cribado (Figura 24) muestra que el 12.1% de la lactosa puede hidrolizarse en las condiciones probadas y que no se pueden detectar impurezas ni glucosa. En comparación con los controles, todos los materiales se encuentran en el rango recomendado de % de hidrólisis de lactosa del 80-90% para evitar un dulzor excesivo (Harju et al., 2012).



**Figura 24.** Experimentos de cribado de zeolita Y modificada sonoasistida con hierro divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1% a pH 5 o 9 para A) la hidrólisis de la lactosa, midiendo el rendimiento de glucosa y B) la absorbancia de los productos secundarios, con el respectivo análisis de conglomerados jerárquicos (C y D).

De acuerdo con el objetivo principal de este estudio, la optimización de las condiciones para la hidrólisis selectiva de la lactosa sin productos secundarios y con menos impurezas es un factor de toma de decisiones. Cuando la lactosa se hidrolizó en ácido (91.44 %), se detectó la mayor cantidad de contaminantes ( $\Sigma_{abs}= 7.312$ ) y rendimiento de glucosa (10.32 %) (Figura 24A y B). Estas impurezas están asociadas con el pardeamiento de la solución (cambio de color de transparente a marrón debido a las reacciones de Maillard) (Harju et al., 2012); La medición de impurezas es un factor para detectar si un material no es adecuado como alternativa industrial para la hidrólisis de la lactosa. En primer lugar, se excluyeron todas las muestras que produjeron más impurezas (Figura 24D), que fueron las modificadas a pH 9 con  $\Sigma_{abs}$  de 4.1, 1.4, 1.3 y 0.7 en orden decreciente, FeYIII9 > FeY09 > FeYII9 > FeYII/III9, respectivamente. Una ventaja de estas muestras es el menor rendimiento de glucosa, que es deseable en la producción de productos lácteos sin lactosa, ya que no hay aumento en el dulzor natural del producto (Harju et al., 2012). A pesar de que los materiales modificados a pH nueve no fueron seleccionados para este estudio, vale la pena mencionar que pueden ser materiales promisorios para reacciones dirigidas a la producción de compuestos de valor agregado, ya que se detectaron más LA y HMF.

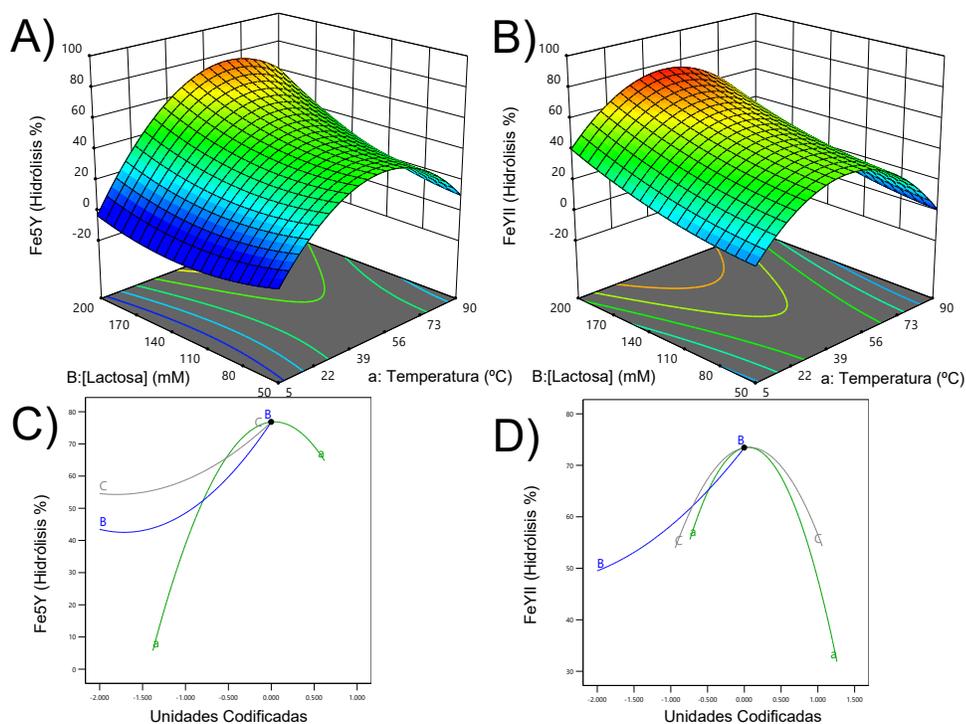
Para la elección de los materiales en el experimento de optimización, se consideraron tres factores: el porcentaje de hidrólisis de lactosa, la cantidad de productos secundarios y la fuente de Fe necesaria en la metodología. Considerando el porcentaje de hidrólisis de lactosa, cuatro materiales (FeYIII > FeYII > FeYII9 > Fe5Y) mostraron mejores resultados con 80.81%, 78.39%, 78.28% y 75.65%, respectivamente, de los cuales se excluyó FeYII9, como se mencionó anteriormente. El siguiente factor fue la selección de aquellos materiales que produjeron la menor cantidad de productos secundarios ( $\uparrow\%$  de hidrólisis de lactosa,  $\downarrow$  productos secundarios). La clasificación de los materiales en esta consideración es FeYFe (II) > FeYFe (III) > Fe5Y, con un  $\Sigma_{abs}$  de 0.03, 0.04 y 0.05, respectivamente.

La consideración final que llevó a la selección de solo dos materiales fue el uso de una única fuente de Fe para simplificar el proceso, y dado que el intercambio iónico se realizó con  $\text{FeSO}_4$ , solo Fe5Y y FeYII utilizan esta fuente de Fe.

## 7.2 Optimización

En los experimentos de optimización (Figura 25A) para Fe5Y, la gráfica RSM fue significativa con  $p = 0.005$ ,  $r^2 = 0.9634$  y como factores significativos, a ( $p = 0.0202$ ), B ( $p = 0.0045$ ) y las interacciones de aB ( $p = 0.0028$ ) y aC ( $p = 0.0295$ ), lo que significa que el modelo puede predecir la hidrólisis de la lactosa controlando la

temperatura y conociendo la cantidad de lactosa en la solución. Los parámetros óptimos detectados fueron de  $\sim 60^\circ\text{C}$  con un aumento de la concentración inicial de lactosa a medida que se daba más tiempo. Para este material, en las condiciones probadas, debemos calentar la solución a  $\sim 60^\circ\text{C}$  para aumentar la cantidad de hidrólisis de lactosa, y este porcentaje se correlaciona positivamente con la concentración inicial de lactosa. En resumen, se hidroliza más lactosa a concentraciones iniciales de lactosa más altas y  $\sim 60^\circ\text{C}$ .



**Figura 25.** Experimentos de optimización con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 60 y  $90^\circ\text{C}$ ), B: concentración de lactosa (50, 150 y 200 mM), y C: tiempo (5, 36 y 60 min) para la hidrólisis de la lactosa de zeolita Y con modificación sonoasistida con hierro divalente, A) intercambiada durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada a 1% a pH 5 (FeYII) con sus respectivas C y D) gráficas de perturbación.

Comparando Fe5Y con FeYII (Figura 25B), la gráfica RSM no es significativa ( $p=0.4574$ ). En contraste, la sub-gráfica que considera la concentración inicial de lactosa (B) y el tiempo (C) tiene  $p=0.0031$ ,  $r^2=0.9927$ , y como factores significativos, B ( $p=0.0017$ ), C ( $p=0.0014$ ) y la interacción de aB ( $p=0.0263$ ). Por lo tanto, el poder predictivo de la hidrólisis de la lactosa para la muestra FeYII depende de los dos factores expresados en la subparcela y de la interacción aB (Tabla 13). Revelando que cuando se agrega Fe a la zeolita Y, la hidrólisis máxima se alcanza a  $\sim 30$  min, y el efecto de la temperatura se puede ajustar de acuerdo con la concentración inicial de lactosa. Lo que convierte a este material en una alternativa interesante para la eliminación de la lactosa.

**Tabla 13.** Metodología de respuesta de superficie (RSM) para la hidrólisis de lactosa con una zeolita Y modificada por método asistido con ultrasonido.

<b>Muestra</b>	<b>Fe5Y</b>	<b>FeYII</b>
<b>Parámetros</b>	<b>Valores p</b>	<b>Valores p</b>
<b>Gráfico</b>	0.0050	0.4574
<b>Sub-gráfica</b>	0.0039	0.0031
<b>Temperatura (a)</b>	0.0202	0.7054
<b>Concentración de Lactosa (B)</b>	0.0045	0.0017
<b>Tiempo (C)</b>	0.9125	0.0014
<b>Interacción aB</b>	0.0028	0.0263
<b>Interacción aC</b>	0.0295	0.0577

Fe5Y= zeolita Y con intercambio iónico por 5 minutos, FeYII= Y con intercambio iónico modificada con 1% Fe(II).

La eliminación de la lactosa Fe5Y es sensible a la temperatura y a la concentración inicial de lactosa, mientras que, en FeYII, los factores críticos son la concentración inicial de lactosa y el tiempo. Esta información da una idea de la complejidad de las reacciones catalíticas y sugiere diferentes vías de eliminación para ambos materiales. Centrándose únicamente en el enlace éter  $\beta$ -1,4-glicosídico (C-O), el sistema puede seguir una escisión reductiva, una escisión oxidativa o una reacción de hidrólisis (Lee et al., 2022). Por otro lado, este tipo de compuestos de metal/zeolita se conocen como catalizadores bifuncionales (Dong et al., 2022), donde los sitios metálicos promueven la isomerización y las zeolitas Brønsted los sitios ácidos hidrólisis y deshidratación (Yu et al., 2020).

Otro aspecto importante es que los enlaces glucosídicos son éteres, y su energía de disociación ( $\sim 270$  kJ mol<sup>-1</sup>) es menor que la de otros éteres orgánicos ( $\sim 290$ - $397$  kJ mol<sup>-1</sup>). Por lo tanto, la despolimerización hidrolítica, reductora, oxidativa y térmica conocida para los éteres también podría ser un mecanismo para la escisión de los enlaces entre las unidades de éter de la lactosa (Lee et al., 2022).

En ambos materiales, en las condiciones del experimento, el aumento de la concentración de lactosa promueve la eliminación de más lactosa de la solución. En cuanto a la temperatura, ambas reacciones siguen la misma tendencia, pasando de 5 °C a un máximo a 60 °C y 30 °C para Fe5Y (2C) y FeYII, respectivamente. Ambos exhiben un diagrama volcánico relacionado con la temperatura. Curiosamente, ambas muestras siguen una tendencia diferente para el tiempo; en Fe5Y, la eliminación de lactosa aumenta al aumentar el tiempo, y en FeYII, se ve un segundo gráfico de volcán, ya que, al aumentar el tiempo, la deducción aumenta, y después de  $\sim 30$  min, la eliminación de las gotas de lactosa (2D).

Estos parámetros sugieren un mecanismo dependiente de la temperatura y el tiempo para Fe5Y y FeYII, respectivamente. Si seleccionamos el óptimo de Sabatier según el gráfico RSM para Fe5Y, podríamos conseguir el máximo % de hidrólisis de lactosa aumentando el tiempo, siguiendo el proceso catalítico tradicional de 7 pasos para materiales porosos (Piumetti, 2022).

En cuanto al FeYII, se observa un comportamiento más complicado, con gráficos volcánicos para tiempo y temperatura con un óptimo de Sabatier a 30 °C y 0.5 h. Según el principio de Sabatier, el aumento de la concentración de lactosa se debe a la preferencia por la desorción (Kleij, 2018), que en este caso se ve restringido por el aumento del tiempo y la temperatura. Además, el aumento de la desorción de lactosa también podría verse incrementado por cambios en los sitios activos y las concentraciones de reactivos y productos (Rothenberg, 2008). Una causa de este comportamiento podría explicarse por un mecanismo de inhibición reversible, que explica el aumento de la lactosa en un momento o temperatura particular y el aumento del % de hidrólisis de la lactosa al aumentar la concentración inicial de lactosa (Piumetti, 2022).

Además, a medida que aumenta la conversión, más productos y subproductos pueden unirse al catalizador, lo que lleva a una modificación en la vía de reacción preferida. Estos procesos se conocen como desactivación, sinterización, inhibición o envenenamiento. Sin embargo, muchos procesos de desactivación son complicados e incorporarlos al esquema cinético requiere mucho trabajo. Aunque suene trivial, cambiar a un catalizador más estable sigue siendo la mejor manera de evitar problemas de desactivación (Rothenberg, 2008).

Sin embargo, dado que se detectan algunos productos, un mecanismo cíclico (despolimerización-polimerización) también podría explicar el aumento de lactosa en la solución, aunque es menos probable. Para esta reacción de despolimerización-polimerización, se requieren halogenuros metálicos, bases sólidas y ácidos, y la transferencia rápida de masa es fundamental. Como resultado, el enfoque para aumentar la eficiencia ha sido el uso de líquidos iónicos, calentamiento asistido por microondas, disolventes supercríticos y reacciones asistidas por ultrasonidos (Lee et al., 2022).

### **7.3 Caracterización del catalizador**

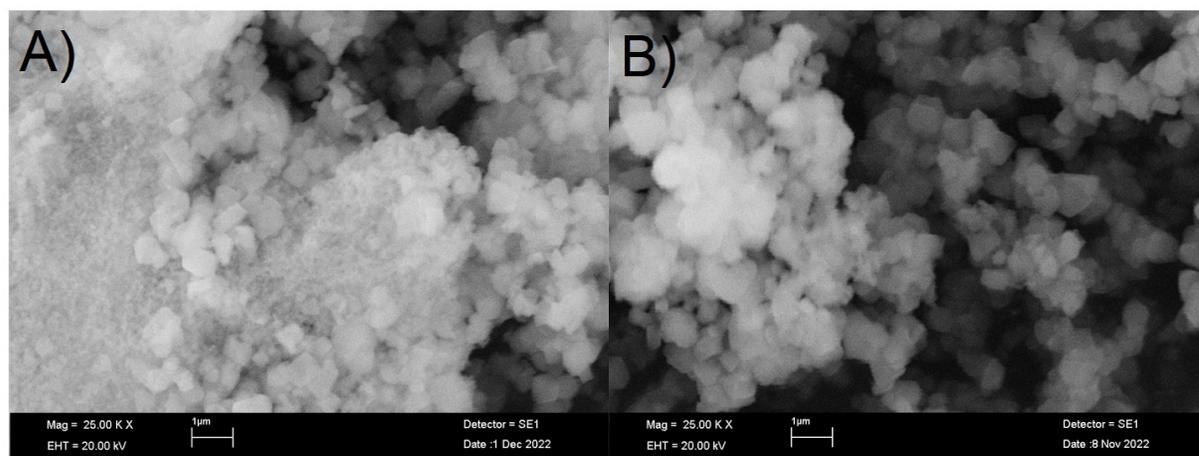
Para identificar posibles sitios activos, se realizó un intento con la especiación del hierro (Fe). Las principales especies de Fe y sus distribuciones cuando se aplican al método de intercambio iónico son los

iones Fe(III) con coordinación aislada y octaédrica en la estructura, los oligómeros de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  y las especies  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la superficie, y los iones Fe(II) en los poros de la zeolita.

A partir de los difractogramas de Fe5Y y FeYII, solo se detectó la fase de zeolita Y indexada a JCPDS 00-038-0240 sin ninguna otra fase. Esto sugiere que el hierro está presente por debajo de los límites de detección del 5% en peso, que las partículas de Fe son muy pequeñas (<4 nm), o que se encuentran en un estado de alta dispersión en el portador de zeolita (J. Zhang et al., 2022). Esto excluye parcialmente la presencia de especies de óxido de hierro en forma de partículas o conglomerados.

Esta información fue corroborada por las micrografías de SEM (

Figura 26), que proporcionan un alto contraste entre el metal y la estructura de zeolita, ya que esta técnica tiene una gran sensibilidad a las diferencias en números atómicos. Los números atómicos más altos producen una mayor dispersión de electrones a un ángulo más alto, lo que a su vez genera puntos más brillantes para elementos con números atómicos más altos, lo que permite distinguir entre los diferentes elementos dentro de un catalizador compuesto. Dado que no se observa un alto contraste en las muestras, esto respalda los datos de XRD y sugiere que no hay partículas grandes de hierro ni óxido de hierro presentes en la estructura de la zeolita.



**Figura 26.** Comparación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita Y modificada asistida por ultrasonidos con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII).

Sin embargo, al comparar su dimensión fractal ( $D_f$ ), observamos valores cercanos en Fe5Y ( $1.76 \pm 0.02$ ) y FeYII ( $1.77 \pm 0.06$ ), aunque Fe5Y tiene una textura más granular. La teoría fractal puede describir

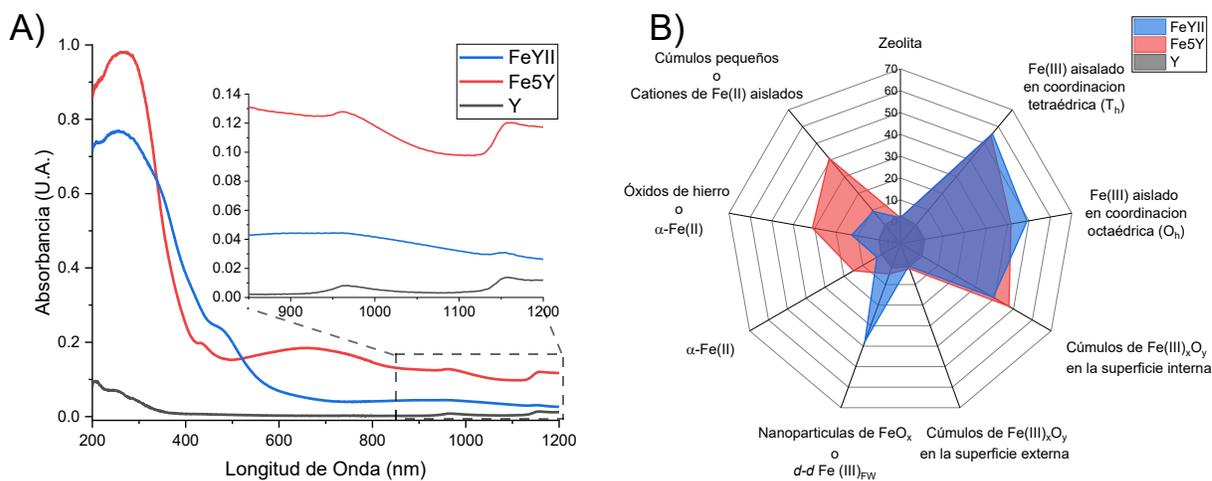
estructuras porosas, rugosas y aglomeradas muy complicadas (Petcu et al., 2022). En el caso de estas muestras, el valor de  $D_f$  se encuentra en un punto intermedio entre una línea completamente lisa ( $D_f = 1$ ) y una superficie completamente lisa ( $D_f = 2$ ) (Mondelli et al., 2020). Se sabe que cuando el número de partículas disminuye, la  $D_f$  disminuye, y cuando la aglomeración de las partículas aumenta, la  $D_f$  aumenta (Suzuki et al., 2003). Por lo tanto, ambas muestras, Fe5Y y FeYII, se estabilizan en un estado metaestable con una  $D_f$  representativa de numerosas partículas pequeñas con baja rugosidad superficial y estructuras compactas más grandes con dominios de auto semejanza en organizaciones específicas, respectivamente.

Las características observadas de pequeñas dimensiones y superficie lisa para Fe5Y podrían representar un material amorfo en la superficie (Sandoval-Díaz et al., 2017), mientras que en el caso de FeYII, predominan las aglomeraciones de cristales (Petcu et al., 2022). A pesar de las diferencias mencionadas, en reacciones catalíticas se prefiere una superficie irregular debido a una mayor producción de centros activos dispuestos en estos sitios superficiales. Por lo tanto, dimensiones fractales más altas funcionarán mejor en reacciones catalíticas, lo que explica las similitudes en el porcentaje de hidrólisis de lactosa de ambas muestras (Papa et al., 2022).

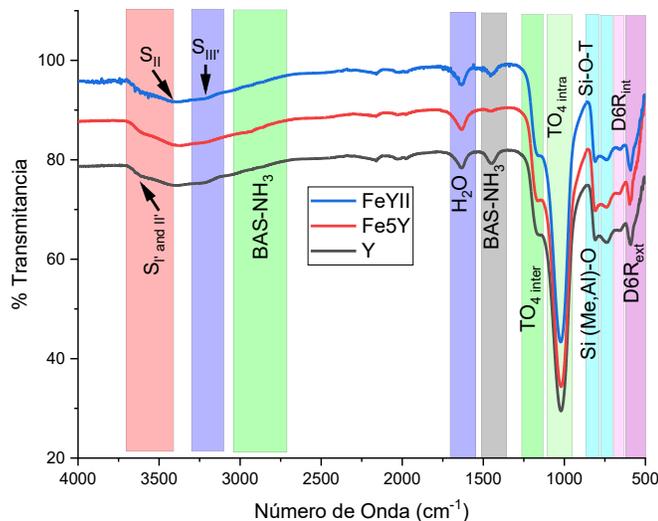
Por lo tanto, la selectividad para un proceso catalítico dado está influenciada por la naturaleza del soporte y los sitios superficiales del catalizador (sitios de esquina, terraza y borde), y puede ajustarse mediante la modificación del tamaño y la forma de las partículas (Mondelli et al., 2020). Esto proporciona una idea de un posible mecanismo para las similitudes en el comportamiento catalítico, donde la  $D_f$  podría estar relacionada con el porcentaje de hidrólisis de la lactosa ( $D_f \approx$  Porcentaje de Hidrólisis de la Lactosa) y la cantidad, tamaño y forma de las partículas podrían desempeñar un papel en la vía de reacción preferida (Mondelli et al., 2020). Sin embargo, se necesitan más estudios para dilucidar el mecanismo exacto de cada uno de los sitios activos que surgen cuando las zeolitas son modificadas con Fe mediante un método asistido por ultrasonidos. Esto convierte a esta metodología en una excelente alternativa para la síntesis de zeolitas modificadas con Fe con una amplia gama de aplicaciones catalíticas, especialmente para comprender y ajustar los sitios activos (Chlebda et al., 2018).

Para detectar las especies activas de Fe presentes en las muestras, se utilizó la deconvolución de los espectros obtenidos por espectroscopía UV-Vis (Figura 27) y espectroscopía FTIR (Figura 28). En cuanto a las especies activas de Fe, se predice una mayor actividad y quimio selectividad con especies altamente dispersas, como cationes aislados y cúmulos de  $\text{FeO}_x$  de baja nuclearidad en posiciones extra-

estructurales. Por otro lado, los grandes cúmulos, las nanopartículas de Fe y las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pueden activar diferentes vías, lo que hace que la reacción en general sea compleja (Mondelli et al., 2020).



**Figura 27.** Espectros de UV-Vis A) y el gráfico de radar de la especiación de Fe en la zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII).



**Figura 28.** Espectroscopía FTIR de la zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con hierro divalente, A) intercambiada iónicamente durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII).

La deconvolución de los espectros de UV-Vis (Tabla 14) permitió la detección del armazón de la zeolita, Fe(III) aislado tetraédrico ( $T_d$ ), Fe(III) coordinado octaédrico ( $O_h$ ), cúmulos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie interna, cúmulos de  $\text{Fe(III)}_x\text{O}_y$  en la superficie externa, nanopartículas de  $\text{FeO}_x$  o  $d-d$   $\text{Fe(III)}_{FW}$ ,  $\alpha$ -Fe(II),  $\alpha$ -

Fe(II) u óxidos de hierro, y pequeños cúmulos o cationes aislados de Fe(II) (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Pérez-Ramírez et al., 2005; Senamart et al., 2019; Snyder et al., 2016a; Xiao et al., 2019; J. Zhang et al., 2022). Se sabe que el modelo de cavidad de anillo de 6 miembros del sitio activo de la zeolita muestra la mayor dimensión fractal; por lo tanto, se sugiere que el anillo de 6 miembros puede tener la mayor actividad como catalizador ácido (Torrens, 2002). Respaldo la idea de que los iones Fe(III) intercambiados en los sitios SI, SI', SII, SII' y SII\* podrían ser sitios activos catalíticos (W. Li et al., 2022).

**Tabla 14.** Centros y áreas de la deconvolución de los espectros de UV-Vis de Y, Fe5Y y FeYII.

	Y*			Fe5Y			FeYII		
	Centro	A	A%	Centro	A	A%	Centro	A	A%
<b>Zeolita</b>	205	2.7	24.4	200	1.8	0.8	200	1.8	0.9
<b>Fe(III) aislado tetraédrico (T<sub>d</sub>)</b>	230	1.2	11.3	211	54.7	22.8	213	55.8	26.7
<b>Fe(III) coordinado octaédrico (O<sub>h</sub>)</b>	252	1.2	11.0	269	41.6	17.4	282	49.1	23.5
<b>Cúmulos de Fe(III)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en la superficie interna</b>	276.	1.5	13.5	317	47.6	19.9	349	39.2	18.7
<b>Cúmulos de Fe(III)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en la superficie externa</b>	303	1.4	12.6	380	2.2	0.9	412	1.0	0.5
<b>Nanopartículas de FeO<sub>x</sub> o d-d Fe (III)<sub>FW</sub></b>	345	1.8	16.3	425	4.8	2.0	449	37.9	18.1
<b>α-Fe(II)</b>	-	-	-	651	14.9	6.2	621	2.4	1.2
<b>α-Fe(II)/Óxidos de Hierros</b>	870	0.0	0.0	813	31.1	13.0	873	12.8	6.1
<b>cúmulos pequeños o cationes aislados de Fe(II)</b>	960-1200	1.2	10.9	960-1200	41.0	17.1	960-1200	9.2	4.4
<b>Brecha de banda</b>	5.47			3.68			3.40		
<b>Potencial ζ promedio</b>	28.7			4.3			-10.8		

\* Todos los centros para la muestra Y representan excitaciones de la zeolita prístina y no una especie de Fe. La excitación denominada "Zeolita" por debajo de 210 nm es una excitación que existe sin cambios en los 3 espectros. A= área integrada medida a partir de la deconvolución, A%= porcentaje correspondiente de área integrada de espectro.

Al comparar las especies de Fe, se pueden detectar algunas similitudes (tetraédricas, octaédricas y cúmulos de Fe(III)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en la superficie interna) y diferencias (por encima de 400 nm). Donde estas similitudes se atribuyen principalmente a una mayor actividad y quimio selectividad, como se mencionó anteriormente, lo que podría ser responsable de la eliminación de la lactosa. En cuanto a las diferencias, representan especies de Fe con el potencial de activar una amplia gama de vías, lo que explica los cambios en el óptimo de Sabatier y la naturaleza catalítica compleja de FeYII (dos gráficos de tipo volcán). Por lo tanto, estos datos sugieren que el hierro en Fe5Y se encuentra principalmente en forma de cúmulos en la superficie interna o iones de hierro aislados que favorecen la reacción al aumentar el tiempo, y en FeYII, surge una reacción más compleja debido a una distribución más amplia de especies de Fe por encima de 400 nm, posiblemente involucrando óxidos de hierro y cúmulos. En estas muestras, distinguir entre "Nanopartículas de FeO<sub>x</sub> o Fe (III)<sub>FW</sub> d-d", "α-Fe(II)/Óxidos de Hierro" y "Pequeños Cúmulos o Cationes de Fe(II) Aislados" es complicado, sin embargo, según sus propiedades catalíticas y los datos anteriores,

proponemos que en Fe5Y las especies predominantes son  $d-d$  Fe(III)<sub>FW</sub>,  $\alpha$ -Fe(II) e iones de Fe(II) aislados, y para FeYII, nanopartículas de FeO<sub>x</sub>, óxidos de hierro y pequeños cúmulos. Esto significa que al aumentar cualquiera de las especies de Fe por encima de 400 nm, pueden existir muchas más vías.

A partir de los espectros FTIR (Tabla 15), se observan cambios sutiles en las vibraciones correspondientes a la estructura de las zeolitas, sin embargo, las diferencias más importantes se encuentran en la vibración del anillo D6R y el TO<sub>4intra</sub>, a partir de los cuales se calculó la relación Si/Al estructural y en bulto (Lutz, 2014), respectivamente. Para el anillo D6R, observamos un aumento en la relación Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub> en la muestra FeYII y una disminución en Fe5Y. Esto significa que más Al migró a una ubicación D6R en la muestra Fe5Y y que ocurrió una dealuminación en FeYII (Lin et al., 2022). En cuanto a la vibración TO<sub>4intra</sub>, la zeolita prístina en comparación con el armazón muestra una mayor relación Si/Al en bulto, lo que manifiesta la presencia de Al extra-estructural (C. Liu et al., 2015; Lutz, 2014; Verboekend et al., 2016). Por lo tanto, esto explica la fuente de Al y la reincorporación en la red zeolítica, específicamente en una ubicación D6R. Teniendo en cuenta las propiedades dinámicas del Al en la zeolita Y en soluciones de nitrato ácido, la dealuminación y la reincorporación se aceleran cuando se utiliza la sonicación (Zhu et al., 2021). Analizando el cambio de 1022.64 cm<sup>-1</sup> a 1021.96 cm<sup>-1</sup> en la muestra Fe5Y, sugiere un aumento en la sustitución isomórfica con Al y posiblemente Fe (J. Zhang et al., 2022).

**Tabla 15.** Centros y área de bandas de la deconvolución de espectros de FT-IR (500-1350 cm<sup>-1</sup>) y la relación Si/Al medida en los anillos dobles de 6 miembros (D6R<sub>ext2</sub>) y tetraedros (TO<sub>4int</sub>).

Vibraciones	Parámetros	Y	Fe5Y	FeYII
D6R <sub>ext1</sub>	Centro	544.39	546.65	555.04
	Área	-910.37	-360.7	-1386.01
D6R <sub>ext2</sub>	Centro	591.5	589.35	594.67
	Área	-615.96	-769.72	-327.8
	Si <sub>F</sub> /Al <sub>F</sub>	4.44	4.07	5.09
D6R <sub>int</sub>	Centro	656.89	655.19	654.51
	Área	-1414.7	-1540.97	-1523.09
Si-O-T	Centro	745.37	744.31	745.8
	Área	-1668.79	-1817.63	-1783.61
Si (Me, Al)- O	Centro	811.09	810.23	811.19
	Área	-786.46	-963.92	-831.25
Fe <sub>FW</sub>	Centro	-	894.26	-
	Área	-	-843.49	-
TO <sub>4int</sub>	Centro	1022.64	1021.96	1024.09
	Área	-6360.04	-6871.61	-6662.65
	Si/Al	2.62	2.58	2.7
TO <sub>4inter</sub>	Centro	1154.95	1156.4	1155.33
	Área	-1807.34	-1976.73	-1968.26

D6R<sub>ext</sub> =  $\nu_s$  de uniones externas con los anillos dobles de 6 miembros, D6R<sub>int</sub> =  $\nu_s$  de uniones internas del Anillo doble de 6 miembros, Si-O-T =  $\nu_s$  of Si-O-T, Si (Me, Al)-O =  $\nu_s$  de oxígenos enlazados a Si, Al o a metal, Fe<sub>FW</sub> = banda asociada con Fe estructural, TO<sub>4intra</sub> =  $\nu_{as}$  interna de tetraedros, TO<sub>4inter</sub> =  $\nu_{as}$  entre tetraedros interaccionando.

Esto se ve respaldado por la deconvolución UV-Vis centrada en  $\sim 420$  nm y la banda a  $894.26$   $\text{cm}^{-1}$ , donde en Fe<sup>II</sup>, las bandas se desplazan hacia una energía más alta, lo que sugiere una dealuminación. En cuanto a las vibraciones en números de onda más altos ( $1380$ - $3610$   $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros FTIR (Tabla 16), las bandas son bastante similares a las de la zeolita Y prístina, pero se puede observar una clara división en la banda a  $1449.63$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al amoníaco adsorbido. Esta división indica que el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  está adsorbido en sitios  $\alpha$ -Fe(II), perdiendo su simetría y vibrando a  $1392$   $\text{cm}^{-1}$  (Marie et al., 2005).

**Tabla 16.** Centros y áreas de la deconvolución de los espectros de FTIR en el rango de  $1380$ - $3610$   $\text{cm}^{-1}$  y pérdida de peso de TGA (agua/amonio y deshidroxilación).

	Muestra	Y	Fe5Y	FeYII
$\text{NO}_3^-$	Centro	-	1392.08	-
	Área	-	-5.29	-
$\text{NH}_4^+$	Centro	1449.63	1448.77	1450.53
	Área	-171.07	-31.31	-133.61
$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NO}_2$ and $\text{HNO}_3^-$	Centro	1638.86	1639.73	1640.76
	Área	-245.34	-317.92	-349.09
BAS- $\text{NH}_3$	Centro	2915.19	2968.38	2934.5
	Área	-357.79	-564.45	-534.58
BAS- $\text{NH}_3$	Centro	3040.83	3238.35	3044.47
	Área	-102.33	-6.52	-72.7
$\text{S}_{\text{III}}$	Centro	3234.08	3425.05	3221.18
	Área	-1190	-1374.15	-1233.65
$\text{S}_{\text{II}}$	Centro	3451.28	3548.2	3442.79
	Área	-746.74	-768.23	-1047.86
$\text{S}_{\text{I}}$ and $\text{S}_{\text{II}}$	Centro	3600.25	3616.53	3601.14
	Área	-175.98	-174.8	-206.47
	Agua/amonio	20.6	20.7	19.7
Pérdida de masa (%)	Deshidroxilación	2.8	2.8	4

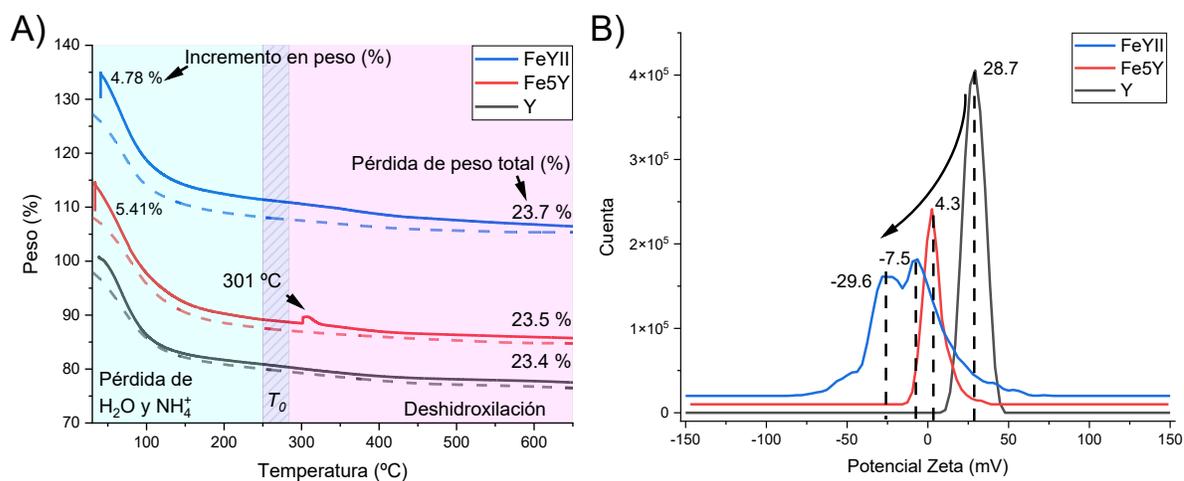
Todos los centros están en  $\text{cm}^{-1}$  y la pérdida de peso en porcentaje de masa (Peso %).

Estas especies adsorbidas pueden detectarse en la región de vibración OH, desplazando las vibraciones BAS-NH<sub>3</sub> a una energía más baja (C. Liu et al., 2021). En cuanto a las vibraciones OH, muchos factores pueden influir en el desplazamiento, como el tipo de coordinación del oxígeno (oxígeno terminal o puente) y la perturbación del grupo OH a través del entorno por oxígeno de la red o extra-red (Čejka Jiří et al., 2007). Según los centros de vibración, se encuentran al menos tres sitios ácidos con diferentes fuerzas. El aumento en el número de onda de los grupos OH puente se correlaciona con una disminución en la concentración de Si del armazón, que es el caso de las vibraciones centradas en 3548 y 3616 cm<sup>-1</sup> de Fe5Y, debido al tipo de coordinación. En cuanto a la vibración centrada en 3200-3450 cm<sup>-1</sup>, se trata de un grupo SiOHAl perturbado por especies fuera de la estructura (Čejka Jiří et al., 2007; Montanari et al., 2011).

Comparando la pérdida de masa (Figura 29A), los tres tipos de muestra, Y, Fe5Y y FeYII tuvieron una disminución comparable del 23.4, 23.5 y 23.7 % respectivamente. Donde Y y Fe5Y tenían casi la misma cantidad de agua/amoniaco en la superficie adsorbida y FeYII una disminución del 1 % menos (Tabla 16). Todas estas muestras tienen propiedades superficiales hidrofílicas similares (Fe5Y > Y > FeYII). Asimismo, se observa un aumento del 1.2 % en FeYII en comparación con Y y Fe5Y en el rango de deshidroxilación, desplazando la masa de agua adsorbida al rango de grupos OH. Estas diferencias en la superficie se pueden comparar mediante la potencial zeta, donde Y posee una carga positiva, lo que significa que en contacto con agua la superficie está cargada positivamente debido a los iones de amoniaco (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en los sitios de intercambio y las especies EFAL. Sin embargo, cuando se introduce Fe, la carga superficial  $\zeta$  se desplaza hacia valores más negativos, exponiendo especies O<sup>-</sup>, lo que significa que en la superficie hay un exceso de especies MO<sup>-</sup>.

Por lo tanto, al aumentar las propiedades hidrofílicas de una zeolita, se espera una mayor carga positiva, asignando la carga a diferentes especies superficiales, EFAL cargados positivamente en Y, ligeramente cargados positivamente  $\alpha$ -Fe en Fe5Y y una mezcla de partículas de zeolita intercambiada con Fe (-7.5 mV) y nanopartículas de FeO<sub>x</sub> (-29.6mV) en FeYII. Aunque el gráfico  $\zeta$  sugiere dos distribuciones de partículas cargadas negativamente, en conjunto con la deconvolución del espectro UV-Vis de FeYII, se puede esperar una gama mucho más amplia de tamaños y formas de partículas debido a la forma asimétrica del pico. La muestra FeYII tiene una especiación de Fe más compleja, lo que le otorga una respuesta más hidrofóbica en los experimentos de TGA y muestra un mayor % de deshidroxilación.

Estos grupos OH adicionales justifican los cambios en la potencial zeta. Dado que, cuando está en contacto con agua, se disociará en  $\text{FeO}_x^-$ . Además, para respaldar estos sitios activos de Fe, se realizó una MTGA (Figura 29, línea sólida), que exhibe el estado fundamental paramagnético de  $\alpha\text{-Fe(II)}$  en una geometría plana cuadrada (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018; Snyder et al., 2016a) cuando el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  adsorbido se descompone a  $\sim 300^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2\text{O}$  (Chlebda et al., 2018; Kubota et al., 2020; C. Liu et al., 2021) y este último se descompone aún más a  $\text{N}_2$ . (Bols et al., 2018; Bols, Snyder, et al., 2021).



**Figura 29.** Comparación de A) análisis termogravimétrico magnético (MTGA) línea sólida, análisis termogravimétrico (TGA) línea discontinua y B) gráficos de potencial  $\zeta$  de zeolita Y modificada mediante sonicación con hierro divalente, A) intercambiada con iones durante 5 minutos (Fe5Y) y B) modificada al 1% a pH 5 (FeYII).

## 7.4 Conclusiones parciales

La modificación de la zeolita Y con hierro mediante un método asistido por ultrasonido tiene el potencial de ajustar los sitios activos de hierro para la hidrólisis de la lactosa mediante la modificación del pH, el tiempo de sonicación y la cantidad de hierro añadido. Cuando la zeolita Y se modificó a pH 9 con hierro, se creó una distribución más amplia de sitios activos de hierro, lo que lleva a vías secundarias. Las zeolitas modificadas por debajo de pH 9 producen materiales que pueden hidrolizar la lactosa y aislar más productos en comparación con las modificadas a pH 9. Cuando se sónica la zeolita Y en condiciones de intercambio iónico con hierro (II) en un tampón de ácido nítrico y amoníaco durante 5 minutos, se puede formar  $\alpha\text{-Fe(II)}$ . Sin embargo, al limitar la cantidad de hierro durante la sonicación y elevar el pH a 5, surge una amplia variedad de especies de hierro, lo que disminuye la eliminación de lactosa. Para una reacción de hidrólisis de la lactosa, cuando ni la lactosa ni los productos secundarios son deseados en la solución, la modificación de la zeolita Y con sitios  $\alpha\text{-Fe(II)}$  puede reducir la temperatura de reacción a  $\sim 60^\circ\text{C}$ . Se

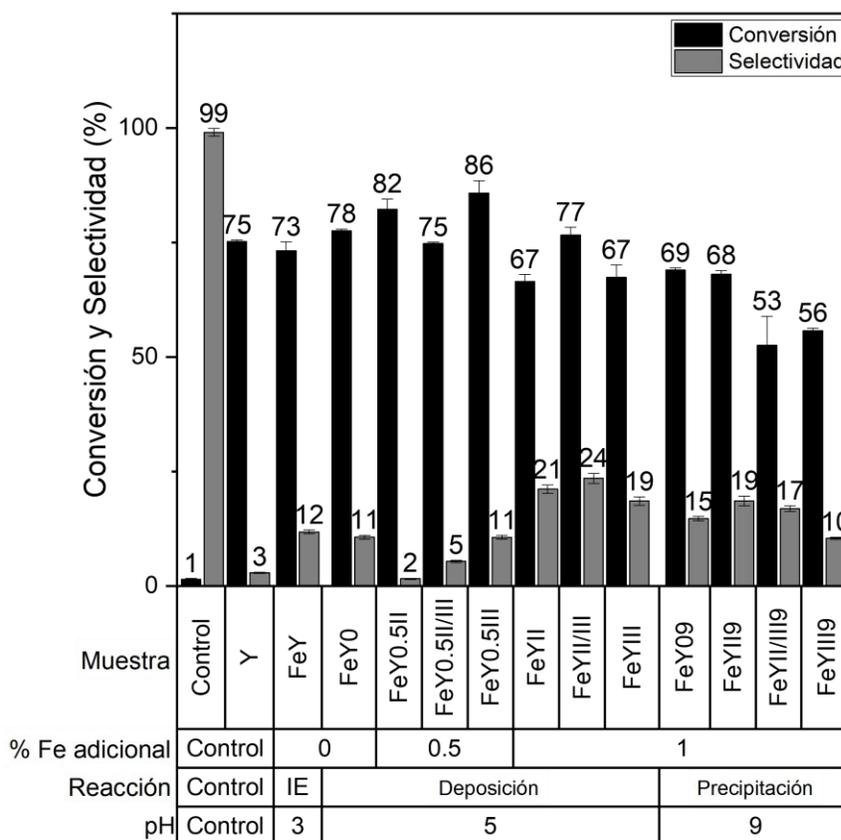
puede lograr una reducción adicional de la temperatura aumentando la cantidad de nanopartículas de hierro, pero la reacción estará limitada a 30 minutos. Por lo tanto, en cuanto a la vía deseada, un método de modificación de Fe asistido por ultrasonido puede mejorar la selectividad en la síntesis de especies de Fe deseadas. Este trabajo sugiere que la aplicación de un método de modificación asistida por ultrasonido para Fe a concentraciones más bajas podría proporcionar selectividad en la síntesis de una especie de Fe deseada. La síntesis asistida por ultrasonido de materiales con hierro intercambiado y depositado en diferentes especies ha demostrado ser un enfoque prometedor para generar materiales con propiedades únicas y diversas aplicaciones. El uso de ultrasonidos en el proceso ha demostrado ser altamente efectivo para eliminar impurezas y crear condiciones óptimas para guiar el hierro hacia sitios específicos, lo que resulta en la formación de diversas especies. Además, se puede estimar un óptimo de Sabatier a partir de una metodología de superficie de respuesta cuando se incluye la concentración del catalizador en los factores.

Además, se ha evidenciado claramente la influencia de la síntesis del material y la temperatura en la hidrólisis de la lactosa. La cantidad de hierro presente en el material y la temperatura desempeñan un papel crucial en el rendimiento de la hidrólisis, lo que abre nuevas posibilidades para ajustar y mejorar estas propiedades en futuras aplicaciones.

## Capítulo 8. Catálisis de oxidación parcial de benceno a fenol

### 8.1 Cribado catalítico

Durante el cribado catalítico (Figura 30), se observó  $X_{C_6H_6}$  en todas las muestras debido a la adsorción de benceno y el rendimiento de fenol (Somma et al., 2021). Sin embargo, las diferencias permitieron excluir del estudio aquellas muestras en las que se alteró la  $X_{C_6H_6}$  en comparación con la zeolita de partida. Dado que una  $X_{C_6H_6}$  modificada añade complejidad a la comprensión de la adsorción de benceno, complicando la comprensión del sitio activo de interés.



**Figura 30.** Reacción en lote para la oxidación parcial de benceno a fenol en una solución acuosa de benceno a 5000 ppm con 10 mg de un catalizador de zeolita Y modificado con Fe asistido por sonido a 90 °C durante 30 minutos.

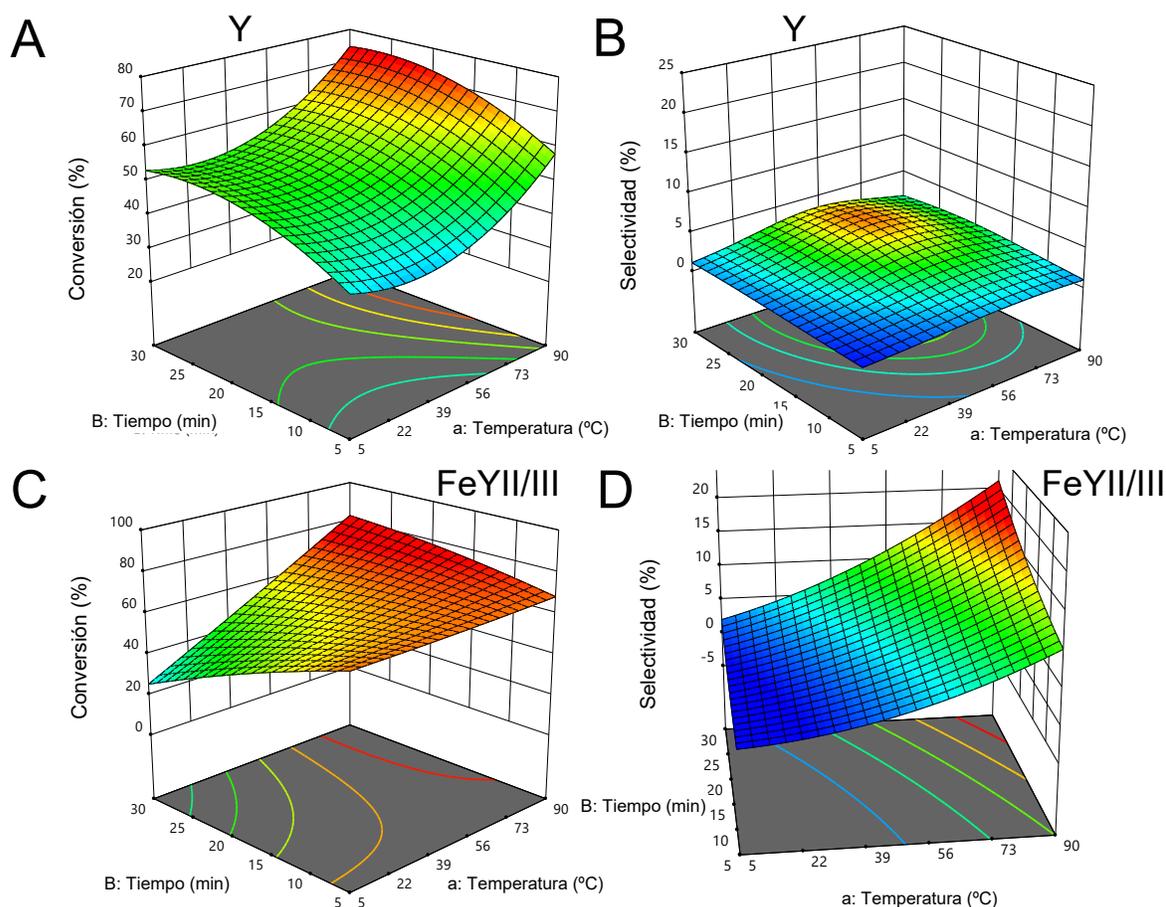
Para este estudio, un catalizador ideal, cuando se trata con Fe, debería aumentar el rendimiento de fenol

y preservar la transferencia de masa, difusión y adsorción de benceno en comparación con la de la zeolita prístina Y (Guo et al., 2015). Con estas condiciones, cualquier cambio en la concentración de fenol se atribuiría solo a un sitio activo de Fe. Descartando las muestras modificadas con 1% de Fe a pH 9 (FeY09, FeYII9, FeYII/III9 y FeYIII9) y pH 5 modificadas en presencia de un solo tipo de ion de Fe (FeYII y FeYIII) debido a una menor  $X_{C_6H_6}$ . Asimismo, excluyendo aquellas muestras que convirtieron más que la zeolita Y de partida (>75%), siendo las muestras modificadas una concentración de 0,5% de Fe con un solo tipo de ion Fe (FeY0.5II y FeY0.5III). Posicionando como potenciales candidatos para el POBP las muestras en las la  $X_{C_6H_6}$  fue de  $75 \pm 3\%$  (FeY, FeY0, FeY0.5II/III y FeYII/III). La selección de estas muestras aumenta la probabilidad de asegurar la ocurrencia de los tres primeros pasos de la reacción catalítica heterogénea (1. Transferencia de masa hacia el catalizador, 2. Difusión en los poros y 3. Adsorción en la superficie), atribuyendo las diferencias catalíticas a los procesos de las etapas posteriores (4. Reacción, 5. Desorción de la superficie, 6. Difusión por los poros, 7. Transferencia de masa hacia el líquido) a los sitios activos de Fe añadido. Por lo tanto, aunque estas muestras son catalizadores más complejos, las interacciones zeolita-benceno se conservan, lo que garantiza una mayor comprensión del mecanismo de reacción al centrarse en la  $S_{C_6H_5OH}$ . La siguiente consideración obvia es la  $S_{C_6H_5OH}$  donde por inspección, la zeolita Y intercambiada con Fe a pH=3 (FeY) contiene sitios activos de Fe para la oxidación de benceno a fenol y una modificación adicional asistida por ultrasonido con Fe divalente y trivalente en una solución amortiguadora de  $NH_4NO_3$  a pH=5 (FeYII/III) mejoró la actividad catalítica. La muestra de FeYII/III supera a la lista de candidatos seleccionados (FeY, FeY0 y FeY0.5II/III) al generar un 50% más fenol. Revelando un aumento en la  $S_{C_6H_5OH}$  para la POBP, lo que sugiere que los sitios activos presentes en FeYII/III, lo convierten en un catalizador más eficiente (Chlebda et al., 2018). Seleccionando FeYII/III como el mejor candidato para esta reacción.

## 8.2 Optimización mediante una metodología de superficie de respuesta (RSM)

En el experimento de optimización (Figura 31, fijados 15 mg de catalizador), los factores con efectos significativos en la  $X_{C_6H_6}$  para el modelo creado del catalizador FeYII/III fueron temperatura ([a],  $p = 0.0004$ ), concentración del catalizador ([C],  $p = 0.0014$ ) y la interacción entre [a] y tiempo ([a\*B],  $p = 0.0010$ ). En contraste con la zeolita prístina Y, con solo [a] ( $p = 0.0033$ ) como factor con efecto significativo, la introducción de Fe a la zeolita aumentó el poder del modelo para manipular la  $X_{C_6H_6}$ . Por otro lado, para la  $S_{C_6H_5OH}$ , los factores con efectos significativos al usar la zeolita prístina Y fueron [a] ( $p=0.0004$ ), [B] ( $p<0.0001$ ), [B\*a] ( $p=0.0102$ ) y [B\*C] ( $p=0.0237$ ), donde todos factores con efectos significativos dependen

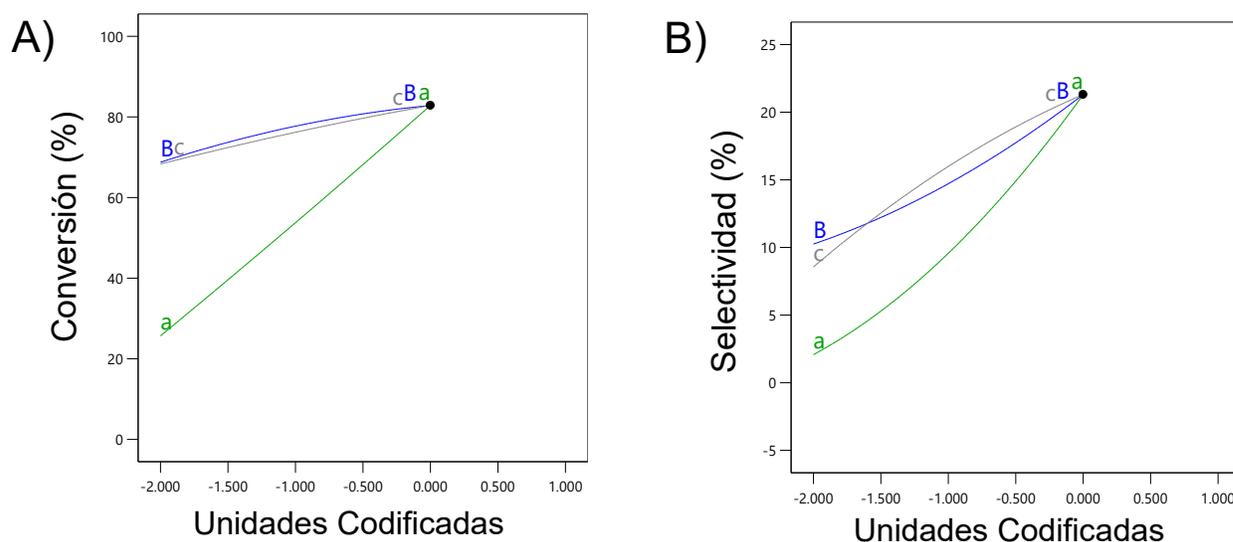
del tiempo o de la temperatura. En cuanto a FeYII/III, además de [a] ( $p=0,0012$ ), [B] ( $p=0,0338$ ), la concentración de catalizador ([C],  $p=0,0259$ ) y [C\*B] ( $p=0,0394$ ) influyó significativamente en la  $S_{C_6H_5OH}$ . Por lo tanto, el procedimiento asistido por ultrasonido aplicado promovió la introducción de centros activos que afectan significativamente la  $X_{C_6H_6}$  y  $S_{C_6H_5OH}$  para la POBP.



**Figura 31.** Experimentos de optimización para la oxidación parcial de benceno a fenol mediante una metodología de superficie de respuesta (RSM) con conversión de benceno (A y C) y selectividad de fenol (B y D) como variables de respuesta para zeolita Y (A y B) y un catalizador de zeolita Y modificado con Fe asistido por sonido (FeYII/III) con una relación molar de 1:1 de hierro divalente y trivalente (C y D) con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 40 y 90 °C), B: tiempo (5, 15, 30 min) y C: concentración del catalizador (5, 10 y 15 mg).

Al analizar los gráficos de perturbación (Figura 32) de la muestra de FeYII/III, ninguno de los tres factores exhibió un gráfico de tipo volcán. Lo que significa, de acuerdo al principio de Sabatier, donde la velocidad de reacción óptima se rige por la fuerza de interacción entre la superficie catalíticamente activa y el adsorbato (Kleij, 2018), la ausencia de una velocidad de reacción óptima en las condiciones probadas, estas

no están saturadas y sirven para simular la reacción con éxito. Para el modelado de la  $X_{C_6H_6}$ , la temperatura (a, línea verde) exhibió una aparente correlación lineal, insinuando un mecanismo externo e interno sensible a la difusión que asiste en el primer y último paso catalítico que ocurren principalmente a través de la transferencia de masa. En cuanto a la  $S_{C_6H_5OH}$ , se detecta el mismo efecto de transferencia de masa, sin embargo, la contribución del tiempo (B, línea azul) y la concentración del catalizador (C, línea gris) aumentan. Lo que demuestra que la  $S_{C_6H_5OH}$  es una reacción dependiente del sitio activo donde el tiempo y la temperatura (perfil de curva similar con cambio en la inclinación de la pendiente) ayudan en la adsorción y desorción, donde la concentración del catalizador afecta a la misma reacción.



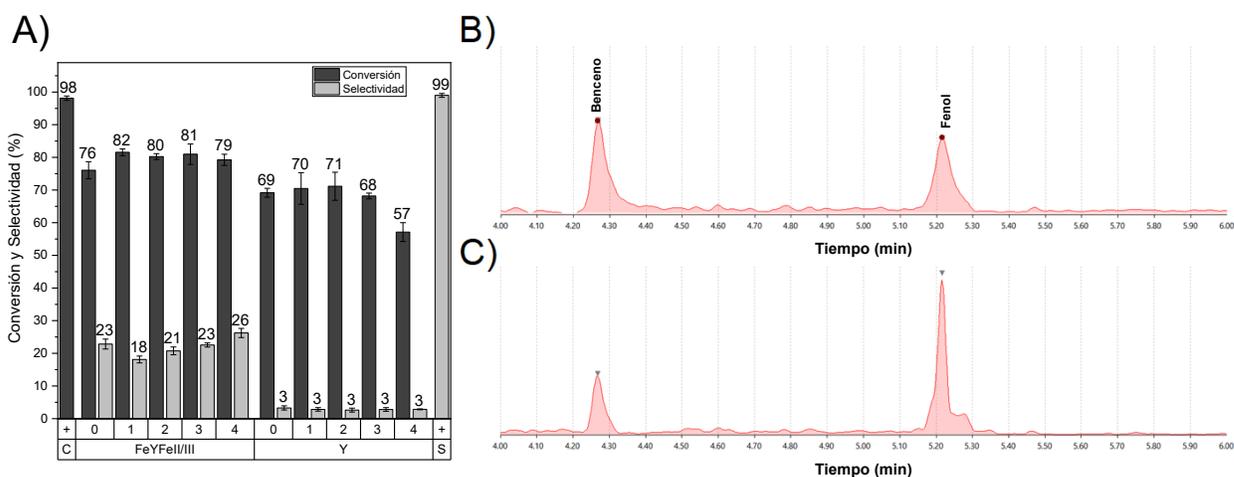
**Figura 32.** Gráficos de perturbación de una metodología de superficie de respuesta (RSM) para los experimentos de optimización para la oxidación parcial de benceno a fenol con conversión de benceno (A) y selectividad de fenol (B) como variables de respuesta para una zeolita Y modificada asistida por sonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y trivalente (Fe<sup>II/III</sup>) con tres factores y tres niveles, a: temperatura (5, 60 y 90 °C), B: tiempo (5, 36, 60 min) y C: concentración del catalizador (5, 10 y 15 mg).

En las condiciones máximas probadas (15 mg de catalizador, 30 min y 90 °C), el modelo predice una reacción de primer orden con una vida media ( $t_{1/2}$ ) de 27.4840 y 24.0259 min para la eliminación de benceno y la producción de fenol, respectivamente. Dada la naturaleza del catalizador, las especies de Al y Fe, y los ambientes zeolíticos locales con agua pueden ayudar a la catálisis de la POBP, lo que hace complejo medir la frecuencia de renovación debido a la falta de información sobre un número específico de sitios activos. Sin embargo, la actividad específica (SA) en estas condiciones fue de 28.89 moles  $g^{-1}min^{-1}$ , convirtiendo en un tiempo de 30 min, ~52 moles de benceno, donde solo ~13 moles de fenol difunden

a la solución acuosa, dando una reacción con máximo de  $X_{C_6H_6}$  y de  $S_{C_6H_5OH}$  de  $\sim 83.4$  y  $25.4$  %, respectivamente.

### 8.3 Reciclaje y confirmación de fenol

Al realizar una prueba de reciclaje de cinco corridas (Figura 33A), no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ) en cada corrida subsiguiente, lo que confirma que el catalizador preparado puede ser reutilizado al menos cinco veces sin alterar su  $X_{C_6H_6}$  y  $S_{C_6H_5OH}$ . Sin embargo, cuando el producto de la última corrida se extrajo con diclorometano, la  $X_{C_6H_6}$  y  $S_{C_6H_5OH}$  medidas a partir de GC/MS fueron de  $39.08$  y  $91.37$  % para la zeolita Y (Figura 33B), y de  $73.25$  y  $91.50$  % para FeYII/III (Figura 33C), respectivamente.



**Figura 33.** Análisis de reciclaje para la oxidación parcial de benceno a fenol por una zeolita comercial Y y una zeolita Y modificada asistida por sonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y trivalente (FeYII/III) reutilizado cuatro veces a  $90$  °C durante 30 min con una concentración inicial de benceno de  $5.000$  ppm medida por A) colorimetría asistida por UV-Vis y cromatografía de gases para la extracción con diclorometano para la última pasada (4) en el ensayo de reciclaje para B), Y y C) FeYII/III, con las moléculas detectadas a  $4.27$  min para el benceno y  $5.08$  min para el fenol.

Midiendo de valores más altos para ambas muestras comparado con aquellos obtenidos mediante los ensayos colorimétricos. Por sustracción de las cantidades en bulto (adsorbidas en el catalizador y solvatadas en el disolvente) y solvatadas (adsorbidas = bulto-solvatadas a granel), se adsorben  $18.27$  moles de benceno y  $21.49$  moles de fenol en la superficie de la zeolita Y, lo que lleva a una sobreestimación de

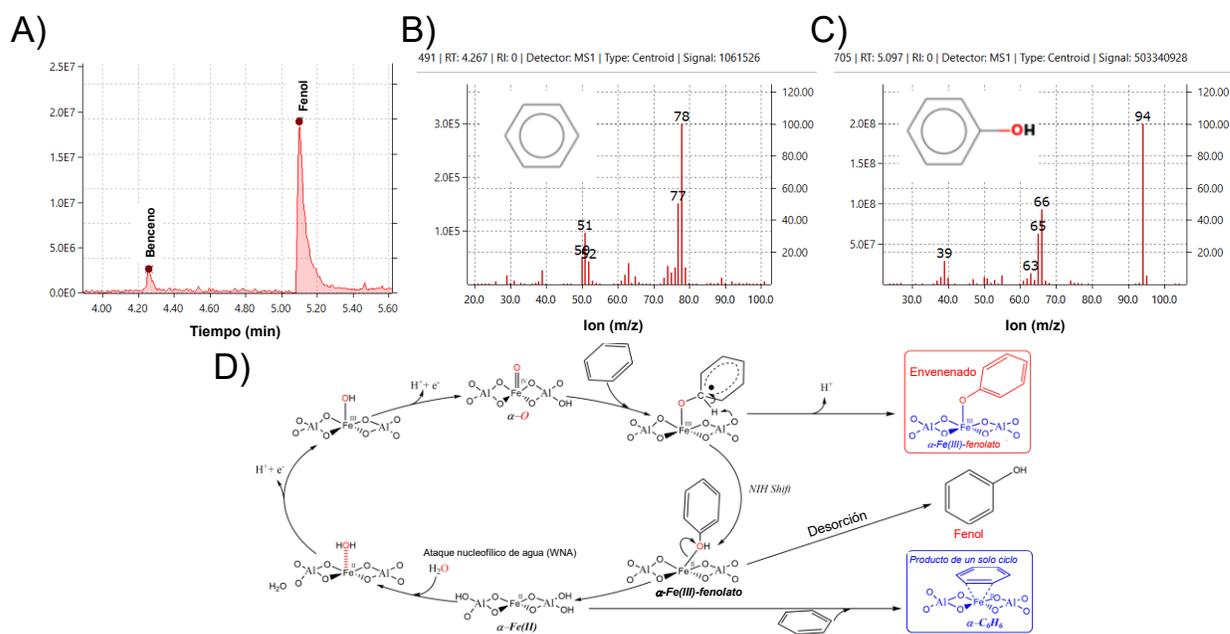
la conversión y una subestimación de la selectividad. Al analizar solo la fase líquida mediante el ensayo colorimétrico, el SA de la zeolita Y fue de  $6.33 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  en contraste con  $49.9 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  cuando se midió en bulto. Revelando que la zeolita original puede adsorber benceno y oxidarlo a fenol, el mecanismo exacto aún no está completamente elucidado.

Sin embargo, se propone un mecanismo sinérgico dado que se sabe que los BAS adsorben benceno (C. Liu et al., 2016) y los sitios ácidos de Lewis (LAS) vecinos con alta fuerza acidez podrían generar la oxidación (Ravi et al., 2020). Se sabe que CBV 500 tiene BAS y LAS de alta fuerza ácida (Sánchez-Velandia et al., 2023), proporcionando así una ruta versátil hacia la reactividad de los materiales zeolíticos. Estos sitios ácidos fueron examinados y se correlacionan fuertemente ( $p < 0.05$ ) con la conversión y selectividad para la POBP (Figura 56). Sin embargo, estos LAS de la zeolita de partida (CBV500) formados a partir del tratamiento con vapor generando especies de Al extra-estructurales (EFAI), aun no se comprenden completamente y se han propuesto múltiples especies (Q. Liu & van Bokhoven, 2024). Dado que no todo el fenol sintetizado se difunde a la solución acuosa, el sitio activo EFAI que convierte el benceno en fenol se envenena, formando un artefacto de ácido de Lewis como un fenolato de aluminio. Al entrar en contacto con el diclorometano, este Al-fenolato se disocia, ayudando a la difusión a la fase líquida, lo que explica el aumento del contenido de fenol y benceno medido a partir de GC/MS.

Por otro lado, la zeolita de Fe modificada sonoquímicamente (FeYII/III) mostró el mismo efecto de adsorción de benceno (6.05 moles) y fenol (28.97 moles). Disminuyendo la cantidad de benceno adsorbido ( $\Delta = -12.22$ ) y aumentando la de fenol ( $\Delta = 7.48$ ), favoreciendo la desorción de benceno y la adsorción de fenol. A pesar de la mejora en la adsorción de fenol, la  $X_{C_6H_6}$  y  $S_{C_6H_5OH}$  para la POBP incrementó, con un SA =  $38.8 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  cuando se mide solo en la fase líquida y  $93.8 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  al extraer y medir en bulto. Estos cambios apuntan a un cambio en el sitio activo de un centro de Al a un centro de Fe, favoreciendo la oxidación a fenol, así como la desorción y difusión.

De acuerdo con los diagramas de perturbación, el aumento de cualquiera de los tres factores evaluados favorece la formación de fenol. Sin embargo, el aumento de las condiciones influye en el mecanismo de reacción y, posiblemente, en la distribución del subproducto. Por ejemplo, el aumento de la concentración de catalizador podría saturar el medio líquido, promoviendo la aglomeración del catalizador y limitando la transferencia de masa. Del mismo modo, un aumento de la temperatura favorecería la evaporación de solutos y disolventes, lo que daría un efecto de falso positivo. También podría permitir la activación de vías secundarias, comprometiendo la propia reacción. Por estas razones, para investigar si el centro

catalítico era el sitio activo  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente, la concentración inicial de benceno se redujo de 5000 a 1000 ppm (Figura 34), disminuyendo la relación reactivo: catalizador y aumentando la cantidad de sitios activos disponibles por molécula de benceno. Junto con esta reducción en la concentración de benceno, la temperatura de reacción se redujo de 90 °C a 30 °C para mejorar la activación del sitio activo de  $\alpha$ -Fe y limitar cualquier otro sitio activo que condujera a rutas secundarias de oxidación del benceno. Dado que a 30 °C, los valores medidos de  $X_{C_6H_6}$  (90.75 %) y  $S_{C_6H_5OH}$  (99.86 %) aumentaron con un SA=126.9 molg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> en comparación con el de 90 °C (SA=93.8 molg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>), el centro catalítico a temperatura ambiente para la oxidación selectiva de benceno a fenol se relacionó con el  $\alpha$ -Fe/O. El mecanismo propuesto (Figura 34D) surge de la adsorción de benceno a un sitio activo de  $\alpha$ -O, donde un cambio NIH es el paso crucial para la desorción de fenol y, si no ocurre, envenena el sitio activo. Si se logra la desorción de fenol, el  $\alpha$ -Fe puede seguir una sola rotación o regenerar el  $\alpha$ -O a través de un ataque nucleofílico de agua (WNA).



**Figura 34.** Cromatografía de gases A) de la extracción con diclorometano para la oxidación parcial de benceno a fenol a 30 °C durante 30 min con una concentración inicial de benceno de 1,000 ppm mediante una zeolita Y modificada asistida por ultrasonido con una relación molar de 1:1 de catalizador de hierro divalente y trivalente (FeII/III) con el espectro de masas de las moléculas detectadas a 4.27 min para benceno B) y 5.08 min para fenol C) y el mecanismo de reacción propuesto D).

El mecanismo exacto para promover desorción de fenol y la asistencia de los LAS en la regeneración por WNA aún no se ha elucidado, lo que requiere una mayor comprensión del efecto dinámico del agua y las

especies de EFAI en los catalizadores de zeolita (Q. Liu & van Bokhoven, 2024; Ravi et al., 2020; Resasco et al., 2021) y probar diferentes solventes con diferentes polaridades en diferentes proporciones de agua/solvente para optimizar la reacción.

No hay duda de que este sitio  $\alpha$ -Fe/O está presente, dada la formación de fenol a temperatura ambiente. Este sitio activo anclado en ZSM-5 se descubrió por primera vez en el estudio en una descomposición de  $N_2O$  en fase gaseosa (Tabla 17), acoplado esta reacción con la oxidación selectiva de benceno a fenol a altas temperaturas (Ivanov et al., 2003; Wąclaw et al., 2004; Xia et al., 2008).

**Tabla 17.** Comparación entre la revisión literaria para la oxidación de benceno a fenol sobre un catalizador de Fe-zeolita en una reacción heterogénea a base de agua.

Zeolita	Método de introducción	Secado o Calcinación	Condiciones de reacción					$X_{C_6H_6}$	$S_{C_6H_5OH}$	Sub-productos	Ref.	
			Fase	Solvente	Oxidante	Tiempo (h)	Temp (°C)					
ZSM-5	SSIE	2h 900 °C				8	450	40	98	NM	(Wąclaw et al., 2004)	
	HTS	550 °C			$N_2O$	25	400	-	>98	CAT, HQ, BQ	(Ivanov et al., 2003)	
	SSIE	3-SP	Gas	He		Pulsos 1 $\mu$ L		ID	ID	-	(Xia et al., 2008)	
ZSM-5 Beta	IMP	4-SP			$N_2O^*$	0.5	RT	>40	>95	Fe-PhOH Fe-PhOH	(Snyder, Bols, Rhoda, et al., 2018)	
Beta	IE	2-SP						31	17	CAT, HQ	(Xiao et al., 2020)	
	SSIE							43	18	CAT, HQ		
S-1	IMP					6	60	8	100	-	(Xiao et al., 2019)	
	IMP	5 h 550 °C		$CH_3CN$				47	99	HQ		
ZSM-5	HTS					8		60	95	CAT, HQ	(Yue et al., 2020)	
								12	97	CAT, BQ		
	IE	Pernoctación 80 °C		$C_6H_6$		2	80	>80	>80	NM	(Ahmed & Thabet, 2015)	
	IE and TMCL <sub>1</sub>					20	70	<4	>96	ND	(Mori et al., 2008)	
	IE and TMCL <sub>1</sub>			$CH_3CN$	$H_2O_2$			1	100	-	(Yamaguchi et al., 2018)	
	IE and TMCL <sub>2</sub>							1	100	-		
	IE and TMCL <sub>3</sub>							1	100	-		
	IE and TMCL <sub>1</sub>	RT		$CH_3CN/H_2O$		24	50	14	~80	CAT, HQ		
	IE and TMCL <sub>1</sub>		Líquido					2	~57	CAT, HQ		
	IE and TMCL <sub>2</sub>			$H_2O$				11	~64	CAT, HQ		
Y	IE and TMCL <sub>3</sub>							8	~67	CAT, HQ	(Abbo & Titinchi, 2009)	
	IE	1h 150°C		$CH_3CN$		6	70	UR	UR	-		
				$H_2O$				23	100	-		
	IMP	4 h 500 °C		$CH_3CN$		1	50	80	27***	100***		CAT, HQ
	SAIE			$H_2O$				50***	70***	CAT, HQ, BQ		
Sin introducir Fe								76	25	NM	(Long et al., 2009)	
								75N	4N	NM		
		Pernoctación 90 °C		$H_2O$	$H_2O$	0.5	90	39	91 N**	ND		
								N**				
SAM								77	24	ND	(Reyes Villegas, De León Ramirez, Perez-Cabrera, et al., 2025)	
								73**	92**	ND		
							RT	91**	100**	-		

$X_{C_6H_6}$  = Conversión de Benceno,  $S_{C_6H_5OH}$  = Selectividad de fenol, S-1= Silicalita-1, IE= intercambio iónico, SSIE= intercambio iónico en estado sólido, HTS= síntesis hidrotermal, IMP= impregnación, SAIE= Intercambio iónico sono-asistido, SAM= modificación sono-asistida, TMC= Complejo de metal de transición, L<sub>1</sub>=ligando  $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ , L<sub>2</sub>=ligando  $[Fe(phen)_3]^{2+}$ , L<sub>3</sub>=ligando  $[Fe(terpy)_2]^{2+}$ , 2-SP= Procedimiento de dos pasos: 1) por la noche 100 °C, 2) aire 5 h 550 °C, 3-SP=Procedimiento de tres pasos: 1)  $O_2$  por 1h 550 °C, 2)He por 1 h 900 °C, 3)  $N_2O/He$  250 °C, 4-SP= procedimiento de cuatro pasos: 1) aire 550 °C, 2) He 2 h 900 °C, 3)  $H_2$  1 h 700 °C, 4)  $N_2O/He$  160 °C, RT= Temperatura ambiente, \*=activado con  $NO_2$ , \*\*=extracción con diclorometano, \*\*\*=Conversión y selectividad para la hidroxilación de fenol, CAT=Catecol, HQ=Hidroquinona, BQ=Benzoquinona, NM= No medido, ID=  $X_{C_6H_6}$  identificada pero no medida, ND= No detectada, UR= benceno sin reaccionar, N= sin introducir Fe.

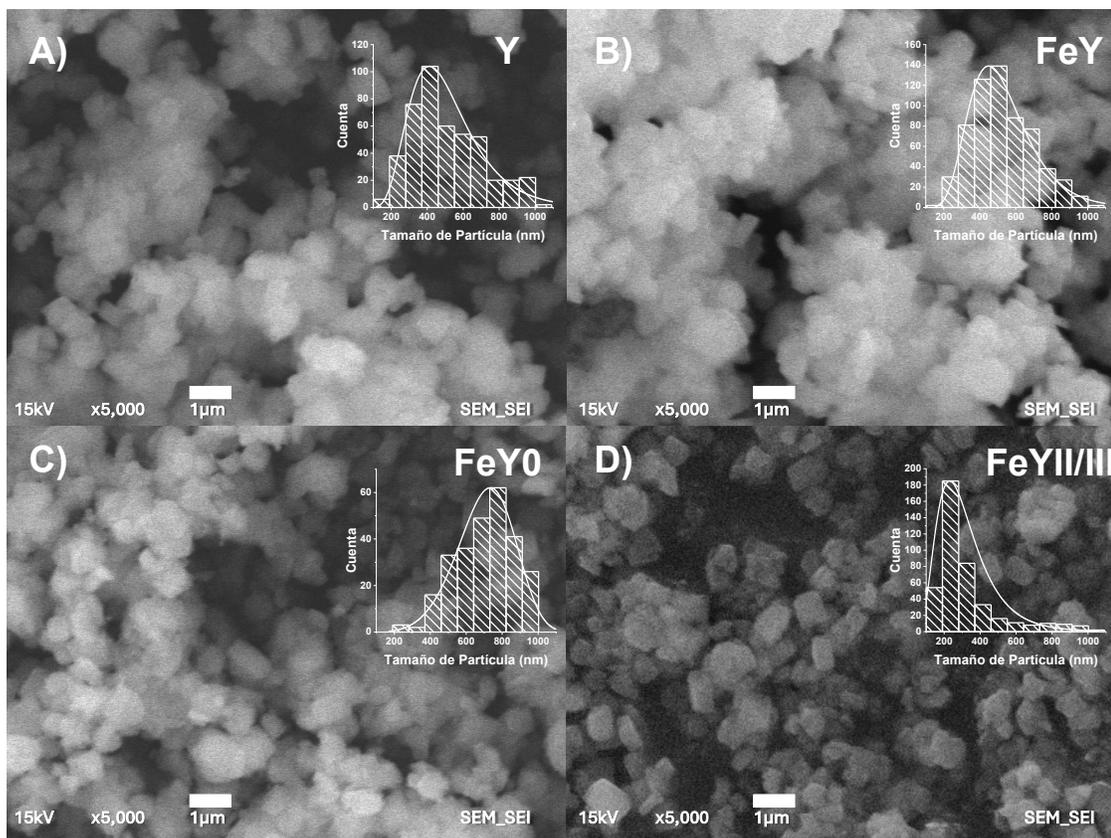
Más tarde, descubrió que este sitio de  $\alpha$ -Fe/O puede formarse en diferentes zeolitas y oxidar selectivamente muchos hidrocarburos a temperatura ambiente, incluido el benceno (Rodkin et al., 2000). Los estudios más ampliamente aceptados para la hidroxilación de benceno a fenol involucran una reacción en fase gaseosa (Snyder, Bols, Rhoda, et al., 2018; Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018), sin embargo, muchos otros estudios también han detectado esta oxidación en líquidos (Abbo & Titinchi, 2009; Long et al., 2009; Xiao et al., 2019). Estas reacciones emplean acetonitrilo y  $H_2O_2$  como oxidantes, y aunque la  $X_{C_6H_6}$  es baja y se producen isómeros dihidroxibenceno ( $C_6H_6O_2$ ) son subproductos, se pueden obtener altos niveles de  $S_{C_6H_5OH}$ .

Sin embargo, esta reacción acetonitrilo/ $H_2O_2$  no tuvo lugar en condiciones para FAU debido a una mala resuspensión del catalizador, en contraste con las condiciones de agua/ $H_2O_2$  donde se lograron altas selectividades (Abbo & Titinchi, 2009). Una desventaja de estas reacciones de agua/ $H_2O_2$  es que el fenol se puede hidroxilar al aumentar la cantidad de peróxido (Long et al., 2009). Por lo tanto, dado que las especies de peróxido pueden hidroxilar al fenol y la baja interacción de benceno con FAU en acetonitrilo, una reacción en la que no se utiliza  $H_2O_2$  y principalmente agua para la hidroxilación del benceno en sitios de  $\alpha$ -Fe/O es un área de investigación prometedora. Esto debe investigarse a mayor profundidad dado que los sitios  $\alpha$ -Fe/O se han preparado mediante vapor (Dubkov et al., 2002) y reaccionan con agua (Panov et al., 2008).

## 8.4 Caracterización

A pesar de que los sitios activos propuestos aún carecen de una completa elucidación en la literatura, la siguiente caracterización ofrece una idea acerca de las especies de EFAl y Fe presentes en el catalizador preparado. Al inspeccionar visualmente las micrografías SEM (Figura 35), no observa un alto contraste entre la estructura de la zeolita y las especies de Fe depositadas, lo que sugiere una alta dispersión de las especies de Fe en las partículas de zeolita. Debido a la ausencia de puntos más brillantes que denotan diferencias en los números atómicos dado el mayor valor Z de los átomos de Fe (Sadeghi et al., 2023) y en sintonía con la actividad catalítica mostrada debido a la alta dispersión de especies de Fe. Además de la alta dispersión, en todas las muestras, las partículas presentan formas similares sin diferencias significativas en la distribución del tamaño de los cristales ( $p=0.1640$ ), como se espera para una zeolita Y ultraestable según la literatura (D. Chlebda et al., 2018; Oruji et al., 2019; Ramírez-Mendoza et al., 2021; Sadeghi et al., 2023). Sin embargo, la sonicación de la zeolita, en comparación con las muestras no

sonicadas (Y y FeY), generó un efecto de compresión en la distribución del tamaño de partícula, detectando un aumento en los valores atípicos.

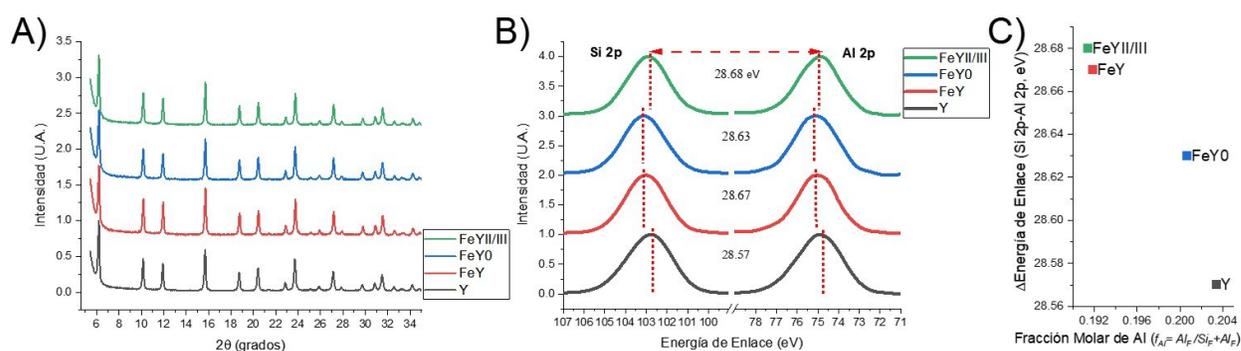


**Figura 35.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una zeolita Y (Y) intercambiada con iones de Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III).

Este fenómeno de estrechamiento se atribuye al efecto de desaglomeración promovido por la irradiación ultrasónica a escala nanométrica (Behin et al., 2016). Por lo tanto, reduciendo la agregación entre partículas y creando disrupciones a nivel-micro en la estructura de la zeolita, facilitando el acceso a los poros internos y creando un material zeolítico más uniforme. Estos cambios leves y no significativos en la distribución del tamaño de partícula explican la  $X_{C_6H_6}$  de la zeolita Y inalterada deseada, en comparación con la zeolita Y de partida (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Cabrera, et al., 2024).

La alta dispersión de Fe propuesta se reforzó al solo detectar la zeolita de partida faujasita CBV500 (JCPDS 00-038-0240) en los patrones de difracción (Figura 36). Lo que indica que al realizar el intercambio iónico

(FeY) y sonicar la zeolita FeY en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) a pH = 5 controlado, con iones de Fe disueltos (FeYII/III) no amorfiza la estructura de la faujasita y las cantidades introducidas de Fe no se encuentran en un estado cristalino a una concentración detectable. Sin embargo, la estructura cristalina preservada presentó cambios mínimos en el tamaño de la celda unitaria asociado con expansiones y contracciones, sugiriendo la desilicación y dealuminación, causada por cambios en la relación Si/Al de la estructura de zeolita (Rüscher et al., 2001). Esta relación conocida del tamaño de celda (Lutz, 2014) se basa en la mayor longitud de enlace Al-O (1.73 Å) en comparación con la longitud de Si-O (1.63 Å). Permitiendo la detección de dealuminaciones (contracción de celda) y desilicación (expansión de celda) (Lutz et al., 2010; van Bokhoven & Lamberti, 2014) a partir de las relaciones Si/Al calculadas en la estructura cristalina, que sirven como punto de partida para la detección de especies EFAl participando en sitios activos para la POBP.



**Figura 36.** Difractogramas del análisis de difracción de rayos X A), la diferencia de energía de enlace ( $\Delta$ Binding Energy) de las ventanas de Si 2p y Al 2p B) de los espectros de barrido de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y la relación C) de la fracción molar de Al calculada a partir de datos XRD y  $\Delta$ binding Energy (Si 2p-Al 2p) de un ion Y (Y) de zeolita intercambiada con iones de Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de divalente y Fe trivalente (FeYII/III).

Este cambio en Al estructural fue corroborado por la correlación existente con la distancia entre las energías de enlace de los orbitales Si 2p y Al 2p medidas a partir de los fotoelectrones emitidos en el análisis XPS (Figura 36C). De acuerdo con la tendencia lineal conocida, la diferencia en estas energías de enlace ( $\Delta$ BE=Si 2p-Al 2p) esta una función (Figura 36C) del contenido de Al en la estructura de la zeolita (Gijzeman et al., 2003). Comparando estos cambios en la  $\Delta$ BE=Si 2p-Al 2p con la fracción molar de Al en la estructura (obtenida de los datos de XRD) confirma que esta relación es la relación Si/Al estructural ( $Si_F/Al_F$ ). Esto sugiere que al sonicar la zeolita, los átomos de Al pasan a estados más estables en presencia de los iones Fe, lo que se verifica comparando las relaciones Si/Al medidas mediante diferentes técnicas.

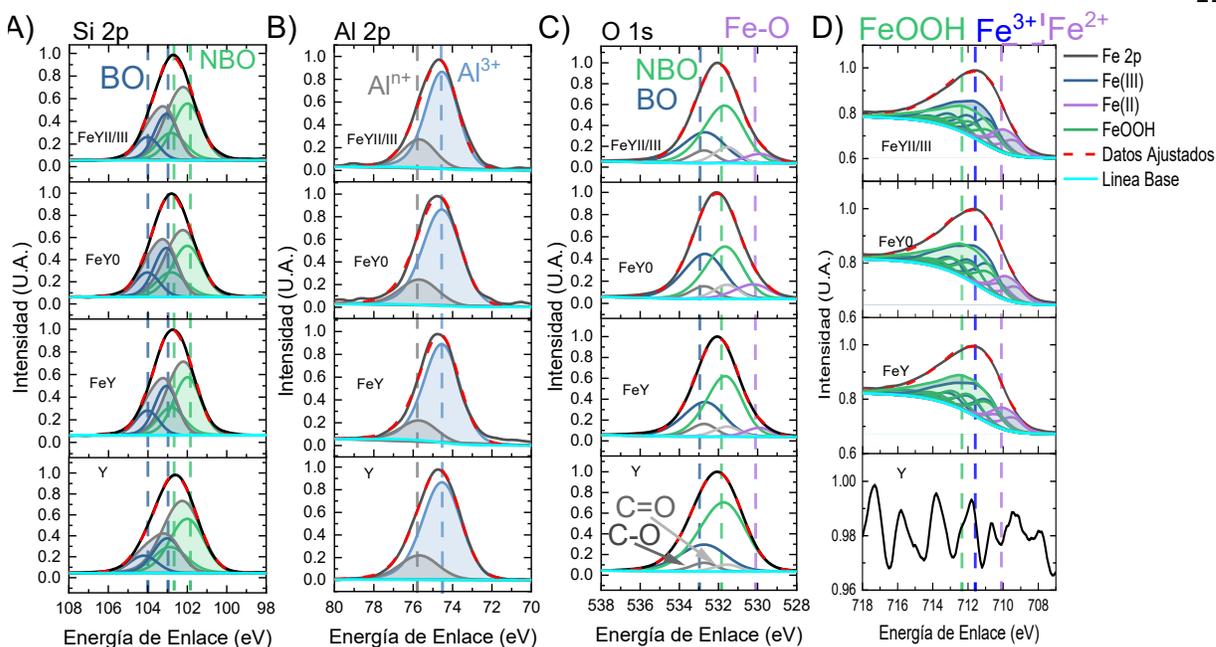
Esta comparación de los diferentes valores de Si/Al obtenidos de las diferentes técnicas confirma el gradiente de Al en la zeolita Y de partida, y el tratamiento aplicado modifica este gradiente. Analizando el porcentaje atómico de Al calculado a partir de XPS (superficie) y EDS (en bulto), se observa un cambio en el gradiente de 18 % en la superficie y 12 % en bulto (superficie/bulto de 18/12 At%), a un 12/10 At% en las muestras con Fe añadido. El gradiente de relación Si/Al ya presente de la zeolita dealuminada original (CBV500) formado a partir de un tratamiento con vapor contiene zonas estables ricas en Al. Estas zonas ricas en Al protegen el gradiente Si/Al cuando se introduce el Fe por sonicación (Tabla 18), como se ve en las relaciones estable de Si/Al en la superficie y en bulto. Las diferencias en las relaciones Si/Al superficiales, en bulto y estructurales denotan la presencia de especies EFAl por el aumento del contenido de Al superficial. Esta especie de Al superficial podría jugar un papel en la oxidación catalítica de benceno a fenol cuando no hay Fe presente o aportar en la reactividad del sitio activo de Fe  $\alpha$ -O o incluso en la regeneración (Figura 34D), promoviendo explícitamente el cambio NIH o aceptando electrones, respectivamente. (Lutz, 2014; Verboekend et al., 2016).

**Tabla 18.** Relación Si/Al medida de la superficie a partir del levantamiento de XPS, la mayor parte de ICP-OES, EDS y FT-IR y estructural de XRD y FT-IR.

Muestra	pH	Si/Al					
		Superficie		Bulto		Estructural	
		XPS	ICP	EDS	$v_{asTOT}$	XRD <sup>a</sup>	$v_{sD6R}$
Y	-	1.4	2.7	2.7	2.6	3.9	4.1
FeY	3	1.9	3.1	3.4	2.6	4.2	4.4
FeYO	5	2.0	3.1	3.4	2.6	4.3	4.2
FeYII/III	5	1.8	-	-	2.6	4.2	4.6

XPS= Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, ICP= Espectrometría de emisión óptica-plasma acoplada inductivamente (ICP-OES), EDS= Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, FT-IR= Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier,  $v_{asTOT}$ =Estiramiento asimétrico TOT centrado a 1022  $\text{cm}^{-1}$ ,  $v_{sD6R}$ =D6R estiramiento simétrico centrado a 591  $\text{cm}^{-1}$ , XRD= Análisis de difracción de rayos X, <sup>a</sup>= Relación Si/Al calculada a partir del tamaño de la celda (nm).

Estas especies estructurales y extra-estructural se cuantificaron a partir de las deconvoluciones de las ventanas Si 2p y Al 2p de los espectros XPS. Exhibiendo a partir del orbital Si 2p (Figura 37) especies de oxígeno no enlazado (NBO) que son especies de aluminosilicatos asociadas a la estructura y extra-estructurales, que pueden servir como sitios activos para la adsorción u oxidación del benceno. Asimismo, en el orbital Al 2p (Figura 37B), las  $\text{Al}^{n+}$  también son especies relacionadas con EFAl, donde las especies  $\text{Al}^{3+}$  serían especies estructurales que forman sitios catiónicos que, si la configuración es correcta, crean potenciales sitios  $\alpha$ -Fe.



**Figura 37.** Comparación de la deconvolución de las ventanas Si 2p A), Al 2p B), O 1s C) y Fe 2p<sub>3/2</sub> D) de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de una zeolita Y (Y) intercambia con iones Fe (FeY) modificada por un método sonoasistido en una solución amortiguadora de amonio (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III).

La fórmula química se obtuvo acoplando las relaciones estructurales (datos de XRD, mencionados anteriormente), complementados con los cationes intercambiados, sumando las cantidades correspondientes de iones de Fe medidas a partir de los datos EDS e ICP (Tabla 19), compensando la carga con iones  $\text{NH}_4^+$ . Se utilizaron estos contraiones  $\text{NH}_4^+$ , dado que la zeolita de partida (CBV500) se intercambió con iones de amonio, y los tratamientos con Fe se emplearon en soluciones amortiguadoras de amonio. La especiación de superficie obtenida a partir de los datos de XPS se agregó para complementar la fórmula química estructural y el intercambio iónico, obteniendo información sobre la diferencia en las especies estructurales y extra-estructurales y corroborando las especies EFAL mencionadas anteriormente.

Vale la pena señalar que las discrepancias observadas en el contenido de Fe entre las mediciones de EDS y XPS surgen a partir de las diferentes sensibilidades superficiales de estas técnicas, XPS detecta principalmente el Fe en la región cercana a la superficie, mientras que EDS proporciona una medición en bulto. Estas discrepancias en el contenido de Fe apoyan aún más la presencia de un gradiente de Al, ya que la distribución de las especies de Fe está influenciada por los requisitos del equilibrio de cargas tanto de la estructura como del EFAL. Así mismo de los datos de XPS, la deconvolución de los múltipletes del Fe 2p<sub>3/2</sub> sirvió para cuantificar la distribución de especies de Fe superficial (Figura 37D). Donde se identificaron

tres especies de hierro (iones Fe(II), iones Fe(III) y FeOOH) a partir de un trabajo iterativo guiado por los datos de especies de Fe de la literatura (detalles en la sección de métodos) y la cantidad de oxígeno correspondiente a Fe de la deconvolución de O 1s

**Tabla 19.** Fórmula química de la estructura Y de zeolita, intercambio iónico, extra-estructural y Fe% medido a partir de XRD, EDS, ICP-OES y XPS.

Muestra	Estructural (XRD)	Fórmula química			Fe%
		*	Iones de Intercambio	Extra-estructurales	
Y	FAU-[Si <sub>153</sub> Al <sub>39</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>33.2</sub>	0.0
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8.8</sub>	0.0
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>9.0</sub>	0.0
FeY	FAU-[Si <sub>155</sub> Al <sub>37</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>18.5</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>21.3</sub> (FeOOH) <sub>12.7</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2.3</sub>	8.7
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.2</sub> ) <sub>18.5</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4.5</sub>	1.6
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>18.5</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6.5</sub>	3.2
FeY0	FAU-[Si <sub>154</sub> Al <sub>38</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>19.3</sub> (FeOOH) <sub>18.1</sub>	14.2
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.6</sub> Fe <sub>0.1</sub> ) <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3.7</sub>	0.9
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5.5</sub>	3.4
FeYII/III	FAU-[Si <sub>155</sub> Al <sub>37</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>18.5</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>24.6</sub> (FeOOH) <sub>26.5</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.4</sub>	11.8

\*=Técnica utilizada para medir composición química, XRD= Análisis de difracción de rayos X, XPS= Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, ICP= Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), EDS= Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía

Detectando cambios en la distribución de especies de Fe y la carga superficial (Tabla 19), mostrando que a partir del proceso de intercambio iónico (FeY), se deposita 8.7 At% de Fe en la superficie, y la sonicación adicional (FeY0) aumenta el contenido de Fe a ~14 At%. Este aumento sugiere una desilicación sonasistida, ya que al sonicar FeY (muestra blanco, FeY0) no se añade Fe adicional. Este proceso asistido por ultrasonido influye en el contenido de las especies de Fe mientras se conservan las zonas ricas en Al de la estructura zeolítica, promoviendo la sustracción de especies de Al, Si y aluminosilicatos amorfo extra estructurales. Este proceso de sustracción ya ha sido reportado (Lutz, 2014; Verboekend et al., 2016), y aunque el mecanismo aún no se comprende completamente, algunas ideas a partir de cálculos teóricos proponen que las principales reacciones que tienen lugar son reacciones de hidrólisis (Silaghi et al., 2016).

Además, en el intercambio iónico (muestra de FeY), el FeII se oxida a FeIII, y estos iones forman Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeOOH. Cuando se aplica ultrasonido a esta faujasita intercambiada con Fe (FeY) en una solución

amortiguadora de amonio a pH 5 (FeY0), el equilibrio de la distribución de especies de Fe se desplaza hacia el FeOOH, eliminando de la superficie los iones correspondientes al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al agregar un 1 % en peso de Fe (en una relación molar de 1:1 de una mezcla de iones FeII: FeIII) a la solución amortiguadora a pH = 5 (FeYII/III), más iones que forman Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeOOH se estabilizan en la superficie como se esperaba del aumento de Fe disponible en la solución, aumentando el porcentaje de Fe de 8.7% a 11.8%. Manteniendo el cambio de equilibrio sono-asistido visto hacia FeOOH, como se mencionó anteriormente. Estos cambios observados sugieren que el Fe, el agua y los enlaces zeolíticos crean una interacción compleja que necesita más estudio para ser comprendida y elucidar por completo la relación catalítica. Además, en la muestra FeYII/III también se observó un aparente efecto de protección de la estructura que no altera la relación Si<sub>F</sub>/Al<sub>F</sub>, lo que sugiere que la presencia de iones Fe afecta la dealuminación y desilicación de la estructura de la zeolita (Louwen et al., 2020; J. Zhang et al., 2022; L. Zhang et al., 2019).

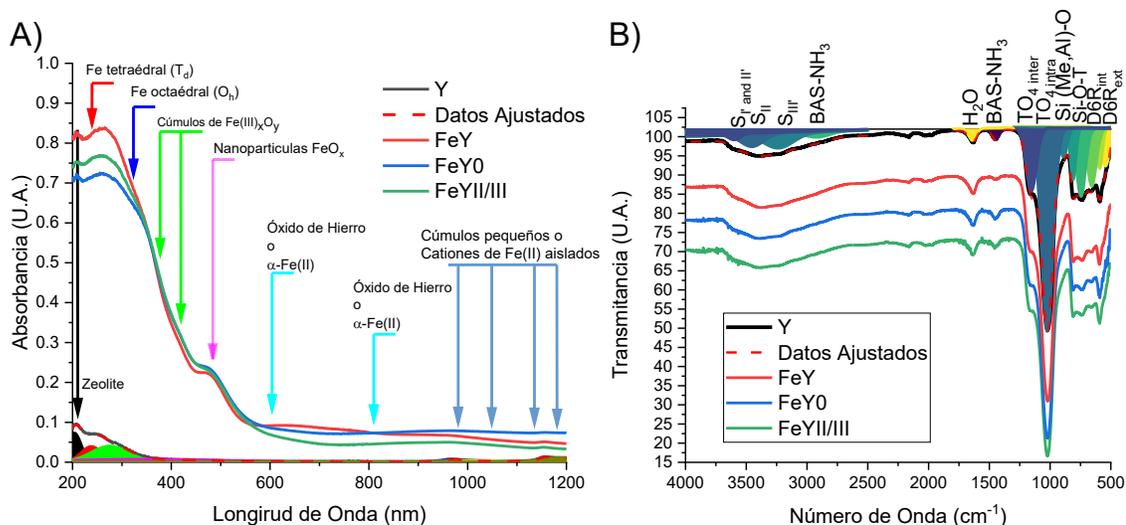
Dada la evidencia de que los enlaces zeolíticos son dinámicos y tienen una característica reversible que permite que los enlaces Si-O-Al se hidrolicen reversiblemente en presencia de agua (Hu et al., 2022), se sugiere una mayor investigación sobre el efecto de los mecanismos de desilicación/dealuminación del Fe y la zeolita considerando: (I) la convergencia de la evolución reversible de las zeolitas (Hu et al., 2022), (II) la evolución dinámica de las especies de Fe en las zeolitas (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Bols, Snyder, et al., 2021; Hallaert et al., 2017; Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018; Snyder, Böttger, et al., 2018; Snyder et al., 2016b), (III) la distribución de Al en estructuras FAU (Wei et al., 2022) y (IV) los mecanismos de dealuminación propuestos a partir de la literatura (Silaghi et al., 2016).

Apoyando estas afirmaciones, contrariamente a la visión clásica de la zeolita como un material estático, rígido e inmutable, estudios recientes han encontrado que los enlaces T-O-T de las zeolitas podrían romperse y formarse reversiblemente, mostrando características dinámicas y reversibles. Sin embargo, estas interacciones son complejas ya que las moléculas de H<sub>2</sub>O dentro de las zeolitas poseen estructuras distintas en comparación con las de un ambiente sin confinamiento (Ahsan et al., 2020; Firuznia et al., 2024; Q. Liu & van Bokhoven, 2024; Resasco et al., 2021; Shiery & Cantu, 2023; Yang et al., 2022).

En general, la evolución de los átomos de estructura y los metales extraños en las zeolitas depende en gran medida de las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura, presión y atmósfera de vapor/reductiva/oxidativa/ácido/base) y de la naturaleza de las zeolitas (por ejemplo, topología, relación

Si/Al y cristalinidad). Es necesario cambiar el concepto clásico de las zeolitas como materiales estáticos y sólidos con la novedosa creencia de que, hasta cierto punto, las zeolitas son dinámicas, lábiles y flexibles en condiciones prácticas de reacción (Hu et al., 2022).

Para dilucidar aún más las diferentes especies de Fe en las muestras, la absorción de luz de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (Kaiser et al., 2020) sirvió para detectar alteraciones en la geometría del sitio o la nuclearidad de los complejos de Fe de transferencia de carga. Lo que hace que esta técnica sea adecuada para el análisis semicuantitativo de composición y geometría. Esto se logra empleando el método de la segunda derivada para mostrar las diversas curvas que conforman el espectro, lo que hace que esta técnica sea adecuada para el análisis semicuantitativo de la composición y la geometría del Fe. A juzgar por la respuesta óptica utilizando UV-Vis DRS (Figura 38), cuando se realiza la deconvolución, las diferencias indican una amplia distribución de especies de Fe, siendo las diferencias observadas en los espectros debidas a diferencias relativas en las concentraciones de especies de hierro en coordinación octaédrica y tetraédrica (Senamart et al., 2019), cúmulos (Xiao et al., 2019), nanopartículas (Pérez-Ramírez et al., 2005), óxidos (Senamart et al., 2019; Xiao et al., 2019; J. Zhang et al., 2022), y su tamaño y acomodo.



**Figura 38.** Espectros en el rango de 200-1200 nm UV-VIS-Near IR A) de la espectroscopia de reflectancia difusa (UV-VIS-Near IR DRS) y 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  rango infrarrojo B) de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de un ion de zeolita Y (Y) intercambiado con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III).

La caracterización de las especies y formas de hierro en estas muestras es limitada debido a las

superposiciones de picos y a la complejidad de la química de las especies de hierro. Por lo tanto, persiste cierta incertidumbre en la asociación de los sitios activos formados con los espectros (Chlebda et al., 2018). Sin embargo, de acuerdo con el análisis de deconvolución, los cambios en los espectros de las muestras se atribuyen a diferentes cantidades de Fe(III) tetraédrico, Fe(III) octaédrico, grupos  $Fe_xO_y$  en la superficie interna, grupos  $Fe_xO_y$  en la superficie externa, nanopartículas de  $FeO_x$ ,  $\alpha$ -Fe (II) y cationes aislados de Fe(II). Estas asociaciones no son excluyentes, ya que es necesario tener en cuenta varios aspectos de la distribución observada de las especies de Fe. Para pequeñas partículas de óxido de hierro, el centro de la excitación se correlaciona con su tamaño (Cornu et al., 2012), lo que significa que pueden ocurrir cambios superpuestos con transiciones de  $\alpha$ -Fe (Tabla 20).

**Tabla 20.** Área y banda prohibida de la deconvolución de los espectros UV-Vis de una zeolita Y modificada sonoasistida con hierro al 1 % en una proporción molar de 1:1 de divalente (II) y trivalente (III) a pH 5

Parámetro	Centro	Muestra			
		- Y	IE FeY	Sonicado FeYO	Sonicado FeYII/III
Zeolita*	<210	2	3	3	3
$T_d$	<240	2	139	82	83
$O_h$	<300	4	53	74	81
Cúmulos de $Fe(III)_xO_y$ en la superficie interna	<380	2	13	6	5
Cúmulos de $Fe(III)_xO_y$ en la superficie exterior	<400		7	11	11
Nanopartículas de $FeO_x$ o d-d Fe (III) <sub>FW</sub>	350-450		13	10	9
$\alpha$ -Fe(II)	480-520		0	10	12
$\alpha$ -Fe(II) u óxido de hierro	570-600		26	9	9
$\alpha$ -Fe(II) u óxido de hierro	710-810		13	15	7
Pequeños grupos o cationes aislados de Fe(II)	900-1200	2	28	53	25
	SUMA	12	295	273	245
Banda prohibida		5.5	3.7	3.3	3.5

\*Todos los centros de la muestra Y representan excitaciones de la zeolita prístina, no de una especie de Fe. La zeolita, por debajo de 210 nm, es una excitación inalterada en todos los espectros con Fe presente,  $T_d$ = Fe(III) tetraédrico aislado,  $O_h$ = Fe (III) coordinado octaédrico, d-d Fe (III)<sub>FW</sub>= transiciones d-d de Fe estructural, IE= intercambio iónico

En muestras con partículas de óxido de hierro, se observa un color rojizo junto con un par de excitaciones con una banda ancha centrada en  $\sim 830$  nm y una segunda banda de longitud de onda inferior aguda (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Cornu et al., 2012). Para  $\alpha$ -Fe, el centro de la banda puede desplazarse dependiendo del entorno local con una amplia excitación, que oscila entre  $\sim 470$  -y 950 nm (Bols, Devos, et al., 2021; Bols et al., 2018; Hallaert et al., 2017; Snyder et al., 2016b). Para el Fe(III) estructural, cuando no hay otra forma de Fe presente, se resuelven pequeñas excitaciones agudas centradas en 373, 413, 438 y 480 nm, acompañadas de dos excitaciones superpuestas centradas alrededor de 330 y 200 nm (Bols, Devos, et al., 2021). En relación con esta última consideración, en muestras saturadas con  $\alpha$ -Fe, se

sospecha el ensanchamiento en la región de ~900-1200 nm con la presencia de pequeños grupos e iones de Fe(II) aislados que no están en la geometría  $\alpha$ -Fe(II) (Bols, Devos, et al., 2021; Hallaert et al., 2017). Junto con otras técnicas de caracterización, estos centros se vincularon a una especie específica de Fe mediante la cuantificación del porcentaje de área .

Además, Fe(III)-OH se caracteriza por ser un centro catalítico fotoactivo que activa Fe(IV)=O, bajo el cual se forma la estructura  $\alpha$ -O (Y. Wang et al., 2023). Estos centros activos bajo la luz UV (Maier et al., 2012; Yan et al., 2007), concuerdan con el cambio de banda prohibida observado en la modificación de Fe de las zeolitas Y obtenida con sonoactivación.

Debido a la baja concentración de Fe en las muestras, no se detectaron especies de Fe en los espectros FTIR (Figura 38B). Sin embargo, los cambios sutiles en comparación con la zeolita USY original (Tabla 19) revelan: Si/Al en bulto, Si/Al estructural ( $S_{iF}/Al_F$ ), cationes en los sitios de intercambio  $S_{III}$ ,  $S_{II}$ ,  $S_I$  y  $S_{III'}$ ,  $\alpha$ -Fe y especies adsorbidas ( $H_2O$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2$  y  $HNO_3$ ).

Estas asociaciones se realizan a partir de los cambios medidos en los centros y áreas de los picos obtenidos a partir de la deconvolución de los espectros (Figura 38B y Tabla 21). A partir de la cual en el rango de vibración de la pseudo red, un aumento en la relación Si/Al estructural ( $S_{iF}/Al_F$ ) desplaza el centro de las  $\nu_s$  de D6R y Si-O-T a números de onda más altos (Król et al., 2012; C. Liu et al., 2015) donde se sabe que la vibración a  $657\text{ cm}^{-1}$  es sensible al  $Fe^{2+}$  (Dallabetta, 1976; Flanigen et al., 1974; Król et al., 2012; Ulla, 1989). También se encontró que estas vibraciones sensibles al  $Fe^{2+}$  se correlacionan con la conversión (%), donde a mayor cantidad de Fe disminuiría la cantidad convertida disminuiría (Figura 56). Entre estas muestras la relación Si/Al en bulto calculada a partir de la vibración  $TO_{4int}$  no cambia. Al comparar la selectividad (%), esta aumentaba con la fuerza de acidez de los BAS ( $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ) y disminuía cuando más agua interactúa con el sitio de intercambio catiónico del  $S_I$  ( $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ ). Así mismo, en el rango de vibración OH, los cambios sugieren que los iones de Fe se encuentran principalmente en los sitios de intercambio catiónico de  $S_{II}$  y  $S_{III'}$ . (Bridier et al., 2010; Lin et al., 2022; Malicki et al., 2007; Moulin et al., 2008; Singh & White, 2020). A partir de estos datos, podemos concluir que la presencia de Fe en sitios D6R específicos afecta la conversión y selectividad para POBP. Las zeolitas de Fe activadas con  $N_2O$  desempeñan un papel único, donde se generan los llamados sitios de  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O después del tratamiento térmico en una atmósfera reductora, correlacionándose con la cantidad de sitios de Brønsted sondeados con NO, y especies de Fe aisladas cuantificadas a partir de espectros UV-Vis (Joyner & Stockenhuber, 1999; Kaiser et al., 2020; Ribera et al., 2000).

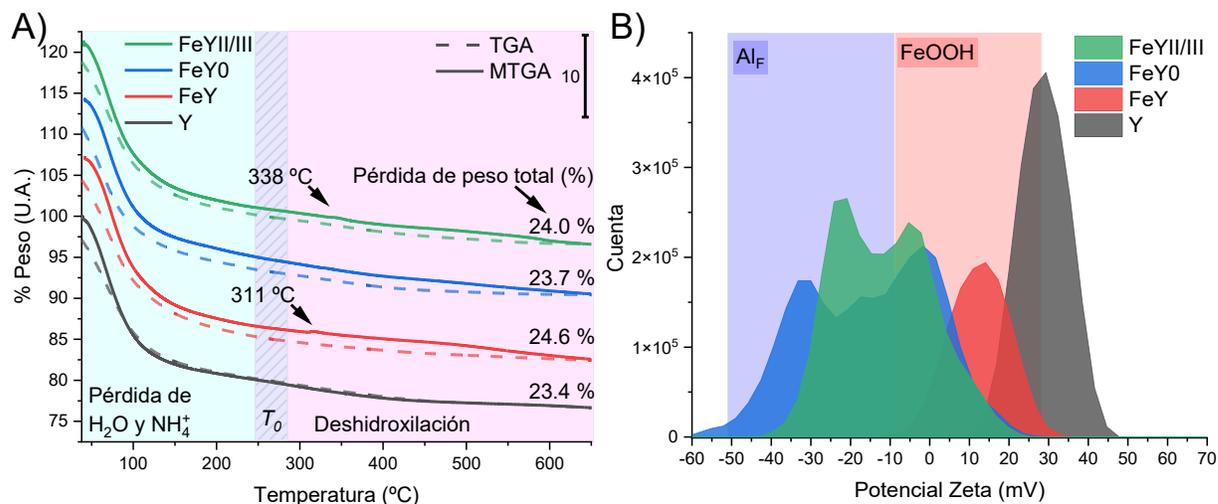
**Tabla 21.** Centros y áreas de bandas de la deconvolución de espectros FTIR de una zeolita Y modificada sonoasistida con 1 % de Fe(II/III) en una relación molar de 1:1.

Parámetros	Deconvolución	Muestra			
		IE		Sonicado	
		Y	FeY	FeYO	FeYII/III
D6R <sub>ext1</sub>	Centro	544	537	541	552
	Área	-910	-927	-1163	-1332
D6R <sub>ext2</sub>	Centro	592	593	592	594
	Área	-616	-1127	-754	-443
D6R <sub>int</sub>	Centro	657	659	654	654
	Área	-1415	-1442	-1681	-1572
Si-O-T	Centro	745	741	743	743
	Área	-1669	-1979	-1907	-1800
Si (Me, Al)- O	Centro	811	811	811	811
	Área	-787	-1162	-1028	-988
TO <sub>4int</sub>	Centro	1023	1023	1023	1023
	Área	-6360	-7430	-7161	-6866
TO <sub>4inter</sub>	Centro	1155	1158	1155	1156
	Área	-1807	-1928	-2183	-2007
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Centro	1450	1453	1450	1451
	Área	-171	-52	-139	-148
H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> y HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Centro	1639	1639	1640	1641
	Área	-245	-399	-312	-390
BAS-NH <sub>3</sub>	Centro	2915	2964	2932	2920
	Área	-358	-701	-524	-481
BAS-NH <sub>3</sub>	Centro	3041	2964	3048	3045
	Área	-102	0	-68	-110
S <sub>III'</sub>	Centro	3234	3247	3240	3236
	Área	-1190	-1675	-1610	-1612
S <sub>II</sub>	Centro	3451	3451	3452	3451
	Área	-747	-822	-861	-828
S <sub>I'</sub> y S <sub>II'</sub>	Centro	3600	3597	3598	3595
	Área	-176	-196	-229	-247

IE= Intercambio iónico, D6R<sub>ext</sub> =  $\nu_s$  de enlaces externos con doble 6 anillos, D6R<sub>int</sub>=  $\nu_s$  de enlace interno de doble 6 anillos, Si-O-T=  $\nu_s$  de Si-O-T, Si (Me, Al)-O =  $\nu_s$  de oxígeno unido a Si, Al o a un metal, TO<sub>4intra</sub>=  $\nu_{as}$  internos de tetraédrico, TO<sub>4inter</sub>=  $\nu_{as}$  de interacciones inter tetraédricas, BAS-NH<sub>3</sub>= Sitios de ácido de Brønsted ligados a NH<sub>3</sub>, S<sub>X</sub> (X=I', II, II' y III')= Sitios de intercambio iónico en la jaula de sodalita cerca de la ventana hexagonal al prisma hexagonal (I'), en el centro del anillo 6 entre la jaula de sodalita y la superjaula (II), en la jaula de sodalita cerca de la ventana hexagonal de la superjaula (II') y en la superjaula cerca de la ventana cuadrada entre el prisma hexagonal y la superjaula (III'). Todos los centros están en cm<sup>-1</sup>.

Se ha propuesto que estos sitios activos de  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O sean detectados por MTGA debido al aumento de peso en torno a los 300°C (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024), atribuido al estado fundamental paramagnético del  $\alpha$ -Fe(II) cuando se encuentra en una geometría molecular plana cuadrada (Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018; Snyder et al., 2016b). El mecanismo propuesto para esta detección consiste en la descomposición del NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> adsorbido a ~300 °C en H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>O, (Chlebda et al.,

2018; Kubota et al., 2020; C. Liu et al., 2021) transformando este último en  $\alpha$ -O y  $N_2$  (Bols et al., 2018; Bols, Snyder, et al., 2021). En la muestra de FeYII/III, la transición se observó a 338 °C (Figura 39), confirmando la presencia de sitios  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O.



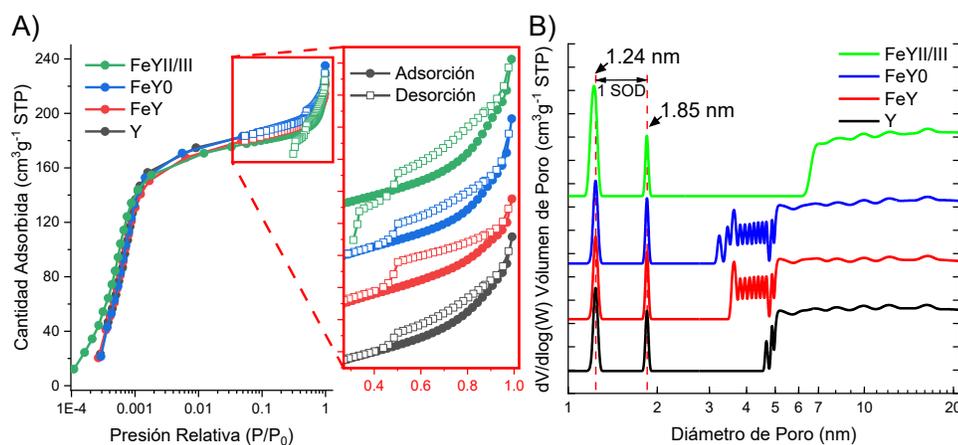
**Figura 39.** Comparación de una línea sólida de análisis termogravimétrico magnético (MTGA), una línea discontinua de análisis termogravimétrico (TGA) A) y  $\zeta$  mediciones potenciales B) de un ion de zeolita Y (Y) intercambiado con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una proporción molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III). Todos los MTGA y TGA tienen un Peso (%) para evitar aglomeraciones.

La pérdida de masa detectada en estos experimentos de TGA mostró una correlación positiva ( $p=0.0169$ ) con el desplazamiento del centro de las vibraciones de  $NH_4^+$  ( $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ ), que están asociadas con el  $\alpha$ -Fe (Reyes Villegas, De León Ramírez, Pérez-Sicairos, et al., 2024). Esto es de esperar ya que los modelos de  $\alpha$ -Fe se unen a 6DR a través de dos átomos de Al estructural (Bols et al., 2018; Rhoda et al., 2022; Snyder, Bols, Schoonheydt, et al., 2018) donde se pueden adsorber diferentes moléculas como  $H_2O$  y  $NH_4^+$  (Lutz, 2014) y  $NO_3^-$  (Kubota et al., 2020). Que al reaccionar en el microambiente de la zeolita puede producir evoluciones dinámicas de las especies de Fe, interconvirtiendo óxidos de Fe en sitios mononucleares mediante el control temperatura y la atmósfera reactiva (Hu et al., 2022). El mismo fenómeno dinámico puede ocurrir para el  $NH_4^+$  y los BAS asociados, funcionando como contraiones que equilibran la carga de Al en la zeolita donde no hay Fe presente (Bordiga et al., 2015; Ravi et al., 2020; Wei et al., 2022).

Dado que la superficie se modifica principalmente con FeOOH, se midió la potencial zeta ( $\zeta$ ) para conocer la carga superficial (Figura 39B). Reflejando el grado de protonación/disociación de los grupos hidroxilo

superficiales de Fe-OH y Al-OH, dado que, al pH neutro medido, el Si-OH no se disocia (Xu et al., 2023). Donde el  $\zeta$  cambia a una carga más negativa al aumentar la cantidad de Fe superficial en la zeolita Y modificada. Así mismo, este cambio de carga también podría deberse a la disminución del tamaño de partícula debido al aumento de la relación superficie-volumen (S. Chen et al., 2020), aumentando las especies superficiales de óxido metálico (Fe o Al) (Y. H. Chen et al., 2016; Gillies et al., 2017). Además, los hidroxilos de silanol se excluyen en estas muestras (García-Martínez et al., 2012) debido a su ausencia, como sugieren los espectros FT-IR. Por lo tanto, la carga media (eV) es atribuible a especies específicas observadas por XPS, una técnica sensible a la superficie, como las especies de superficie FeOOH y Al. Estos datos fueron corroborados por la deconvolución de la ventana de los orbitales Fe 2p y Al 2p, donde se detecta un enriquecimiento superficial con la combinación de especies de Al, FeOOH e iones Fe (Lutz, 2014; Verboekend et al., 2016).

De acuerdo con las propiedades texturales, CBV500 exhibió una isoterma de tipo IV (Figura 40A) (Thommes et al., 2015), con un ciclo de histéresis H2(b) asociado con el bloqueo de poros y una amplia distribución del ancho del cuello de poro (Schlumberger & Thommes, 2021). La arquitectura de poros de esta zeolita comercial se ha caracterizado en detalle y está compuesta por una estructura en forma de canal de principalmente microporos y mesoporos restringidos con una red de poros ocluidos y constreñidos que se desarrolla dentro de la muestra, bloqueada por residuos fuera de la estructura (Kenvin et al., 2016).



**Figura 40.** Caracterización textural a partir del ciclo de histéresis A) y la distribución de la anchura de poro B) medida a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de una zeolita Y (Y) intercambiado por iones con Fe (FeY) modificado por un método sonoasistido en una solución tampón de amoníaco (FeY0) en una relación molar de 1:1 de Fe divalente y trivalente (FeYII/III).

Así mismo, esta conectividad de red tiene poros con un ancho de cuello menor que el ancho crítico del cuello (5-7 nm) causando cavitación, evidenciada por la caída abrupta de la adsorción cerca de  $0.5 P/P_0$ . Esta cavitación se confirmó comparando la distribución del tamaño de poro obtenida de las curvas de adsorción y desorción de la isoterma (datos no mostrados) calculada mediante el método BJH (Schlumberger & Thommes, 2021), lo cual también confirma los poros parcialmente restringidos abiertos en todas las muestras. (Kenvin et al., 2016; Schlumberger & Thommes, 2021; Thommes et al., 2015). Al comparar la muestra de FeY con Y, se mantiene la arquitectura de poros, sin embargo, se forman más mesoporos (Figura 40B). La curva de histéresis revela un mayor nivel de bloqueo de poros, que se detecta y corrobora por el aumento del pico artefacto en el perfil de desorción, lo que representa una mayor evaporación de  $N_2$  cuando se produce la cavitación. Cuando la muestra de FeY se sónica en ausencia de Fe a pH 5 (FeY0), se forman más mesoporos, lo que indica la reducción del bloqueo de poros. Por el contrario, se promueve el bloqueo de poros cuando se sónica la zeolita FeY en presencia de Fe divalente y trivalente (muestra de FeYII/III), como se ve en la reducción de mesoporos. Esto se comprueba por la evaporación de aún más  $N_2$  en la etapa de cavitación, lo que denota una ligera constricción de la red de poros y, por lo tanto, un ancho de cuello más estrecho.

La zeolita de partida USY tiene dos distribuciones principales de microporos con diámetros medios de 1.24 y 1.85 nm (Figura 40B), lo que concuerda con el diámetro teórico de la superjaula de faujasita (1.24 nm) y la suma de los diámetros de una superjaula y una jaula de sodalita (0.61 nm). OAl igual que los mesoporos detectados por encima de los 4.7 nm, esto es de esperarse dado que esta zeolita (CBV500) se somete a un proceso de tratamiento con vapor y, como se mencionó anteriormente, la arquitectura de poros de esta zeolita ya ha sido caracterizada a detalle. Cuando Y se somete a un intercambio iónico, los microporos no se ven afectados, manteniendo la estructura de faujasita, corroborada por los datos de XRD. Sin embargo, la distribución de los mesoporos se amplía a partir de 3.6 nm ( $\Delta$  1.1 nm), y los poros recién formados difieren entre sí en 0.14 nm, que es aproximadamente la mitad del diámetro de la cavidad D6R (0.26 nm).

Al observar el efecto de la sonicación en esta zeolita intercambiada por Fe, la distribución de los poros se expande en el rango de los mesoporos, ahora a partir de 3.2 nm. Este ensanchamiento se produce en pasos con 0.25 del diámetro de la cavidad D6R. Siempre que la sonicación a pH=5 no afecte significativamente a la relación Si/Al, estos datos de los poros sugieren que el ligero cambio en la relación Si/Al está asociado a la eliminación de material amorfo localizado en los poros. Este material amorfo, con volúmenes de 0.25 del diámetro de la cavidad D6R, podría quedar atrapado en los poros, exponiendo estos volúmenes al irradiar con ultrasonido.

Por otro lado, cuando se sónica la suspensión de FeY en presencia de iones Fe, un ensanchamiento de la distribución de los microporos a anchos de poro más pequeños denota la ligera constricción de los poros (mencionada anteriormente), lo que sugiere un relleno de microporos. Al mismo tiempo, el bloqueo de las cavidades de mesoporos que surge al intercambiar la zeolita con Fe, evidenciado por la reducción de mesoporos, significa que los iones de Fe promueven cambios en la red de poros zeolíticos. Por lo tanto, al sonicar una zeolita de tipo Y intercambiada por Fe, las especies de Fe producidas interactúan con los canales de zeolita, desplazando a las especies de aluminosilicatos y provocando la dealuminación detectada a partir de los cambios en la relación Si/Al. Del mismo modo, la ausencia de los mesoporos sugiere un relleno de poros o un reordenamiento de la estructura zeolítica sin afectar a los microporos y, por lo tanto, a la estructura de la faujasita.

Debido a la naturaleza del proceso de catálisis, los cambios en la arquitectura de los poros pueden ser beneficiosos para la reacción POBP. Al aplicar la irradiación con ultrasonido, existe una tendencia asociada a la selectividad y el área superficial, en particular a los microporos (Tabla 24). Por otro lado, se observó que la conversión dependía más del tamaño de los poros. Sin embargo, en esta zeolita de tipo Y sonoasistida para la modificación con Fe (Fe<sup>II/III</sup>), los ligeros cambios no tuvieron un efecto estadísticamente significativo a una  $p < 0.05$ .

Las observaciones descritas en este estudio se basan en las propiedades dinámicas, la ruptura y formación rápida de enlaces, la transformación del estado de valencia del metal, la evolución de fase y la migración de metales en zeolitas con metales (Hu et al., 2022). Esto se debe a la versatilidad estructural de las diversas especies de Al presente en las zeolitas (Ravi et al., 2020), lo que refleja que las zeolitas son materiales inertes no estáticos. Los enlaces de zeolita T-O-T son dinámicos y pueden romperse y formarse de manera reversible bajo ciertas condiciones de reacción (Hu et al., 2022). Además, el confinamiento espacial de H<sub>2</sub>O proporcionado por los poros de zeolita junto con los sitios catalíticamente activos en una estructura dinámica requiere de más estudios para explotar todo el potencial de las zeolitas como catalizadores afinables, morfo-selectivos y específicos para la síntesis de productos químicos (Y. Li & Yu, 2021).

## 8.5 Conclusiones parciales

La modificación de la zeolita Y comercial con especies de Fe mediante un método asistido por ultrasonido posee el potencial para sintetizar sitios activos de Fe capaces de catalizar la oxidación selectiva de benceno

a fenol a temperatura ambiente. El uso de ultrasonido para modificar la zeolita Y en una solución amortiguadora de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con iones de Fe permite introducir  $\alpha\text{-Fe}$  y llevar a cabo la reacción SOBP en condiciones accesibles, como presión estándar, temperatura inferior a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción corto, como 30 min. Este sitio, del catalizador de zeolita Y modificado con Fe, es estable en las condiciones probadas manteniendo la  $X_{\text{C}_6\text{H}_6}$  y  $S_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$  al ser reutilizado al menos 5 veces. El mecanismo de reacción propuesto sugiere la activación de una única vía principal dado que no se detectaron productos intermedios o secundarios por cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS). Sin embargo, se requiere más investigación para mejorar la eficiencia del catalizador y mejorar la desorción de fenol debido a la observación de envenenamiento del sitio activo. Abriendo nuevas oportunidades para afinar y mejorar los catalizadores de Fe a base de zeolitas en condiciones de reacción sutiles como agua y temperatura ambiente en las que el sitio activo es  $\alpha\text{-Fe}$ .

## Capítulo 9. Conclusiones generales

---

### 9.1 Contribuciones

El método sonoquímico para la modificación de una zeolita Y con Fe muestra ser una alternativa para la síntesis selectiva con especies de hierro. Ampliando la capacidad de generar materiales con propiedades específicas al modificar en una mínima proporción algunas condiciones (temperatura y tiempo) o con factores, como lo es la concentración, el estado de oxidación o incluso el pH.

Al realizar el intercambio iónico asistido con ultrasonido la cantidad de Al estructural cambia en función del tiempo de sonicación de manera no monotónica. Observando el mismo efecto en la distribución de poros, formando y eliminando microporos. Con respecto a las especies de Fe, este efecto no monotónico también es observado. Diferenciando del método convencional que el intercambio iónico asistido por ultrasonido favorece la presencia de BAS-NH<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O. Al introducir estas especies de Fe la actividad catalítica concordó con el mismo comportamiento no lineal.

Al asistir con ultrasonido la introducción de especies de Fe en una zeolita intercambiada con Fe<sup>2+</sup> la relación Si/Al estructural puede ser afinada sin alterar la relación en bulto. La redistribución de Al varía de acuerdo al pH y el estado de oxidación de los iones de Fe agregados a la solución. Así mismo, el valor de pH afecta la distribución de especies de Fe introducidas aumentando los óxidos de Fe a pH=9 y óxidos de hidróxidos de Fe a pH=5. Otro efecto significativo del pH de la suspensión es la desilicacion a un pH básico. Sin embargo, esta desilicación compite con el efecto de los iones de Fe. Al agregar Fe<sup>3+</sup> podemos activar ambas rutas de hidrólisis atacando sitios T1O3 o T1O1 promoviendo una dealuminación y desilicación, respectivamente. Mientras que, al agregar Fe<sup>2+</sup> incrementa la ocupación de sitios catiónicos SIII' (protegiendo la desilicación en sitios T1O1) promoviendo la dealuminación a través de sitios T1O3. La interacción entre los factores evaluados es compleja sin embargo el introducir ultrasonido propone un potencial para diseñar un catalizador de zeolita Y con Fe.

La actividad catalítica de los materiales obtenidos, mostraron ser candidatos potenciales para la hidrólisis de lactosa y oxidación de benceno a fenol. Las especies de Fe que participan como sitios activos fueron principalmente nanopartículas de Fe y  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O. Donde en ambas se sugiere el estudio de la interacción de moléculas de agua para elucidar completamente la reacción.

Por lo cual, el método sonoquímico tiene un potencial enorme para la producción de materiales con la opción de poder afinar las propiedades de estos proporcionando la capacidad para diseñar materiales. El siguiente paso siguiendo esta ruta, sería encontrar las condiciones de reacción bajo irradiación ultrasónica, que más influyen en las distintas propiedades de estos materiales y así poder diseñar, crear y aprovechar materiales con aplicaciones específicas. Los materiales y métodos empleados en esta tesis demostraron ser de interés no solo para la hidrólisis de lactosa y oxidación de benceno a fenol sino también para: I) La síntesis de zeolitas asistida por ultrasonido, II) Fotocatalizadores para contaminantes y colorantes (área ambiental) y como III) Componentes bioactivos antimicrobianos no-tóxicos (área biomédica).

## 9.2 Trabajo futuro

De esta forma el trabajo futuro de esta tesis, así como algunas potenciales aplicaciones se describen a continuación de manera breve. Las cuales involucran el estudio de FAU sintetizada por sonoquímica (I), Fe@Y modificada por métodos sonoquímico como fotocatalizadores para la degradación de rodamina B y nitrobenzeno (II), la actividad antimicrobiana y toxicidad (III), la comparación de sitios activos para la reacción de SOBP utilizando una zeolita intercambiada (Fe-Y) y modificada con Fe (Fe@/Fe-Y) por sonoquímica (IV), la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Y magnética por el método de coprecipitación en reversa asistida por ultrasonido para la SOBP (V) y por último el efecto de emplear menor porcentaje de Fe en la modificación sonoasistida de una zeolita Y (VI). Estos estudios sugieren mayor investigación de esta técnica dada la alta sensibilidad observada hacia las especies de Fe.

### 9.2.1 Síntesis de zeolita por sonoquímica

La síntesis de zeolitas de tipo FAU es tradicionalmente intensiva en tiempo, requiriendo hasta 5 días para que el envejecimiento en gel forme núcleos zeolíticos. Los pasos de envejecimiento a menudo se reducen utilizando agentes orgánicos dirigidos a la estructura (OSDA) o semillas, que introducen requisitos de preparación adicionales. Este estudio presenta un nuevo método asistido por sonido para la síntesis de zeolita FAU Y sin OSDAs ni semillas, reduciendo significativamente el tiempo de síntesis a 4 horas (1 hora para la preparación de la solución y la nucleación, y 2 horas para la cristalización). La irradiación ultrasónica a bajas temperaturas (5 °C) mejora la nucleación, mientras que la cristalización a 90 °C produce una fase FAU pura en 1 hora. Las temperaturas más altas (120 °C) conducen a la cocrystalización de las fases NaY y NaP1. La caracterización revela un mecanismo por el cual se forman núcleos de zeolita dentro de partículas

amorfos de aluminosilicatos, consumiendo el material amorfo durante el crecimiento. Este enfoque ofrece una alternativa sostenible y eficiente para la síntesis de zeolita FAU con conocimientos mecanicistas sobre la nucleación y el crecimiento.

### 9.2.2 Actividad fotocatalítica contra rodamina B y nitrobenzeno

Dentro de las aplicaciones de zeolitas modificadas con Fe encontramos la fotocatalisis. Varios mecanismos y sitios activos se han propuesto para Fe interaccionando con zeolitas. Al modificar una zeolita con Fe por ultrasonido la distribución de especies de Fe cambia y se vuelve más homogénea y dispersa por la superficie. Lo que sugiere una mayor eficiencia de los sitios fotocatalíticos con Fe. Las pruebas de cribado fotocatalítico de las zeolitas preparadas por sonoquímica Fe@Y remueven nitrobenzeno en un 45-66 %. Encontrando que las muestras preparadas a un pH alcalino presentan menor potencial fotocatalítico para NB a las condiciones medidas. Se sospecha que para producir una zeolita Y con propiedades fotocatalíticas los sitios de Fe fotoactivos se forman en condiciones acidas. Para la fotodegradación de Rodamina B se encontró que bajo luz UV de 254 nm la zeolita con Fe no produce sitios altamente activos o selectivos. Promoviendo una degradación de 5 % para Y y entre 13-6 % para Fe@Y. Considerando la excitación de rodamina B a 525 nm, se midió la actividad bajo luz solar con un índice de ultravioleta de 9 (IUV=9), obteniendo que los materiales modificados con  $\text{Fe}^{2+}$  a pH=5 (FeYII) y pH=9 (FeYII9) lograron una remoción de 44 y 37%, respectivamente. Evidenciando que las zeolitas preparadas con  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  generan el efecto de protección y con  $\text{Fe}^{2+}$  el efecto de remoción. Lo cual apunta a que probablemente existan algunas especies de hierro que favorezca la protección y otras la degradación. Considerando que la adsorción de rodamina B en las muestras Fe@Y después de 30 días varia en un rango de 19-73 %, se midió el efecto fotocatalítico bajo luz solar (IUV=5), produciendo mayor degradación (hasta ~70%) que la irradiación con luz de un IUV=9 (~44%). Dada la variabilidad en las muestras, se recomiendan más estudios de zeolitas preparadas por el método sonoquímico, enfocadas en la capacidad de afinar las especies de Fe deseadas y así crear materiales con potenciales específicos para ciertas aplicaciones.

### 9.2.3 Actividad antimicrobiana

La zeolita comercial Y (CBV 500, Y) de Zeolyst International se utilizó en una forma de intercambio de iones de Fe (FeY) para la modificación sonoquímica al 0,5 o 1 %, de divalente, trivalente o en una proporción

molar de 1:1 y a un pH estático de 5 y 9. Los materiales se sometieron a cuatro estudios diferentes para evaluar las actividades antimicrobianas. El tamizaje en un método de difusión de pozos incorporó *C. albicans*, *C. neoformans*, *S. aureus* y *S. mutants*, donde la difusión en disco se realizó para *E. faecalis* en un indicador CHROMagar. El tamizaje por el método de caldo evaluó *E. coli* y *E. faecalis*. A partir del cribado, se seleccionaron FeYII y FeYII/III para un ensayo de micro-dilución de caldo para determinar su actividad antibacteriana (*E. coli* y *E. faecalis*) y antimicótica (*C. albicans* y *C. neoformans*). Para la prueba de viabilidad, fibroblastos L929 se expusieron a zeolitas Y, FeYII y FeYII/III a diferentes concentraciones durante 24 horas. Junto con el ensayo MTT, las imágenes microscópicas detallan el impacto celular de la exposición a la zeolita. Los materiales probados en agar contra patógenos clínicos no mostraron actividad prominente, atribuida a la difusión limitada del material. En una prueba de caldo, todas las muestras mostraron actividad antibacteriana. FeY0, FeY0.5II, FeY0.5III, FeYII/III y FeYII/III9 exhibieron efectos antimicrobianos notables contra *E. coli*. Seleccionados para pruebas adicionales, FeYII y FeYII/III demostraron efectos bactericidas dependientes de la concentración. Frente a *E. faecalis* (Gram +), el FeYII mostró un impacto más significativo en comparación con FeYII/III. En las pruebas con CHROMagar de *E. faecalis* no se detectó inhibición del crecimiento, afirmando la necesidad de líquido para activar la actividad biológica. Las pruebas antifúngicas produjeron una inhibición limitada del crecimiento. Mientras que la zeolita Y y el FeYII no fueron tóxicos en los fibroblastos de mamíferos, el FeYII/III mostró cierta toxicidad, lo que enfatiza la necesidad de una consideración cuidadosa en las aplicaciones biológicas.

#### **9.2.4 Comparación de sitios activos de Fe en zeolita Y comercial y sintetizada por ultrasonido.**

La sonoquímica es un área de investigación utilizada recientemente para mejorar el proceso de zeolitización y los tratamientos postsintéticos de posibles catalizadores basados en zeolita. Este trabajo explora el uso de la irradiación ultrasónica para sintetizar una zeolita de faujasita con una estructura de tipo Y y las posibles interconversiones asociadas con la FAU. También se revisan los efectos de los ultrasonidos en los tratamientos asistidos por sonido posteriores a la síntesis de la zeolita Y para la formación de mesoporos y la modificación con metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales. Sobre la base de esta revisión de la literatura especificada, se llevó a cabo un trabajo preliminar, empleando irradiación ultrasónica para sintetizar un catalizador selectivo para oxidar el benceno a fenol. Para desarrollar la síntesis asistida por sonido de zeolita Y, se utilizó una suspensión precursora transparente con una relación molar de  $9 \text{ Na}_2\text{O} : 0.7 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 160 \text{ H}_2\text{O}$ . La suspensión precursora transparente mezclada se sonicó a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min, se transfirió a un baño de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y se sonicó durante 30 min,

finalizando con la cristalización a 90 °C durante 1.5 h (SY). El producto se filtró, se lavó con el exceso de agua, se secó y se molió (FWDG). El SY se intercambiò con iones sonoquímicamente en una solución de  $\text{Fe}^{2+}$  durante 5 min, seguido del proceso FWDG (Fe5SY). El Fe5SY se modificó en una solución tampón de amoníaco (pH=5) que contenía una relación molar de 1:1 de Fe(II):(III) bajo sonicación a 60 °C durante 30 min seguido del proceso FWDG (Fe5SYII/III). La actividad del catalizador para la oxidación parcial de benceno a fenol (POBP) se midió mediante espectroscopía UV-Vis y GC/MS. No se encontraron diferencias significativas entre las técnicas, y la zeolita Y modificada con hierro asistida por sonido muestra una mayor selectividad. Este estudio preliminar pone de manifiesto la importancia del método sonoquímico para el posible diseño de un catalizador para la reacción de benceno-fenol.

### **9.2.5 Síntesis de magnetita en presencia de zeolita Y para la oxidación de benceno a fenol**

El uso de zeolitas con Fe como catalizadores es un área de investigación con gran potencial para la industria petroquímica. Sin embargo, uno de los problemas principales son la recuperación de los catalizadores para reusó. Problema que se soluciona al impartirle propiedades magnéticas al catalizador para facilitar la separación de este de suspensiones. En este experimento se utilizó sintetizaron nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en presencia de zeolita Y por medio de una coprecipitación en reversa asistida por ultrasonido (US-RP) Este material compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Y$ , a diferencia de las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnéticas, son estables en suspensión acuosa (mínimo 48 h), sin ningún surfactante, manteniendo sus propiedades magnéticas. Así mismo, el material compuesto  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Y$  como catalizador muestra potencial con porcentajes de conversión y selectividad  $\sim 90$  para la reacción de benceno a fenol. Dados estos estudios preliminares, se recomienda realizar una caracterización exhaustiva al igual que las condiciones de reacción.

### **9.2.6 Modificación con 0.5% de especies de Fe por ultrasonido**

El uso de zeolitas con Fe ha atraído mucha atención debido al sitio catalítico  $\alpha\text{-Fe}$  con propiedades de tipo enzimática capaz de catalizar reacciones demandantes a temperatura ambiente sin atmosfera ni presión controlada. Una de las mayores limitantes es la gran distribución de especies de Fe que pueden estabilizar las zeolitas. En estudios pasados se logró detectar  $\alpha\text{-Fe}$  y otras especies en la zeolita Y cuando esta se asiste con ultrasonido la modificación en una suspensión con 1% en peso de Fe. Para reducir la distribución de especies, se modificó con menor porcentaje de Fe en solución (0.5% en peso) detectando pequeñas

diferencias, tales como cambios en la relación Si/Al en bulto y estructural, el contenido de agua, band gap, cantidad y distribución de especies de Fe y  $\alpha$ -Fe. Un efecto interesante es que en todas las muestras a 0.5% se observa el aumento en peso medido cerca de los 300 °C por termogravimetría magnética. Lo que sugiera la presencia de  $\alpha$ -Fe. En conjunto los cambios y observaciones detectadas sugieren mayor estudio para comprender la deposición del hierro y como contralar está bajo la irradiación con ultrasonido. Así mismo, aumenta la necesidad de comprender estos sistemas hierro zeolita para poder crear selectivamente materiales con la mayor cantidad de sitios activos deseados.

## Literatura citada

- Abay, T. A., Wanna, W. H., Natarajan, T., Tsai, Y.-F., Janmanchi, D., Jiang, J.-C., Abu-Reziq, R., & Yu, S. S.-F. (2022). Selective oxidation of benzene by an iron oxide carbonaceous nanocatalyst prepared from iron perchlorate salts and hydrogen peroxide in benzene and acetonitrile. *Molecular Catalysis*, 526, 112397. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112397>
- Abbo, H. S., & Titinchi, S. J. J. (2009). Di-, tri- and tetra-valent ion-exchanged NaY zeolite: Active heterogeneous catalysts for hydroxylation of benzene and phenol. *Applied Catalysis A: General*, 356(2), 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.01.003>
- Ahmed, A. H., & Thabet, M. S. (2015). Physicochemical studies and heterogeneous hydroxylation of benzene on FeII, FeIII-Semicarbazone/zeolite- $\gamma$  clathrates. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 45(11), 1632–1641. <https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1031038>
- Ahmedzeki, N. S., Yilmaz, S., & Al-Tabbakh, B. A. (2016). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zeolite Y. In *Journal Al-Khwarizmi Engineering Journal* (Vol. 12, Issue 1). <https://alkej.uobaghdad.edu.iq/index.php/alkej/article/view/286>
- Ahsan, S. A. M. S., Durani, S., Reddy, G., & Subramanian, Y. (2020). Shared hydrogen bonds: water in aluminated faujasite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(3), 1632–1639. <https://doi.org/10.1039/C9CP04972J>
- Baerlocher Christian, McCusker Lynne B., & Olson David H. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types* (Vol. 6). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X>
- Bagus, P. S., Nelin, C. J., Brundle, C. R., Crist, B. V., Lahiri, N., & Rosso, K. M. (2022). Origin of the complex main and satellite features in Fe 2p XPS of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(7), 4562–4575. <https://doi.org/10.1039/d1cp04886d>
- Behin, J., Shahryarifar, A., & Kazemian, H. (2016). Ultrasound-Assisted Synthesis of Cu and Cu/Ni Nanoparticles on NaP Zeolite Support as Antibacterial Agents. *Chemical Engineering & Technology*, 39(12), 2389–2403. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600380>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- Bols, M. L., Devos, J., Rhoda, H. M., Plessers, D., Solomon, E. I., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Dusselier, M. (2021). Selective Formation of  $\alpha$ -Fe(II) Sites on Fe-Zeolites through One-Pot Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 143(39), 16243–16255. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07590>
- Bols, M. L., Hallaert, S. D., Snyder, B. E. R., Devos, J., Plessers, D., Rhoda, H. M., Dusselier, M., Schoonheydt, R. A., Pierloot, K., Solomon, E. I., & Sels, B. F. (2018). Spectroscopic Identification of the  $\alpha$ -Fe/ $\alpha$ -O Active Site in Fe-CHA Zeolite for the Low-Temperature Activation of the Methane C-H Bond. *Journal of the American Chemical Society*, 140(38), 12021–12032. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05877>

- Bols, M. L., Rhoda, H. M., Snyder, B. E. R., Solomon, E. I., Pierloot, K., Schoonheydt, R. A., & Sels, B. F. (2020). Advances in the synthesis, characterisation, and mechanistic understanding of active sites in Fe-zeolites for redox catalysts. *Dalton Transactions*, 49(42), 14749–14757. <https://doi.org/10.1039/D0DT01857K>
- Bols, M. L., Snyder, B. E. R., Rhoda, H. M., Cnudde, P., Fayad, G., Schoonheydt, R. A., Van Speybroeck, V., Solomon, E. I., & Sels, B. F. (2021). Coordination and activation of nitrous oxide by iron zeolites. *Nature Catalysis*, 4(4), 332–340. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00602-4>
- Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A., & Thibault-Starzyk, F. (2015). Probing zeolites by vibrational spectroscopies. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7262–7341. <https://doi.org/10.1039/C5CS00396B>
- Bridier, B., López, N., & Pérez-Ramírez, J. (2010). Interaction of water and ammonium in NaHY zeolite as detected by combined IR and gravimetric analysis. *Dalton Transactions*, 39(36), 8412–8419. <https://doi.org/10.1039/c0dt00010h>
- Çakıcıoğlu-Özkan, F., & Erten-Kaya, Y. (2017). Enhancement of Cerium exchange with Ultrasound. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(sp.is.1), 53–64. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.370769>
- Čejka Jiří, van Bekkum Herman, Corma Avelino, & Schüth Ferdi. (2007). *Introduction to Zeolite Science and Practice* (3rd ed., Vol. 3). Elsevier Science. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/studies-in-surface-science-and-catalysis/vol/137/suppl/C>
- Chen, D., & Sharma |, K. (2011). *Handbook on Applications of Ultrasound* (D. Chen, S. K. Sharma, & A. Mudhoo, Eds.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11012>
- Chen, S., Dong, H., & Yang, J. (2020). Surface Potential/Charge Sensing Techniques and Applications. *Sensors*, 20(6), 1690. <https://doi.org/10.3390/s20061690>
- Chen, Y. H., Huang, S. J., & Wan, B. Z. (2016). Reversal of Zeta Potential of Proton-Type Zeolite  $\gamma$  after Surface Modifications in Sodium Ion Aqueous Solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(7), 1921–1928. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04288>
- Cheng, S., Hummel, M., Dahal, B., Gu, Z., Kharel, P., & Martínez-Monteagudo, S. I. (2020). A two-step process for the synthesis of sweetening syrup from aqueous lactose. *LWT*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108659>
- Cheng, S., Metzger, L. E., & Martínez-Monteagudo, S. I. (2020). One-pot synthesis of sweetening syrup from lactose. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59704-x>
- Chlebda, D., Stachurska, P., Jędrzejczyk, R., Kuterasiński, Ł., Dziejzicka, A., Górecka, S., Chmielarz, L., Łojewska, J., Sitarz, M., & Jodłowski, P. (2018). DeNO<sub>x</sub> Abatement over Sonically Prepared Iron-Substituted Y, USY and MFI Zeolite Catalysts in Lean Exhaust Gas Conditions. *Nanomaterials*, 8(1), 21. <https://doi.org/10.3390/nano8010021>
- Cornu, C., Bonardet, J. L., Casale, S., Davidson, A., Abramson, S., André, G., Porcher, F., Grčić, I., Tomasic, V., Vujevic, D., & Koprivanac, N. (2012). Identification and location of Iron species in Fe/SBA-15 catalysts: Interest for catalytic fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3437–3448. <https://doi.org/10.1021/jp2038625>

- Czjzek, M., Jobic, H., Fitch, A. N., & Vogt, T. (1992). Direct determination of proton positions in D-Y and H-Y zeolite samples by neutron powder diffraction. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(4), 1535–1540. <https://doi.org/10.1021/j100183a009>
- Dallabetta, R. (1976). Infrared examination of the reversible oxidation of ferrous ions in Y zeolite. *Journal of Catalysis*, 41(1), 40–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90198-6)
- Dehghani, M., & Tadjarodi, A. (2020). Formation and characterization of zeolite Y-platinum nanoparticles by rapid method of ultrasonic irradiation and investigation of its electrochemical property. *Journal of Nanostructures*, 10(3), 486–496. <https://doi.org/10.22052/JNS.2020.03.005>
- Dehghani, M., Tadjarodi, A., & Chamani, S. (2019). Synthesis and Characterization of Magnetic Zeolite Y-Palladium-Nickel Ferrite by Ultrasonic Irradiation and Investigating Its Catalytic Activity in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions. *ACS Omega*, 4(6), 10640–10648. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00666>
- Deneyer, A., Ke, Q., Devos, J., & Dusselier, M. (2020). Zeolite Synthesis under Nonconventional Conditions: Reagents, Reactors, and Modi Operandi. In *Chemistry of Materials* (Vol. 32, Issue 12, pp. 4884–4919). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04741>
- Depla, A., Verheyen, E., Veyfeyken, A., Gobechiya, E., Hartmann, T., Schaefer, R., Martens, J. A., & Kirschhock, C. E. A. (2011). Zeolites X and A crystallization compared by simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(30), 13730–13737. <https://doi.org/10.1039/c1cp20157c>
- Dib, E., Rey, J., Vicente, A., Kunjir, S., Awala, H., Komaty, S., Daouli, A., Bučko, T., El Siblani, H., Bedard, R., Bricker, J., Gilson, J.-P., Badawi, M., & Mintova, S. (2022). Access to sodalite cages in ion-exchanged nanosized FAU zeolites probed by hyperpolarized <sup>129</sup>Xe NMR and DFT calculations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 338, 111965. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111965>
- Dong, Z., Chen, W., Xu, K., Liu, Y., Wu, J., & Zhang, F. (2022). Understanding the Structure–Activity Relationships in Catalytic Conversion of Polyolefin Plastics by Zeolite-Based Catalysts: A Critical Review. *ACS Catalysis*, 12(24), 14882–14901. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04915>
- Dubkov, K. A., Ovanesyan, N. S., Shteinman, A. A., Starokon, E. V., & Panov, G. I. (2002). Evolution of Iron States and Formation of  $\alpha$ -Sites upon Activation of FeZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*, 207(2), 341–352. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3552>
- Dyer, A. (2001). Ion exchange capacity. In *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (pp. 67–68). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044450703-7/50112-5>
- Erten-Kaya, Y., & Cakicioglu-Ozkan, F. (2012). Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 701–706. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.10.010>
- Fengtao, F., Zhaochi, F., & Can, L. (2010). UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism and assembly of molecular sieves. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 4794–4801. <https://doi.org/10.1039/c0cs00012d>
- Firuznia, R., Jahanbakhsh, A., Nazifi, S., & Ghasemi, H. (2024). Hydrogen Solubility in Confined Water. *Langmuir*, 40(9), 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03333>

- Flanigen, E. M., Khatami, H., & Szymanski, H. A. (1974). Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks (pp. 201–229). <https://doi.org/10.1021/ba-1971-0101.ch016>
- Fonseca, N., Lemos, F., Laforge, S., Magnoux, P., & Ribeiro, F. R. (2010). Influence of acidity on the H-Y zeolite performance in n-decane catalytic cracking: Evidence of a series/parallel mechanism. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 100(2), 249–263. <https://doi.org/10.1007/s11144-010-0197-8>
- Fron, E. (2021). Zeolites as Scaffolds for Metal Nanoclusters. In *Advances in Geopolymer-Zeolite Composites - Synthesis and Characterization*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96876>
- García-Martínez, J., Johnson, M., Valla, J., Li, K., & Ying, J. Y. (2012). Mesostructured zeolite  $\gamma$  - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catalysis Science and Technology*, 2(5), 987–994. <https://doi.org/10.1039/c2cy00309k>
- Gijzeman, O. L. J., Mens, A. J. M., Van Lenthe, J. H., Mortier, W. J., & Weckhuysen, B. M. (2003). The effect of chemical composition and structure on XPS binding energies in zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 678–684. <https://doi.org/10.1021/jp021948d>
- Gillies, G., Raj, R., Kopinke, F.-D., & Georgi, A. (2017). Suspension stability and mobility of Trap-Ox Fe-zeolites for in-situ nanoremediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 501, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.037>
- Główniak, S., Szczyński, B., Choma, J., & Jaroniec, M. (2023). Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules*, 28(6), 2639. <https://doi.org/10.3390/molecules28062639>
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36(12), 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/sia.1984>
- Guo, D., Shen, B., Qin, Y., Sun, J., Guo, Q., Ren, S., Gao, X., Pang, X., Wang, B., Zhao, H., & Liu, H. (2015). USY zeolites with tunable mesoporosity designed by controlling framework Fe content and their catalytic cracking properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.004>
- Hallaert, S. D., Bols, M. L., Vanelderen, P., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Pierloot, K. (2017). Identification of  $\alpha$ -Fe in High-Silica Zeolites on the Basis of ab Initio Electronic Structure Calculations. *Inorganic Chemistry*, 56(17), 10681–10690. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01653>
- Kleij, A. W. (2018). *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. Edited by Ulf Hanefeld and Leon Lefferts. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(26), 7564–7565. <https://doi.org/10.1002/anie.201804203>
- Harju, M., Kallioinen, H., & Tossavainen, O. (2012). Lactose hydrolysis and other conversions in dairy products: Technological aspects. *International Dairy Journal*, 22(2), 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.09.011>

- Hassan, L. K., Abd-Wahhab, K. G., & El-Aziz, M. A. (2022). Lactose Derivatives: Properties, Preparation and Their Applications in Food and Pharmaceutical Industries. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(6), 339–356. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.103603.4793>
- He, Y., Hoff, T. C., Emdadi, L., Wu, Y., Bouraima, J., & Liu, D. (2014). Catalytic consequences of micropore topology, mesoporosity, and acidity on the hydrolysis of sucrose over zeolite catalysts. *Catalysis Science and Technology*, 4(9), 3064–3073. <https://doi.org/10.1039/c4cy00360h>
- Heidari, S., Haghighi, M., & Shabani, M. (2018). Ultrasound assisted dispersion of  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{-C}_3\text{N}_4$  nanophotocatalyst over various amount of zeolite Y for enhanced solar-light photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.001>
- Hosseini, M., Zanjanchi, M. A., Ghalami-Chooabar, B., & Golmojeh, H. (2015). Ultrasound-assisted dealumination of zeolite Y. *Journal of Chemical Sciences*, 127(1), 25–31. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0745-2>
- Hu, Z.-P., Han, J., Wei, Y., & Liu, Z. (2022). Dynamic Evolution of Zeolite Framework and Metal-Zeolite Interface. *ACS Catalysis*, 12(9), 5060–5076. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01233>
- Imbachi-Gamba, C. F., & Villa, A. L. (2021). Statistical analysis of the influence of synthesis conditions on the properties of hierarchical zeolite Y. *Materials Today Chemistry*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100442>
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of Natural Zeolites* (V. J. Inglezakis & A. A. Zorpas, Eds.). Bentham Science Publishers. <https://doi.org/10.2174/97816080526151120101>
- Ivanov, A. A., Chernyavsky, V. S., Gross, M. J., Kharitonov, A. S., Uriarte, A. K., & Panov, G. I. (2003). Kinetics of benzene to phenol oxidation over Fe-ZSM-5 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 249(2), 327–343. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00224-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00224-2)
- Jodłowski, P. J., Czekaj, I., Stachurska, P., Kuterasiński, Ł., Chmielarz, L., Jędrzejczyk, R. J., Jeleń, P., Sitarz, M., Górecka, S., Mazur, M., & Kurzydym, I. (2021). Experimental and Theoretical Studies of Sonically Prepared Cu–Y, Cu–USY and Cu–ZSM-5 Catalysts for SCR deNO<sub>x</sub>. *Catalysts*, 11(7), 824. <https://doi.org/10.3390/catal11070824>
- Joyner, R., & Stockenhuber, M. (1999). Preparation, Characterization, and Performance of Fe–ZSM-5 Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(29), 5963–5976. <https://doi.org/10.1021/jp990978m>
- Kaiser, S. K., Chen, Z., Faust Akl, D., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J. (2020). Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews*, 120(21), 11703–11809. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00576>
- Kang, J., & Park, E. D. (2020). Selective oxidation of methane over Fe-Zeolites by In situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Catalysts*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/catal10030299>
- Kaviany, M. (2014). *Heat Transfer Physics* (2nd ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107300828>

- Kenvin, J., Mitchell, S., Sterling, M., Warringham, R., Keller, T. C., Crivelli, P., Jagiello, J., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion. *Advanced Functional Materials*, 26(31), 5621–5630. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601748>
- Komorowski, L. (1993). Hardness indices for free and bonded atoms. In *Chemical Hardness* (pp. 45–70). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/BFb0036799>
- Król, M., Koleżyński, A., & Mozgawa, W. (2021). Vibrational spectra of zeolite  $\gamma$  as a function of ion exchange. *Molecules*, 26(2). <https://doi.org/10.3390/molecules26020342>
- Król, M., Mozgawa, W., Jastrzbski, W., & Barczyk, K. (2012). Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.040>
- Kubota, H., Liu, C., Toyao, T., Maeno, Z., Ogura, M., Nakazawa, N., Inagaki, S., Kubota, Y., & Shimizu, K. I. (2020). Formation and Reactions of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  during Transient and Steady-State  $\text{NH}_3$ -SCR of  $\text{NO}_x$  over H-AFX Zeolites: Spectroscopic and Theoretical Studies. *ACS Catalysis*, 10(3), 2334–2344. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05151>
- Kucherov, F. A., Romashov, L. V., Galkin, K. I., & Ananikov, V. P. (2018). Chemical Transformations of Biomass-Derived C6-Furanic Platform Chemicals for Sustainable Energy Research, Materials Science, and Synthetic Building Blocks. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8064–8092. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00971>
- Kuterasiński, Ł., Dymek, K., & Jodłowski, P. J. (2019). Sonically modified zeolites with MFI and USY type structure as catalysts for methane combustion. Preparation and physicochemical characterisation. *Science, Technology and Innovation*, 6(3), 11–18. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.5388>
- Kuterasiński, Ł., Rojek, W., Gackowski, M., Zimowska, M., & Jodłowski, P. J. (2020). Sonically modified hierarchical FAU-type zeolites as active catalysts for the production of furan from furfural. *Ultrasonics Sonochemistry*, 60, 104785. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104785>
- Lee, K., Jing, Y., Wang, Y., & Yan, N. (2022). A unified view on catalytic conversion of biomass and waste plastics. In *Nature Reviews Chemistry* (Vol. 6, Issue 9, pp. 635–652). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00411-8>
- Li, L., Shen, Q., Li, J., Hao, Z., Xu, Z. P., & Lu, G. Q. M. (2008). Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 344(1–2), 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.011>
- Li, W., Chai, Y., Wu, G., & Li, L. (2022). Stable and Uniform Extraframework Cations in Faujasite Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(49), 11419–11429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c02969>
- Li, Y., & Yu, J. (2021). Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host–guest assembly. *Nature Reviews Materials*, 6(12), 1156–1174. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00347-3>
- Lin, H., Zhang, J., Duan, Q., Yang, K., Liao, W., Qi, S., Lü, H., & Zhu, Z. (2022). Dealumination-controlled strategy mediates Ti-Y zeolite with cooperative active sites for selective oxidations. *Catalysis Science and Technology*, 12(15), 4837–4850. <https://doi.org/10.1039/d2cy00808d>

- Liu, C., Li, G., Hensen, E. J. M., & Pidko, E. A. (2015). Nature and Catalytic Role of Extraframework Aluminum in Faujasite Zeolite: A Theoretical Perspective. *ACS Catalysis*, 5(11), 7024–7033. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02268>
- Liu, C., Li, G., Hensen, E. J. M., & Pidko, E. A. (2016). Relationship between acidity and catalytic reactivity of faujasite zeolite: A periodic DFT study. *Journal of Catalysis*, 344, 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.027>
- Liu, C., Malta, G., Kubota, H., Kon, K., Toyao, T., Maeno, Z., & Shimizu, K. I. (2021). In Situ/Operando IR and Theoretical Studies on the Mechanism of NH<sub>3</sub>-SCR of NO/NO<sub>2</sub> over H-CHA Zeolites. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(25), 13889–13899. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03431>
- Liu, Q., & van Bokhoven, J. A. (2024). Water structures on acidic zeolites and their roles in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 53(6), 3065–3095. <https://doi.org/10.1039/D3CS00404J>
- Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39(1–2), 92–96. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/39/1-2/92/539331/The-distribution-of-aluminum-in-the-tetrahedra-of>
- Long, J., Wang, X., Ding, Z., Zhang, Z., Lin, H., Dai, W., & Fu, X. (2009). Binuclear  $\mu$ -hydroxo-bridged iron clusters derived from surface organometallic chemistry of ferrocene in cavities of HY zeolite: Local structure, bound sites, and catalytic reactivity. *Journal of Catalysis*, 264(2), 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.002>
- Louwen, J. N., Simko, S., Stanciakova, K., Buló, R. E., Weckhuysen, B. M., & Vogt, E. T. C. (2020). Role of Rare Earth Ions in the Prevention of Dealumination of Zeolite Y for Fluid Cracking Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(8), 4626–4636. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11956>
- Luo, M. R. (2016). *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4>
- Luo, S., Wang, T., Gulbinski, J., Qi, L., Tompsett, G. A., Timko, M. T., Auerbach, S. M., & Fan, W. (2021). Identifying Order and Disorder in Double Four-Membered Rings via Raman Spectroscopy during Crystallization of LTA Zeolite. *Chemistry of Materials*, 33(17), 6794–6803. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01420>
- Luo, S., Wang, T., Qi, L., Tompsett, G. A., Timko, M. T., Auerbach, S. M., & Fan, W. (2022). Titrating Controlled Defects into Si-LTA Zeolite Crystals Using Multiple Organic Structure-Directing Agents. *Chemistry of Materials*, 34(4), 1789–1799. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04036>
- Lutz, W. (2014). Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–20. <https://doi.org/10.1155/2014/724248>
- Lutz, W., Heidemann, D., Kurzhals, R., & Kryukova, G. (2010). Characterisation of siliceous extra-framework species in day zeolites by <sup>29</sup>Si MAS NMR and IR spectroscopic measurements. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 636(7), 1361–1367. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900546>
- Lutz, W., Rüscher, C. H., & Heidemann, D. (2002). Determination of the framework and non-framework [SiO<sub>2</sub>] and [AlO<sub>2</sub>] species of steamed and leached faujasite type zeolites: calibration of IR, NMR, and XRD data by chemical methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, 55(2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00403-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00403-1)

- Maier, S. M., Jentys, A., Janousch, M., Van Bokhoven, J. A., & Lercher, J. A. (2012). Unique dynamic changes of Fe cationic species under NH<sub>3</sub>-SCR conditions. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5846–5856. <https://doi.org/10.1021/jp300349q>
- Malicki, N., Beccat, P., Bourges, P., Fernandez, C., Quoineaud, A.-A., Simon, L. J., & Thibault-Starzyk, F. (2007). A new model for acid sites in dealuminated Y zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 170, Issue A, pp. 762–770). Elsevier Inc. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80918-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80918-9)
- Mancuso, A., Sacco, O., Sannino, D., Venditto, V., & Vaiano, V. (2020). One-Step Catalytic or Photocatalytic Oxidation of Benzene to Phenol: Possible Alternative Routes for Phenol Synthesis? *Catalysts*, 10(12), 1424. <https://doi.org/10.3390/catal10121424>
- Mancuso, A., Vaiano, V., Antico, P., Sacco, O., & Venditto, V. (2023). Photoreactive polymer composite for selective oxidation of benzene to phenol. *Catalysis Today*, 413–415, 113914. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.09.020>
- Marie, O., Malicki, N., Pommier, C., Massiani, P., Vos, A., Schoonheydt, R., Geerlings, P., Henriques, C., & Thibault-Starzyk, F. (2005). NO<sub>2</sub> disproportionation for the IR characterisation of basic zeolites. *Chemical Communications*, 8, 1049–1051. <https://doi.org/10.1039/b414664f>
- Mason, T. J., & Lorimer, J. P. (2002). Applied Sonochemistry. In *Applied Sonochemistry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/352760054X>
- Mason, T. J., & Vinatoru, M. (2023). Sonochemistry. In *Sonochemistry*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110566178>
- Meirelles, M. R., Malafatti, J. O. D., Escote, M. T., Pinto, A. H., & Paris, E. C. (2023). Magnetic Adsorbent Based on Faujasite Zeolite Decorated with Magnesium Ferrite Nanoparticles for Metal Ion Removal. *Magnetochemistry*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9050136>
- Mekki, A., Mokhtar, A., Hachemaoui, M., Beldjilali, M., Meliani, M., fethia, Zahmani, H. H., Hacini, S., & Boukoussa, B. (2021). Fe and Ni nanoparticles-loaded zeolites as effective catalysts for catalytic reduction of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110597>
- Mintova, S., Ristić, Alenka., Rangus, M., & Novak Tušar, Nataša. (2001). Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50703-7.X5094-7>
- Mondelli, C., Gözaydin, G., Yan, N., & Pérez-Ramírez, J. (2020). Biomass valorization over metal-based solid catalysts from nanoparticles to single atoms. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 49, Issue 12, pp. 3764–3782). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs00130a>
- Montanari, T., Finocchio, E., & Busca, G. (2011). Infrared spectroscopy of heterogeneous catalysts: Acidity and accessibility of acid sites of faujasite-type solid acids. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 937–943. <https://doi.org/10.1021/jp103567g>
- Mori, K., Kagohara, K., & Yamashita, H. (2008). Synthesis of tris(2,2'-bipyridine)iron(II) complexes in zeolite y cages: Influence of exchanged alkali metal cations on physicochemical properties and catalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(7), 2593–2600. <https://doi.org/10.1021/jp709571v>

- Moshoeshoe, M., Silas Nadiye-Tabbiruka, M., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 2017(5), 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
- Moulin, B., Malicki, N., Thibault-Starzyk, F., & Fernandez, C. (2008). Two-Dimensional correlation analysis to study Brønsted acid sites in zeolites. In *Part B: Zeolites and Related Materials: Trends, targets and challenges* (Vol. 174, pp. 811–816). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80012-2)
- Muraoka, K., Sada, Y., Shimojima, A., Chaikittisilp, W., & Okubo, T. (2019). Tracking the rearrangement of atomic configurations during the conversion of FAU zeolite to CHA zeolite. *Chemical Science*, 10(37), 8533–8540. <https://doi.org/10.1039/C9SC02773D>
- Murcia-López, S., Bacariza, M. C., Villa, K., Lopes, J. M., Henriques, C., Morante, J. R., & Andreu, T. (2017). Controlled Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol through Surface Modification of Beta Zeolites. *ACS Catalysis*, 7(4), 2878–2885. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03535>
- Nomura, H., & Koda, S. (2015). Sonochemistry and the Acoustic Bubble. In *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18886-1>
- Oruji, S., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2018). Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time. *Fuel Processing Technology*, 176, 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.035>
- Oruji, S., Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2019). Combination of precipitation and ultrasound irradiation methods for preparation of lanthanum-modified Y zeolite nano-catalysts used in catalytic cracking of bulky hydrocarbons. *Materials Chemistry and Physics*, 230, 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.038>
- Panov, G., Starokon, E., Pirutko, L., Paukshtis, E., & Parmon, V. (2008). New reaction of anion radicals O<sup>-</sup> with water on the surface of FeZSM-5. *Journal of Catalysis*, 254(1), 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.12.001>
- Papa, F., Vasile, A., & Dobrescu, G. (2022). Effect of the Modification of Catalysts on the Catalytic Performance. *Catalysts*, 12(12), 1637. <https://doi.org/10.3390/catal12121637>
- Paris, E. C., Malafatti, J. O. D., Musetti, H. C., Manzoli, A., Zenatti, A., & Escote, M. T. (2020). Faujasite zeolite decorated with cobalt ferrite nanoparticles for improving removal and reuse in Pb<sup>2+</sup> ions adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(7), 1884–1890. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.04.019>
- Perego, C., Bosetti, A., Ricci, M., & Millini, R. (2017). Zeolite Materials for Biomass Conversion to Biofuel. In *Energy and Fuels* (Vol. 31, Issue 8, pp. 7721–7733). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01057>
- Pérez, J., & Manuel Sánchez-Sánchez Editors, P. (2018). *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials* (J. Pérez Pariente & M. Sánchez-Sánchez, Eds.; Vol. 178). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98905-1>

- Pérez-Ramírez, J., Groen, J. C., Brückner, A., Kumar, M. S., Bentrup, U., Debbagh, M. N., & Villaescusa, L. A. (2005). Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: Comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 232(2), 318–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.018>
- Petcu, G., Dobrescu, G., Atkinson, I., Ciobanu, M., Blin, J. L., & Parvulescu, V. (2022). Evolution of Morphology, Fractal Dimensions, and Structure of (Titanium) Aluminosilicate Gel during Synthesis of Zeolites Y and Ti-Y. *Fractal and Fractional*, 6(11). <https://doi.org/10.3390/fractalfract6110663>
- Pinkert, D., & Limberg, C. (2014). Iron silicates, iron-modulated zeolite catalysts, and molecular models thereof. In *Chemistry - A European Journal* (Vol. 20, Issue 30, pp. 9166–9175). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/chem.201402826>
- Piumetti, M. (2022). Molecular dynamics and complexity in catalysis and biocatalysis. In *Molecular Dynamics and Complexity in Catalysis and Biocatalysis*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-88500-7>
- Pollet, B. G., & Ashokkumar, M. (2019). Introduction to Ultrasound, Sonochemistry and Sonoelectrochemistry. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-25862-7>
- Přech, J., Pizarro, P., Serrano, D. P., & Áejka, J. (2018). From 3D to 2D zeolite catalytic materials. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 47, Issue 22, pp. 8263–8306). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8cs00370j>
- Rakmae, S., Keawkumay, C., Osakoo, N., Montalbo, K. D., de Leon, R. L., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., Roessner, F., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2016). Realization of active species in potassium catalysts on zeolite NaY prepared by ultrasound-assisted impregnation with acetate buffer and improved performance in transesterification of palm oil. *Fuel*, 184, 512–517. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.035>
- Ramimoghadam, D., Bagheri, S., & Hamid, S. B. A. (2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (Vol. 368, pp. 207–229). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.015>
- Ramirez-Mendoza, H., Pereira, M. V. L., Van Gerven, T., Lutz, C., & Julian, I. (2021). Ultrasound-assisted preparation of Mo/ZSM-5 zeolite catalyst for non-oxidative methane dehydroaromatization. *Catalysts*, 11(3), 1–17. <https://doi.org/10.3390/catal11030313>
- Ravi, M., Sushkevich, V. L., & van Bokhoven, J. A. (2020). Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. *Nature Materials*, 19(10), 1047–1056. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0751-3>
- Resasco, D. E., Crossley, S. P., Wang, B., & White, J. L. (2021). Interaction of water with zeolites: a review. *Catalysis Reviews*, 63(2), 302–362. <https://doi.org/10.1080/01614940.2021.1948301>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramirez, J. I., Perez-Cabrera, L., Estolano-Cobián, A., Chavez-Mendez, J. R., Huerta-Arcos, L., & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical preparation of Fe-Y zeolite catalyst for the conversion of benzene to phenol. *Applied Catalysis A: General*, 689, 120023. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120023>

- Reyes Villegas, V. A., De León Ramirez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Pérez-Sicairos, S., Chávez-Méndez, J. R., & Petranovskii, V. (2024). Analysis of catalytic sites in FeY zeolite prepared by sono-assisted exchange of iron (II) ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 380. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113306>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramirez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Pérez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Chávez-Méndez, J. R., Huerta-Arcos, L., & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical post-synthesis modification of Y zeolite with iron species. *Materials Chemistry and Physics*, 331, 130199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130199>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramirez, J. I., Perez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., González-Torres, V., & Petranovskii, V. (2024). Catalyst for lactose hydrolysis based on zeolite Y modified with Fe species by ultrasound treatment. *Environmental Advances*, 15, 100475. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100475>
- Rhoda, H. M., Heyer, A. J., Snyder, B. E. R., Plessers, D., Bols, M. L., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2022). Second-Sphere Lattice Effects in Copper and Iron Zeolite Catalysis. *Chemical Reviews*, 122(14), 12207–12243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00915>
- Ribera, A., Arends, I. W. C. E., De Vries, S., Pérez-Ramírez, J., & Sheldon, R. A. (2000). Preparation, characterization, and performance of FeZSM-5 for the selective oxidation of benzene to phenol with N<sub>2</sub>O. *Journal of Catalysis*, 195(2), 287–297. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2994>
- Rivas, F. C., Rodríguez-Iznaga, I., Berlier, G., Ferro, D. T., Concepción-Rosabal, B., & Petranovskii, V. (2019). Fe speciation in Iron modified natural zeolites as sustainable environmental catalysts. *Catalysts*, 9(10), 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal9100866>
- Rocha, J. M., & Guerra, A. (2020). On the valorization of lactose and its derivatives from cheese whey as a dairy industry by-product: an overview. In *European Food Research and Technology* (Vol. 246, Issue 11, pp. 2161–2174). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03580-2>
- Rodkin, M. A., Sobolev, V. I., Dubkov, K. A., Watkins, N. H., & Panov, G. I. (2000). Room-temperature oxidation of hydrocarbons over FeZSM-5 zeolite (pp. 875–880). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)81069-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)81069-1)
- Rodríguez-Iznaga, I., Shelyapina, M. G., & Petranovskii, V. (2022). Ion Exchange in Natural Clinoptilolite: Aspects Related to Its Structure and Applications. *Minerals*, 12(12), 1628. <https://doi.org/10.3390/min12121628>
- Rothenberg, G. (2008). *Catalysis*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527621866>
- Ruppersberg, K., Herzog, S., Kussler, M. W., & Parchmann, I. (2020). How to visualize the different lactose content of dairy products by Fearon's test and Woehlk test in classroom experiments and a new approach to the mechanisms and formulae of the mysterious red dyes. *Chemistry Teacher International*, 2(2). <https://doi.org/10.1515/cti-2019-0008>
- Rüscher, C. H., Buhl, J.-C., & Lutz, W. (2001). 13-P-15-Determination of the Si/Al ratio of faujasite-type zeolites (p. 343). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81794-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81794-8)

- Sadeghi, M., Alemi, M. M., & Zarshenas, P. (2023). Synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles over the MIL-53 (Fe)/NaY Zeolite for the Sonodegradation of Toxic Organic Dyes from Water Solutions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(2), 562–578. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02523-6>
- Sadeghi, M., Farhadi, S., & Zabardasti, A. (2020a). Construction of magnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdS/MoS<sub>2</sub> ternary nanocomposite supported on NaY zeolite and highly efficient sonocatalytic degradation of organic pollutants. *RSC Advances*, 10(72), 44034–44049. <https://doi.org/10.1039/D0RA08831E>
- Sadeghi, M., Farhadi, S., & Zabardasti, A. (2020b). Fabrication of a novel magnetic CdS nanorod/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaX zeolite nanocomposite with enhanced sonocatalytic performance in the degradation of organic dyes. *New Journal of Chemistry*, 44(20), 8386–8401. <https://doi.org/10.1039/D0NJ01393E>
- Sadeghi, M., Farhadi, S., & Zabardasti, A. (2021). A NaX zeolite framework containing magnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdO nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in the decontamination of 2-chloroethyl phenyl sulfide (2-CEPS) as a model of sulfur mustard agent. *New Journal of Chemistry*, 45(45), 21315–21326. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04202E>
- Sánchez-López, P., Kotolevich, Y., Khramov, E., Chowdari, R. K., Estrada, M. A., Berlier, G., Zubavichus, Y., Fuentes, S., Petranovskii, V., & Chávez-Rivas, F. (2020). Properties of iron-modified-by-silver supported on mordenite as catalysts for nox reduction. *Catalysts*, 10(10), 1–17. <https://doi.org/10.3390/catal10101156>
- Sánchez-López, P., Kotolevich, Y., Miridonov, S., Chávez-Rivas, F., Fuentes, S., & Petranovskii, V. (2019). Bimetallic AgFe systems on mordenite: Effect of cation deposition order in the NO reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO. *Catalysts*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/catal9010058>
- Sánchez-Velandia, J. E., Castañeda-Olarte, J. A., Imbachí-Gamba, C. F., Martínez-Ortega, F., & Villa, A. L. (2023). Hydrolysis of Limonene Epoxide over Hierarchical Zeolites. *Catalysis Letters*, 153(1), 150–166. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03963-y>
- Sandoval-Díaz, L. E., Aragon-Quiroz, J. A., Ruíz-Cardona, Y. S., Domínguez-Monterroza, A. R., & Trujillo, C. A. (2017). Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.030>
- Saravanamurugan, S., Tosi, I., Rasmussen, K. H., Jensen, R. E., Taarning, E., Meier, S., & Riisager, A. (2017). Facile and benign conversion of sucrose to fructose using zeolites with balanced Brønsted and Lewis acidity. *Catalysis Science and Technology*, 7(13), 2782–2788. <https://doi.org/10.1039/c7cy00540g>
- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4). <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>
- Senamart, N., Buttha, S., Pantupho, W., Koleva, I. Z., Loiha, S., Aleksandrov, H. A., Wittayakun, J., & Vayssilov, G. N. (2019). Characterization and temperature evolution of iron-containing species in HZSM-5 zeolite prepared from different iron sources. *Journal of Porous Materials*, 26(4), 1227–1240. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00718-w>

- Sezgin, E., Esen Keçeci, M., Akmaz, S., & Koc, S. N. (2019). Heterogeneous Cr-zeolites (USY and Beta) for the conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF). *Cellulose*, 26(17), 9035–9043. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02702-8>
- Sharifi, M., Haghghi, M., & Abdollahifar, M. (2015). Sono-dispersion of bimetallic Ni-Co over zeolite Y used in conversion of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> to high valued syngas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 547–558. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.006>
- Shelyapina, M. G., Gurgul, J., Łątka, K., Sánchez-López, P., Bogdanov, D., Kotolevich, Y., Petranovskii, V., & Fuentes, S. (2020). Mechanism of formation of framework Fe<sup>3+</sup> in bimetallic Ag-Fe mordenites - Effective catalytic centers for deNO<sub>x</sub> reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109841>
- Shelyapina, M. G., Krylova, E. A., Zhukov, Y. M., Zvereva, I. A., Rodriguez-Iznaga, I., Petranovskii, V., & Fuentes-Moyado, S. (2019). Comprehensive analysis of the copper exchange implemented in ammonia and protonated forms of mordenite using microwave and conventional methods. *Molecules*, 24(23). <https://doi.org/10.3390/molecules24234216>
- Shelyapina, M. G., Nefedov, D. Y., Antonenko, A. O., Valkovskiy, G. A., Yocupicio-Gaxiola, R. I., & Petranovskii, V. (2023). Nanoconfined Water in Pillared Zeolites Probed by <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(21), 15898. <https://doi.org/10.3390/ijms242115898>
- Shiery, R. C., & Cantu, D. C. (2023). Cation-Induced Disruption of the Local Structure of Water in Faujasite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(8), 4218–4224. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06545>
- Shirani, M., Semnani, A., Haddadi, H., & Habibollahi, S. (2014). Optimization of simultaneous removal of methylene blue, crystal violet, and fuchsine from aqueous solutions by magnetic NaY zeolite composite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2054-2>
- Silaghi, M. C., Chizallet, C., Sauer, J., & Raybaud, P. (2016). Dealumination mechanisms of zeolites and extra-framework aluminum confinement. *Journal of Catalysis*, 339, 242–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.021>
- Singh, J., & White, R. L. (2020). A variable temperature infrared spectroscopy study of NaY zeolite dehydration. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 231. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118142>
- Snyder, B. E. R., Bols, M. L., Rhoda, H. M., Plessers, D., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2021). Cage effects control the mechanism of methane hydroxylation in zeolites. *Science*, 373(6552), 327–331. <https://doi.org/10.1126/science.abd5803>
- Snyder, B. E. R., Bols, M. L., Rhoda, H. M., Vanelderen, P., Böttger, L. H., Braun, A., Yan, J. J., Hadt, R. G., Babicz, J. T., Hu, M. Y., Zhao, J., Alp, E. E., Hedman, B., Hodgson, K. O., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2018). Mechanism of selective benzene hydroxylation catalyzed by iron-containing zeolites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(48), 12124–12129. <https://doi.org/10.1073/pnas.1813849115>
- Snyder, B. E. R., Bols, M. L., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2018). Iron and Copper Active Sites in Zeolites and Their Correlation to Metalloenzymes. *Chemical Reviews*, 118(5), 2718–2768. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00344>

- Snyder, B. E. R., Böttger, L. H., Bols, M. L., Yan, J. J., Rhoda, H. M., Jacobs, A. B., Hu, M. Y., Zhao, J., Alp, E. E., Hedman, B., Hodgson, K. O., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2018). Structural characterization of a non-heme iron active site in zeolites that hydroxylates methane. *115(18)*, 4565–4570. <https://doi.org/10.2307/26508720>
- Snyder, B. E. R., Vanelderen, P., Bols, M. L., Hallaert, S. D., Böttger, L. H., Ungur, L., Pierloot, K., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2016a). The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites. *Nature*, *536(7616)*, 317–321. <https://doi.org/10.1038/nature19059>
- Snyder, B. E. R., Vanelderen, P., Bols, M. L., Hallaert, S. D., Böttger, L. H., Ungur, L., Pierloot, K., Schoonheydt, R. A., Sels, B. F., & Solomon, E. I. (2016b). The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites. *Nature*, *536(7616)*, 317–321. <https://doi.org/10.1038/nature19059>
- Somma, S., Reverchon, E., & Baldino, L. (2021). Water Purification of Classical and Emerging Organic Pollutants: An Extensive Review. *ChemEngineering*, *5(3)*, 47. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030047>
- Suresh, S., & Sundaramoorthy, S. (2014). *Green Chemical Engineering*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b17929>
- Suzuki, H., Usui, H., Ishizuki, M., & Shige, I. (2003). Rheological characteristics of non-spherical graphite suspensions. *Korea-Australia Rheology Journal*, *15(1)*, 19–25. <https://www.researchgate.net/publication/267687035>
- Tadjarodi, A., Dehghani, M., & Imani, M. (2018). Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles supported on zeolite Y by sonochemical method, powerful and efficient catalyst for Suzuki-Miyaura coupling of aryl halides with phenylboronic acid. *Applied Organometallic Chemistry*, *32(12)*. <https://doi.org/10.1002/aoc.4594>
- Tempelman, C. H. L., Oozeerally, R., & Degirmenci, V. (2021). Heterogeneous catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural. *Catalysts*, *11(7)*. <https://doi.org/10.3390/catal11070861>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87(9–10)*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tito-Ferro, D., Rodríguez-Iznaga, I., Concepción-Rosabal, B., Berlier, G., Chávez-Rivas, F., Penton-Madrigal, A., Castellón-Barraza, F. F., & Petranovskii, V. (2016). Iron exchanged natural mordenite: UV-Vis diffuse reflectance and Mossbauer spectroscopy characterisation. *International Journal of Nanotechnology*, *13(1–3)*, 112–125. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2016.074528>
- Tong, Y., Zhang, Y., Tong, N., Zhang, Z., Wang, Y., Zhang, X., Zhu, S., Li, F., & Wang, X. (2016). HZSM-5 zeolites containing impurity iron species for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. *Catalysis Science and Technology*, *6(20)*, 7579–7585. <https://doi.org/10.1039/c6cy01237j>
- Torrens, F. (2002). Fractal dimension of different structural-type zeolites and of the active sites. *Topics in Catalysis*, *18*, 291–297. <https://doi.org/10.1023/A:1013807209673>

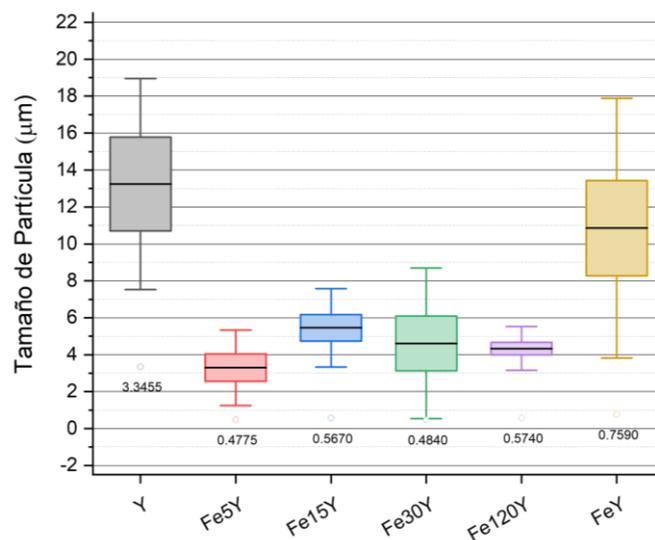
- Ulla, M. (1989). Infrared spectroscopy and redox studies of coexchanged europium and iron in Y-zeolite. *Journal of Catalysis*, 117(1), 237–245. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90233-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90233-9)
- Van Aelst, J., Haouas, M., Gobechiya, E., Houthoofd, K., Philippaerts, A., Sree, S. P., Kirschhock, C. E. A., Jacobs, P., Martens, J. A., Sels, B. F., & Taulelle, F. (2014). Hierarchization of USY zeolite by  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A postsynthetic process investigated by NMR and XRD. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(39), 22573–22582. <https://doi.org/10.1021/jp5058594>
- Van Aelst, J., Verboekend, D., Philippaerts, A., Nuttens, N., Kurttepli, M., Gobechiya, E., Haouas, M., Sree, S. P., Denayer, J. F. M., Martens, J. A., Kirschhock, C. E. A., Taulelle, F., Bals, S., Baron, G. V., Jacobs, P. A., & Sels, B. F. (2015). Catalyst Design by  $\text{NH}_4\text{OH}$  Treatment of USY Zeolite. *Advanced Functional Materials*, 25(46), 7130–7144. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502772>
- van Bokhoven, J. A., & Lamberti, C. (2014). Structure of aluminum, iron, and other heteroatoms in zeolites by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 277–278, 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.05.013>
- Verboekend, D., Nuttens, N., Locus, R., Van Aelst, J., Verolme, P., Groen, J. C., Pérez-Ramírez, J., & Sels, B. F. (2016). Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3331–3352. <https://doi.org/10.1039/C5CS00520E>
- Wach, W., Fornefett, I., Buttersack, C., & Buchholz, K. (2018). Adsorption and HPLC of carbohydrates and related hydroxy compounds on zeolites. *Analytical Methods*, 10(16), 1817–1832. <https://doi.org/10.1039/c7ay02634j>
- Wąclaw, A., Nowińska, K., & Schwieger, W. (2004). Benzene to phenol oxidation over iron exchanged zeolite ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 270(1–2), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.032>
- Wang, T., Luo, S., Tompsett, G. A., Timko, M. T., Fan, W., & Auerbach, S. M. (2019). Critical Role of Tricyclic Bridges including Neighboring Rings for Understanding Raman Spectra of Zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 141(51), 20318–20324. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10346>
- Wang, X., Long, J., Yan, G., Zhang, G., Fu, X., Basset, J. M., & Lefebvre, F. (2008). Construction of highly dispersed mononuclear iron-oxo species in the supercages of Y zeolite by use of surface organometallic chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 108(1–3), 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.047>
- Wang, Y., Wang, J., Wei, J., Wang, C., Wang, H., & Yang, X. (2023). Catalytic Mechanisms and Active Species of Benzene Hydroxylation Reaction System Based on Fe-Based Enzyme-Mimetic Structure. *Catalysis Letters*, 153(11), 3311–3332. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04238-2>
- Wei, L., Yang, H., Ren, P., Yang, Y., Li, Y. W., Li, R., Wen, X. D., & Jiao, H. (2022). Distribution of multiple Al substitution in HY zeolite and Brønsted acid strength - A periodic DFT study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 344. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112184>
- Wu, C., Wang, L., Harbottle, D., Masliyah, J., & Xu, Z. (2015). Studying bubble-particle interactions by zeta potential distribution analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.040>

- Xia, H., Sun, K., Sun, K., Feng, Z., Li, W. X., & Li, C. (2008). Direct Spectroscopic Observation of Fe(III)–Phenolate Complex Formed From the Reaction of Benzene With Peroxide Species on Fe/ZSM-5 At Room Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24), 9001–9005. <https://doi.org/10.1021/jp800455x>
- Xiao, P., Osuga, R., Wang, Y., Kondo, J. N., & Yokoi, T. (2020). Bimetallic Fe-Cu/beta zeolite catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol: effect of the sequence of ion exchange for Fe and Cu cations. *Catalysis Science and Technology*, 10(20), 6977–6986. <https://doi.org/10.1039/d0cy01216e>
- Xiao, P., Wang, Y., Kondo, J. N., & Yokoi, T. (2019). Consequences of Fe speciation in MFI zeolites for hydroxylation of benzene to phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 579, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.025>
- Xie, J., Li, X., Guo, J., Luo, L., Delgado, J. J., Martinsovich, N., & Tang, J. (2023). Highly selective oxidation of benzene to phenol with air at room temperature promoted by water. *Nature Communications*, 14(1), 4431. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40160-w>
- Xu, L., Okrut, A., Rea, T., Chaudhuri, K., Han, J., Kuperman, A., & Katz, A. (2023). Control of Zeta Potential of Hierarchical Mesoporous Zeolite Y via Inorganic Surface Modification without Micropore Blockage and Phase Separation. *Crystal Growth and Design*, 23(8), 5601–5613. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00261>
- Yamaguchi, S., Miyake, Y., Takiguchi, K., Ihara, D., & Yahiro, H. (2018). Oxidation of cyclic hydrocarbons with hydrogen peroxide over iron complexes encapsulated in cation-exchanged zeolite. *Catalysis Today*, 303, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.047>
- Yan, G., Long, J., Wang, X., Li, Z., Wang, X., Xu, Y., & Fu, X. (2007). Insight into Photoactive Sites for the Ethylene Oxidation on Commercial HZSM-5 Zeolites with Iron Impurities by UV Raman, X-ray Absorption Fine Structure, and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), 5195–5202. <https://doi.org/10.1021/jp066314b>
- Yang, X., Liu, Z., Wei, G., Gu, Y., & Shi, H. (2022). A critical assessment of the roles of water molecules and solvated ions in acid-base-catalyzed reactions at solid-water interfaces. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(8), 1964–1990. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64032-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64032-9)
- Yasui, K. (2018). *Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-68237-2>
- YU, J., WANG, J., WANG, Z., ZHOU, M., & WANG, H. (2018). Catalytic performance of silicalite-1 modified HY zeolite in the hydrolysis of cellulose. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 46(12), 1447–1453. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30058-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30058-6)
- Yu, Z., Wu, H., Li, Y., Xu, Y., Li, H., & Yang, S. (2020). Zeolite-related catalysts for biomass-derived sugar valorization. In *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization* (pp. 141–159). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820236-4.00006-4>
- Yue, M., Jiang, X., Zhang, H., Zhang, S., Xue, T., & Li, Y. (2020). Quasi-solid-phase synthesis of Fe-MFI zeolites by using Fe-containing zeolite seed sol for hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109891>

- Zang, J., Yu, H., Liu, G., Hong, M., Liu, J., & Chen, T. (2023). Research Progress on Modifications of Zeolite Y for Improved Catalytic Properties. *Inorganics*, 11(1), 22. <https://doi.org/10.3390/inorganics11010022>
- Zhang, J., Tang, X., Yi, H., Yu, Q., Zhang, Y., Wei, J., & Yuan, Y. (2022). Synthesis, characterization and application of Fe-zeolite: A review. *Applied Catalysis A: General*, 630, 118467. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118467>
- Zhang, L., Qin, Y., Zhang, X., Gao, X., & Song, L. (2019). Further Findings on the Stabilization Mechanism among Modified Y Zeolite with Different Rare Earth Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31), 14016–14025. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03036>
- Zhang, Q., Gao, S., & Yu, J. (2023). Metal Sites in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Catalysis. In *Chemical Reviews* (Vol. 123, Issue 9, pp. 6039–6106). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00315>
- Zhang, R., Zhong, P., Arandiyan, H., Guan, Y., Liu, J., Wang, N., Jiao, Y., & Fan, X. (2020). Using ultrasound to improve the sequential post-synthesis modification method for making mesoporous Y zeolites. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14(2), 275–287. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1905-1>
- Zhidomirov, G. M., Shubin, A. A., Larin, A. V., Malykhin, & Rybakov, A. A. (2012). Practical Aspects of Computational Chemistry I. In J. Leszczynski & M. K. K. Shukla (Eds.), *Practical Aspects of Computational Chemistry I*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0919-5>
- Zhu, Z., Ma, H., Liao, W., Tang, P., Yang, K., Su, T., Ren, W., & Lü, H. (2021). Insight into tri-coordinated aluminum dependent catalytic properties of dealuminated Y zeolites in oxidative desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120022>

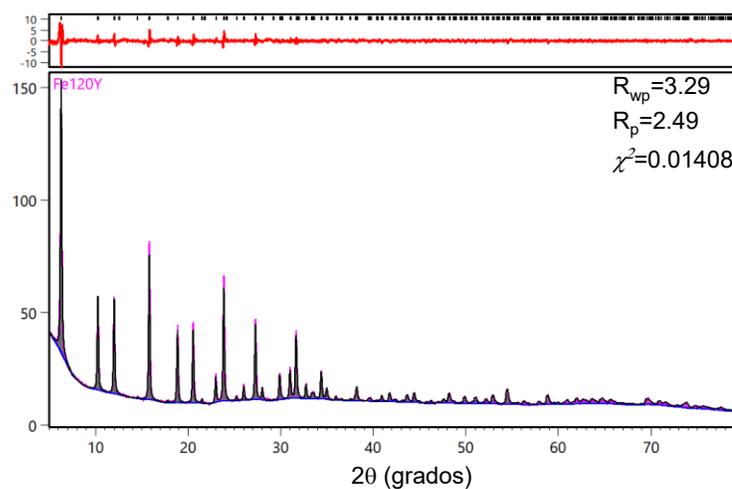
## Anexos

### Anexo A



**Figura 41.** Distribución de tamaño de partícula de zeolita Y intercambiado con  $\text{Fe}^{2+}$  por intercambio iónico a 120 min (FeY) comparado intercambio iónico asistido por ultrasonido a diferentes tiempos 5, 15, 30 y 120 min, Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente.

### Anexo B



**Figura 42.** Refinamiento representativo de la zeolita Y sonicada durante 120 min en condiciones de intercambio iónico en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Anexo C

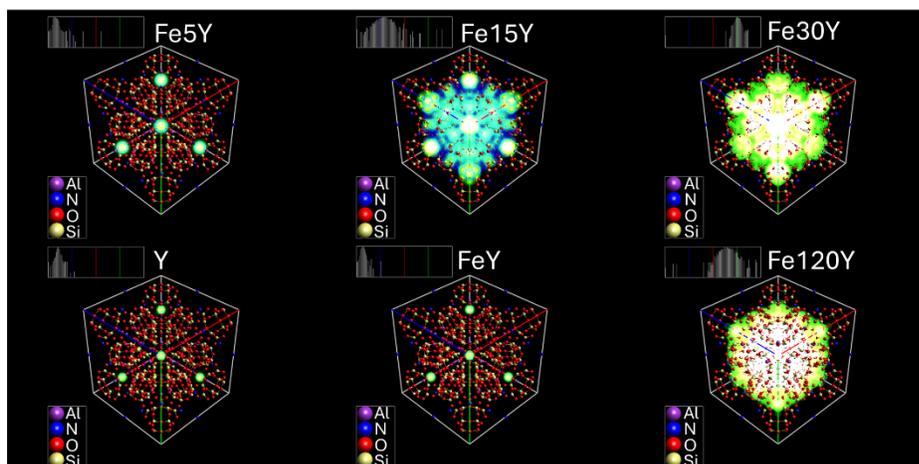
Los parámetros obtenidos de estos cálculos de refinamiento se presentan a continuación (Tabla 22), junto con la densidad electrónica calculada a partir de los diferentes átomos que conforman la estructura zeolítica que se muestra en los mapas de Fourier vistos desde [111] (Anexo D) y [110] (Anexo E).

**Tabla 22.** Parámetros de refinamiento obtenidos del análisis de refinamiento de Rietveld de los datos XRD de la zeolita Y (CBV-500), intercambiada con  $\text{Fe}^{2+}$  por el método convencional (FeY) y sonoadistido durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y, respectivamente).

Muestra	$\chi^2$	Rwp	Rp
Y (CBV-500)	2.24	7.39	5.8
Fe5Y	0.01	5.18	2.54
Fe15Y	0.02	3.86	2.76
Fe30Y	0.01	3.87	2.89
Fe120Y	0.01	3.29	2.49
FeY	1.37	4.42	4.08

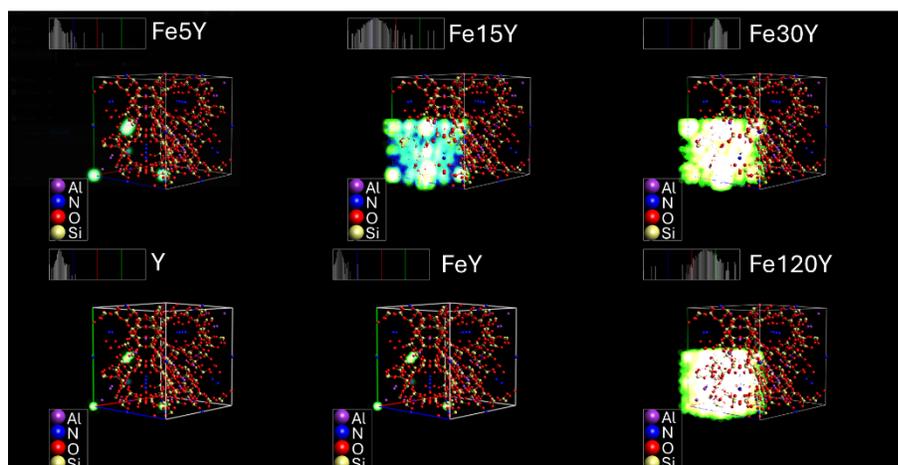
Rp= R-perfil, Rwp=RP-R esperado,  $\chi^2$ =Bondad de ajuste

## Anexo D



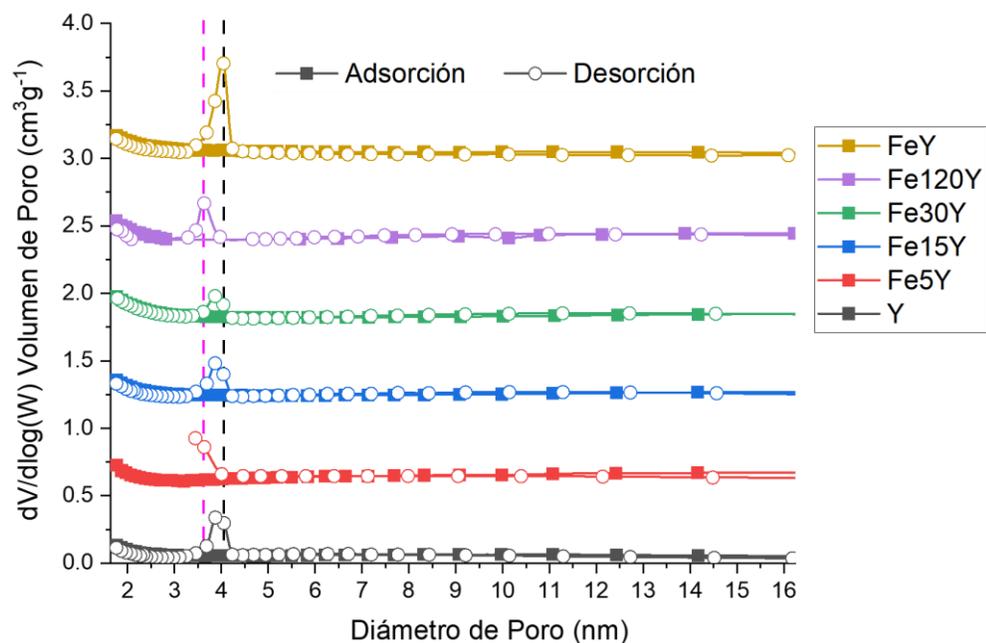
**Figura 43.** Mapas de Fourier mostrando la densidad de electrones de la celda unitaria de FAU vista paralelamente al (111), obtenidos de los datos de refinamiento de la zeolita Y en condiciones de intercambio iónico convencional en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  (FeY) y sonicada durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).

## Anexo E



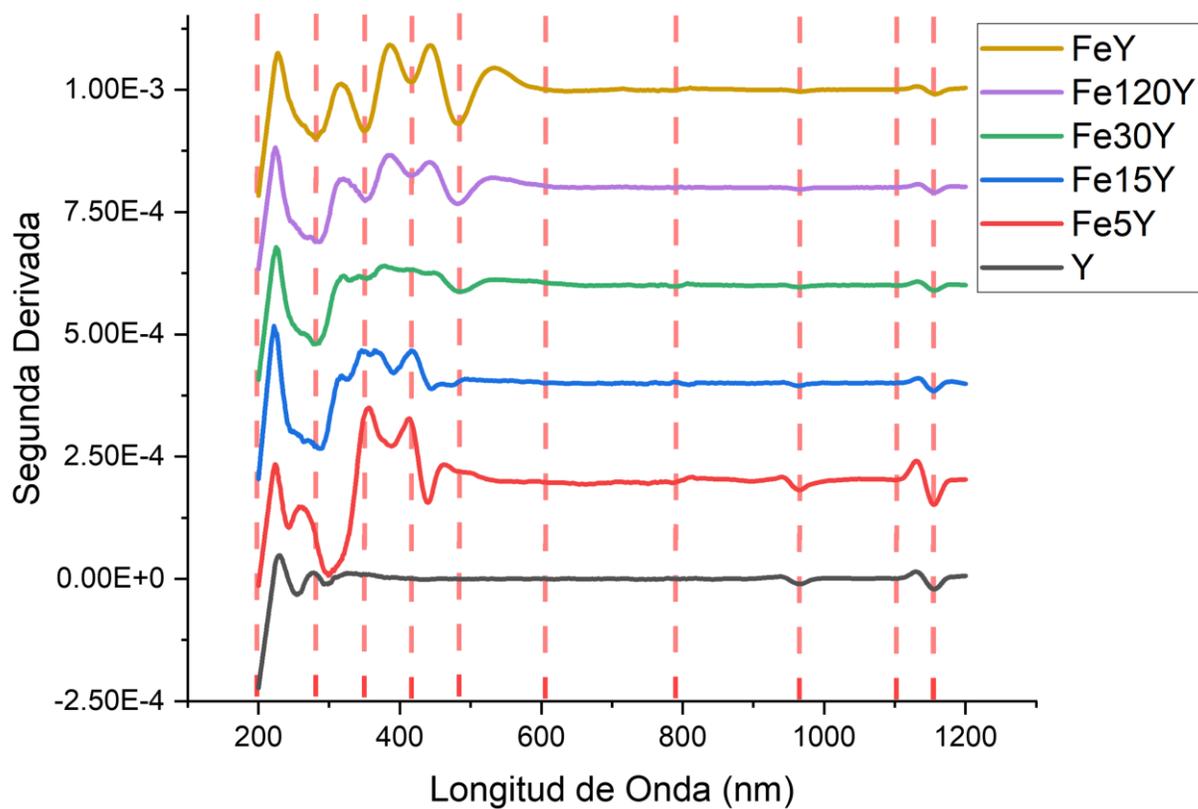
**Figura 44.** Mapas de Fourier mostrando la densidad de electrones de la celda unitaria de FAU vista paralelamente al (110), obtenidos de los datos de refinamiento de la zeolita Y en condiciones de intercambio iónico convencional en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  (FeY) y sonicada durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).

## Anexo F



**Figura 45.** Distribución del diámetro de poro de zeolita Y con intercambio iónico convencional en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  (FeY) y metodología sonoasistida, durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y).

## Anexo G



**Figura 46.** Segunda derivada de los espectros UV-Vis a partir de espectroscopía de reflectancia difusa de zeolita Y sometida a intercambio iónico con  $\text{Fe}^{2+}$  mediante una metodología asistida por sonido, durante 5, 15, 30 y 120 min (Fe5Y, Fe15Y, Fe30Y y Fe120Y) y una agitación convencional (FeY).

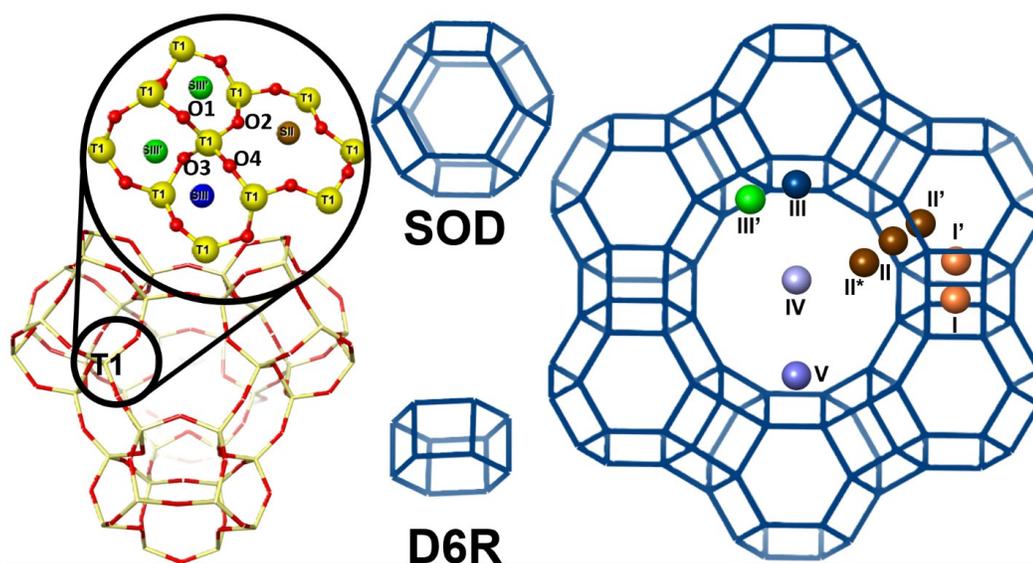
## Anexo H

Tabla 23. Formula química calculada a través de los datos de XRD, EDS e ICP.

		Fórmula química		
	Estructural (XRD)	*	IE	Extra-estructural
Y	FAU-[Si <sub>152.8</sub> Al <sub>39.2</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>33.2</sub>
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>8.8</sub>
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>19.6</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>9.0</sub>
FeY	FAU-[Si <sub>155.1</sub> Al <sub>36.9</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>18.45</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>21.3</sub> (FeOOH) <sub>12.7</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2.3</sub>
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.2</sub> ) <sub>18.45</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4.5</sub>
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.4</sub> ) <sub>18.45</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>6.5</sub>
FeY05	FAU-[Si <sub>153.6</sub> Al <sub>38.4</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>19.3</sub> (FeOOH) <sub>18.1</sub>
		EDS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.6</sub> Fe <sub>0.1</sub>   <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3.7</sub>
		ICP	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>19.3</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5.5</sub>
FeYII5	FAU-[Si <sub>155.1</sub> Al <sub>36.9</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>18.45</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>24.6</sub> (FeOOH) <sub>21.0</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.6</sub>
FeYII/III5	FAU-[Si <sub>155.1</sub> Al <sub>36.9</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.0</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>18.45</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>24.6</sub> (FeOOH) <sub>26.5</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.4</sub>
FeYIII5	FAU-[Si <sub>150.3</sub> Al <sub>41.7</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>20.85</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>16.0</sub> (FeOOH) <sub>29.1</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.6</sub>
		EDS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.4</sub> Fe <sub>0.2</sub>   <sub>20.8</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.5</sub>
		ICP	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.4</sub>   <sub>20.85</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2.9</sub>
FeY09	FAU-[Si <sub>147.3</sub> Al <sub>44.7</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>21.1</sub> (FeOOH) <sub>18.6</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>4.8</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2.6</sub>
		EDS	((NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub>
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.8</sub>
FeYII9	FAU-[Si <sub>152.0</sub> Al <sub>40.0</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.3</sub>   <sub>20</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>27.5</sub> (FeOOH) <sub>19.5</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>7.2</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4.2</sub>
FeYII/III9	FAU-[Si <sub>147.3</sub> Al <sub>44.7</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.5</sub>   <sub>22.33</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>26.79</sub> (FeO) <sub>23.4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>5.4</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1.8</sub>
FeYIII9	FAU-[Si <sub>147.3</sub> Al <sub>44.7</sub> O <sub>384</sub> ]	XPS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.3</sub>   <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>25.6</sub> (FeOOH) <sub>29.1</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>15.9</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5.0</sub>
		EDS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1.1</sub> Fe <sub>0.3</sub>   <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub>
		ICP	((NH <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.6</sub> ) <sub>22.35</sub>	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1.9</sub>

\* Se utilizaron XPS, EDS e ICP-OES para calcular las especies intercambiadas por iones y fuera de la estructura, IE=intercambio iónico

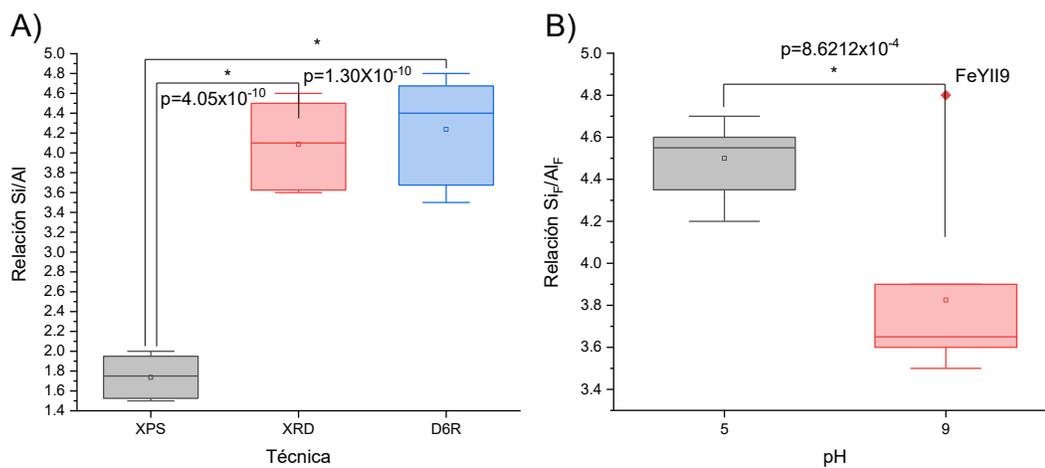
## Anexo I



**Figura 47.** Faujasita con una inequivalencia tetraédrica y cuatro posiciones de oxígeno como resultado de las unidades de construcción compuestas de anillos dobles de 6 miembros (D6R) y jaula de sodalita (SOD) y los sitios catiónicos típicos I (I'), II (II', II\*), III (III'), IV y V.

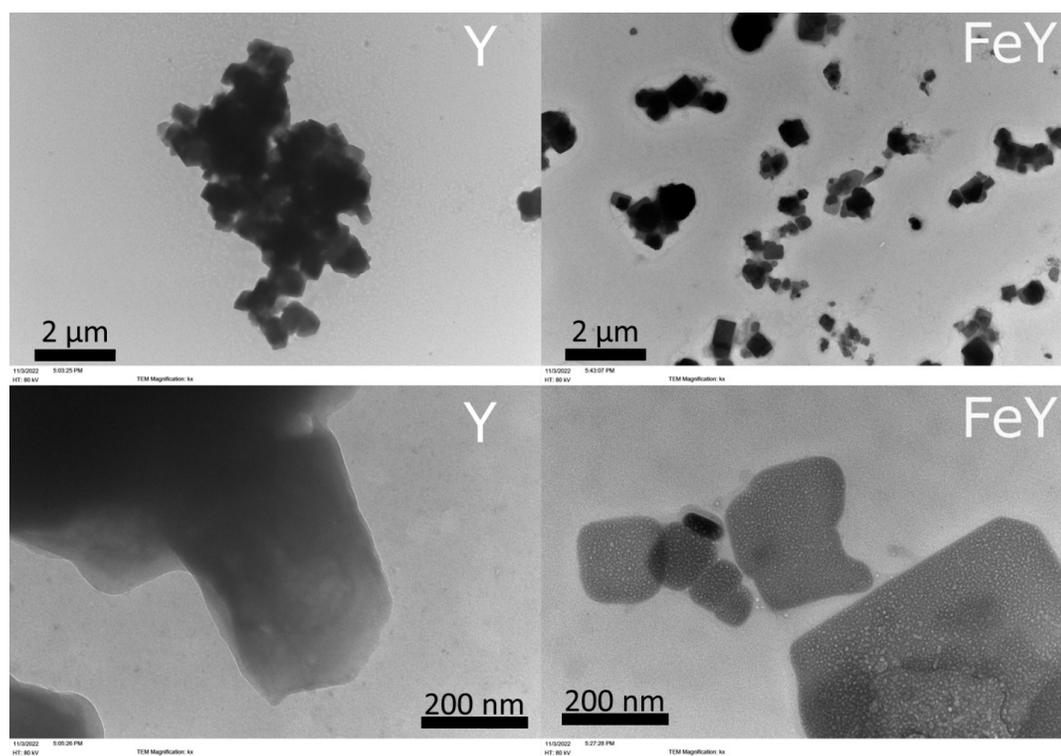


## Anexo K



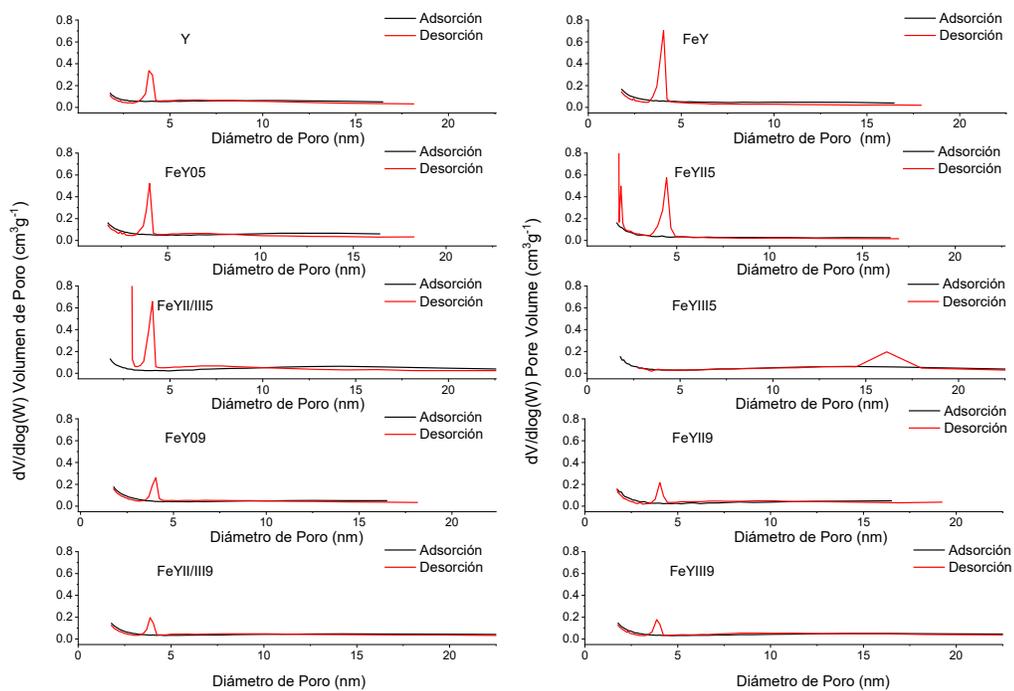
**Figura 49.** Comparación mediante un análisis de varianza (ANOVA) de las relaciones Si/Al en bulto y estructural ( $Si_F/Al_F$ ) medidas por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a partir de las vibraciones D6R de una zeolita Y modificada con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

## Anexo L



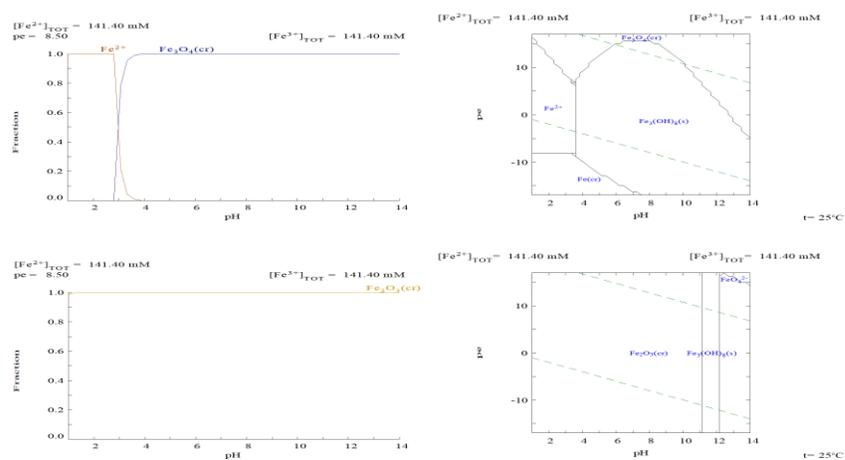
**Figura 50.** Comparación de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la zeolita Y CBV500 modificada por intercambio iónico con FeII (FeY).

## Anexo M



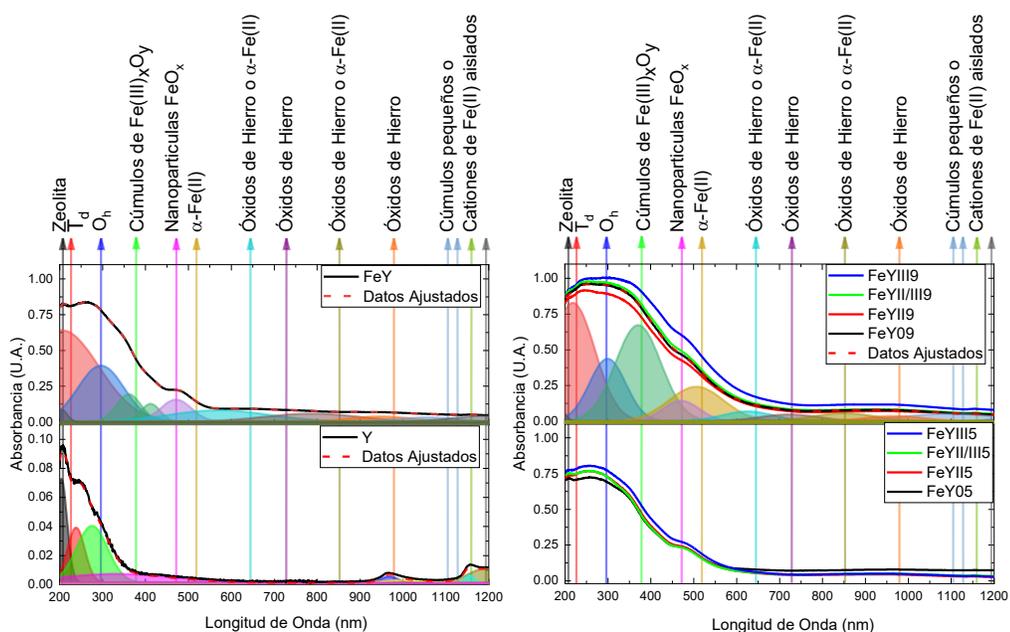
**Figura 51.** Distribución del diámetro de los poros calculada a partir de las ramas de adsorción/desorción calculadas a partir del método BJH de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

## Anexo N



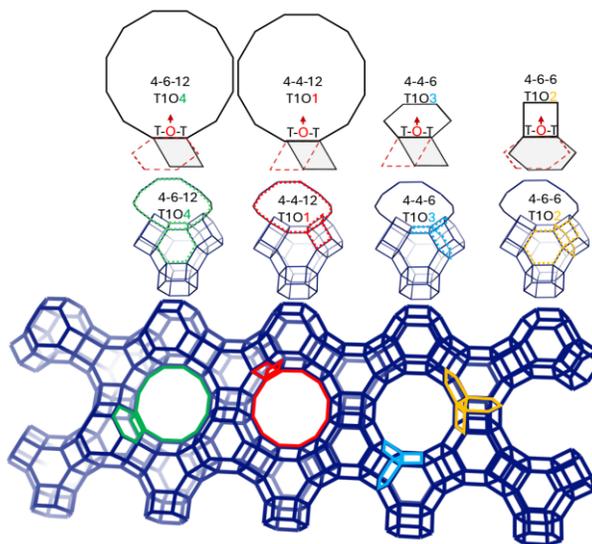
**Figura 52.** Diagramas de Pourbaix para la concentración de iones Fe de las soluciones empleadas para la modificación de la zeolita CBV-500 Y.

## Anexo O



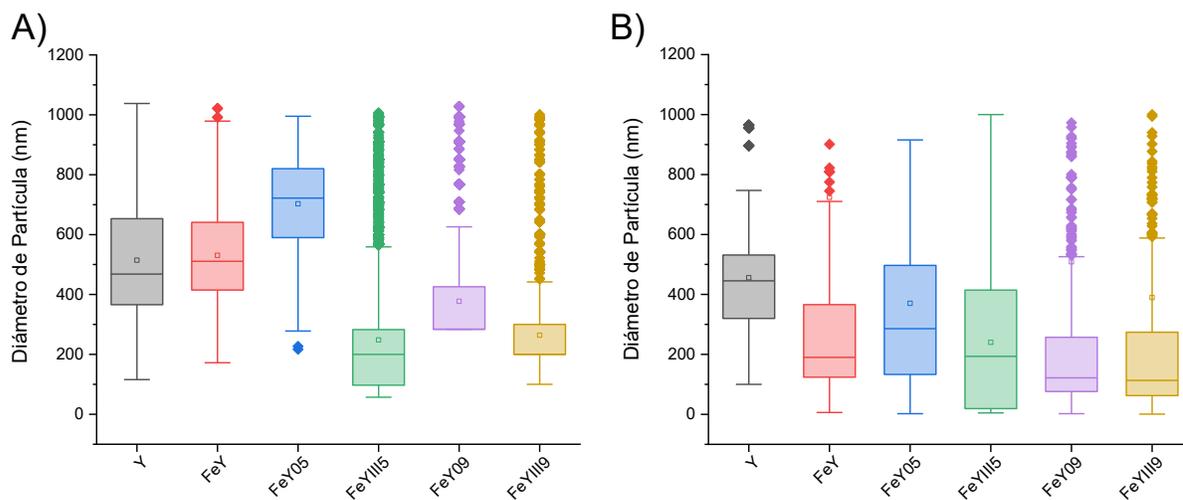
**Figura 53.** Comparación de la deconvolución de los espectros UV-Vis a partir de espectroscopia de reflectancia difusa y especies de Fe detectadas de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

## Anexo P



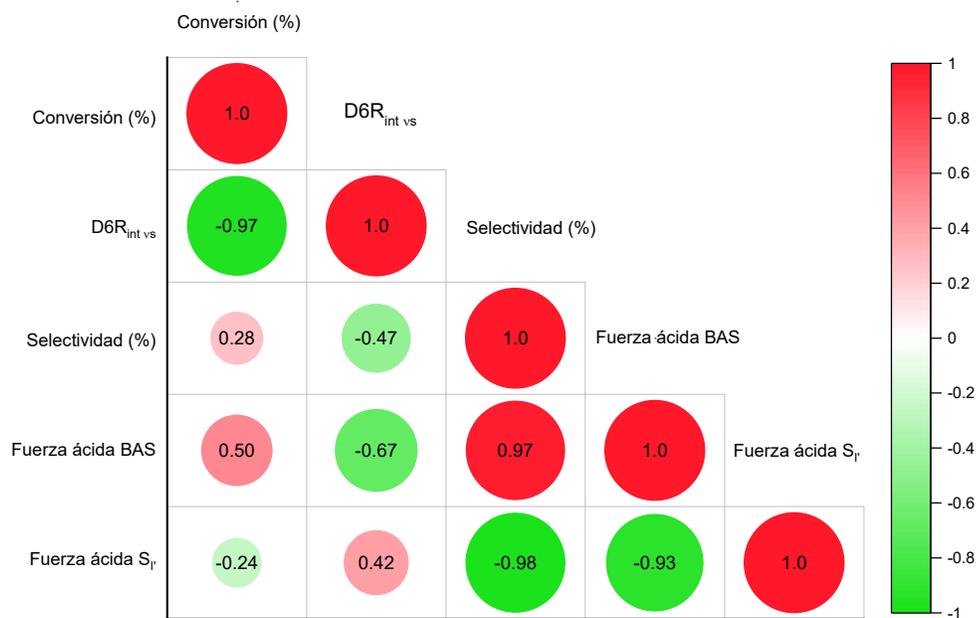
**Figura 54.** Las diferentes vibraciones del puente tricíclico de los tetraedros que comparten esquinas de oxígeno, T-O-T, de tres anillos de zeolita en faujasita.

## Anexo Q



**Figura 55.** Distribución del tamaño de partícula calculada a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y electrónica de transmisión (TEM) B) utilizada para la prueba t de una zeolita Y modificada asistida por sonido con hierro a diferentes números de oxidación (ON) de divalente (II) y trivalente (III) al 0.5 o 1 % a pH 5 o 9.

## Anexo R



**Figura 56.** Gráfico de correlación entre la conversión (%) y la estructura local de los anillos D6R y la selectividad (%) con la fuerza ácida de los sitios BAS y S<sub>I</sub> sin agua.

## Anexo S

**Tabla 24.** Propiedades texturales y su correlación con la conversión y selectividad % para la oxidación parcial de benceno a fenol de una zeolita Y modificada con Fe divalente (II) y trivalente (III) al 1 % a pH 5 por un método sonoadistido.

	$S_a$	$S_{micro}$	$S_{meso}$	$V_p$	$V_{micro}$	$V_{meso}$	$D_p$
<b>Y</b>	842.34	783.17	59.17	0.3206	0.2657	0.0549	1.60
<b>FeY</b>	836.70	762.45	74.24	0.3343	0.2567	0.0776	1.57
<b>FeY0</b>	853.41	766.75	86.66	0.3525	0.2567	0.0958	1.25
<b>FeYII/III</b>	812.38	760.90	51.50	0.3034	0.2600	0.0435	1.29
<b>Conversión*</b>	0.0474	-0.0402	0.0785	0.0779	-0.0188	0.0728	-0.8589
<b>Selectividad*</b>	-0.7981	-0.8354	-0.3385	-0.4680	-0.4340	-0.3380	-0.6310

$S_a$ =área superficial ( $m^2g^{-1}$ ),  $V_p$ =volumen de poro ( $cm^3g^{-1}$ ) y  $D_p$ =diámetro de poro (nm).  $S_a$  fue calculada usando la ecuación de Langmuir,  $V_p$  por NLDFT, valores de microporos ( $S_{micro}$  and  $V_{micro}$ ) por  $t$ -plot y mesoporos,  $S_{meso}$  y  $V_{meso}$  por  $S_a-S_{micro}$  y  $V_p-V_{micro}$ , respectivamente y  $D_p$  por la ecuación  $4AV/A$  usando los datos Langmuir. \*=Correlación de Pearson "R" entre la conversión y selectividad (%) con los parámetros de poro característicos.

## Lista de publicaciones

- Reyes Villegas, V. A., De León Ramírez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Pérez-Sicairos, S., Chávez-Méndez, J. R., & Petranovskii, V. (2024). Analysis of catalytic sites in FeY zeolite prepared by sono-assisted exchange of iron (II) ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 380. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113306>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramírez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Pérez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., Chávez-Méndez, J. R., Huerta-Arcos, L., & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical post-synthesis modification of Y zeolite with iron species. *Materials Chemistry and Physics*, 331, 130199. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130199>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramírez, J. I., Pérez-Sicairos, S., Yocupicio-Gaxiola, R. I., González-Torres, V., & Petranovskii, V. (2024). Catalyst for lactose hydrolysis based on zeolite Y modified with Fe species by ultrasound treatment. *Environmental Advances*, 15, 100475. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100475>
- Reyes Villegas, V. A., De León Ramírez, J. I., Pérez-Cabrera, L., Estolano-Cobián, A., Chavez-Mendez, J. R., Huerta-Arcos, L., & Petranovskii, V. (2025). Sonochemical preparation of Fe-Y zeolite catalyst for the conversion of benzene to phenol. *Applied Catalysis A: General*, 689, 120023. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120023>