SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE HÍBRIDOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES-ZEOLITAS TIPO LTA, SODALITA Y FAUJASITA A PARTIR DE SILICIO Y ALUMINIO POST-CONSUMO.

ANDREA PAOLA APARICIO SÁNCHEZ

Trabajo de investigación para optar el título de

Magister en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE HÍBRIDOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES-ZEOLITAS TIPO LTA, SODALITA Y FAUJASITA A PARTIR DE SILICIO Y ALUMINIO POST-CONSUMO.

ANDREA PAOLA APARICIO SÁNCHEZ

Trabajo de investigación para optar el título de

Magister

DIRECTOR:

JOSE ANTONIO HENAO MARTÍNEZ. Msc, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

A Dios que es mi mayor fortaleza

A mis padres que entregaron toda su confianza y apoyo en mí, A mis abuelos que son mi ejemplo a seguir, A mi esposo que me guía y apoya en cada instante, A mi Isaac que con su mirada todo lo hace posible y A mi familia que siempre está ahí para mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor José Antonio Henao por permitirme pertenecer al grupo de investigación y aumentar mi conocimiento y experiencia para mi desarrollo profesional.

José Hernando Quintana por permitirme continuar con su sueño de investigación, acompañarme en todo el proceso, guiarme y confiar en mis capacidades.

Al laboratorio de Rayos X por la toma de datos de DRX.

A mis amigos por compañía, comprensión, apoyo y sobre todo su amistad que se ha visto reflejada en miles de sonrisas compartidas.

A mis compañeros de laboratorio por hacer de todos los días de trabajo un momento agradable.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN **19**

1. MARCO TEÓRICO **21**

1.1. SILICATOS 21

1.1.1. TECTOSILICATOS. *22*

1.2. ZEOLITAS 24

1.2.1. ESTRUCTURA *25*

1.2.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS *27*

1.3. HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL) 28

1.3.1. ESTRUCTURA *30*

1.3.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS *31*

1.3.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES *32*

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 33

1.4.1. Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRXP) *34*

1.4.2. Microscopía electrónica de Barrido (MEB) *34*

1.4.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) *35*

1.4.3.1. RMN ^{29}Si 35

1.4.3.2. RMN ^{27}Al 36

1.4.4. Termogravimetría (TG) *36*

1.4.5. Isoterma de adsorción de Brunauer, Emmet y Teller (BET) *37*

2. MARCO DE ANTECEDENTES **38**

3. HIPÓTESIS 41

4. OBJETIVOS 41

4.1. OBJETIVO GENERAL 41

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 41

5. METODOLOGÍA 42

5.1. TRATAMIENTO DE LAS MATERIAS PRIMAS 42

5.2.1. Obtención de la solución de aluminio *42*

5.2.2. Obtención del silicato *43*

5.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS 44

5.3.1. Estudio de la variación de la concentración aluminio silicio *45*

5.3.2. Estudio del tiempo de reacción *46*

5.3.3. Sintesis a partir de una mezcla extractora NaOH-NH_4OH *47*

5.4. SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLE LAMINAR DEL TIPO HDL-CO_3 47

5.5. TRATAMIENTOS QUÍMICOS APLICADOS A LOS NÚCLEOS DE LAS ZEOLITAS. 48

5.5.1. Amorfización de las zeolitas *48*

5.5.2. Descarbonatación en medio etanolíco asistida con ultrasonido *49*

5.6. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS HDL-ZEOLITA 49

5.6.1. Síntesis por reconstrucción térmica *49*

5.6.2. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación *50*

5.6.2.1. Síntesis por cooprecipitación con variación en la relación molar del HDL. 50

5.6.2.2. Tratamientos térmicos 51

5.6.2.3. Estudio del tiempo de reacción 51

5.6.3. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación con NH_4OH como agente precipitante. *52*

5.7. ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN CON RMN DE ^{27}AL 53

5.8. ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS 53

5.9. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD ACIDA Y/O BÁSICA DE LOS HÍBRIDOS HDL-ZEOLITAS. 53

5.10. MEDIDAS TEXTURALES DE LOS HÍBRIDOS HDL-ZEOLITAS 53

5.11. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS 54

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN **55**

6.1. TRATAMIENTO DE LAS MATERIAS PRIMAS 55

6.2. PREPARACIÓN DE PRECURSORES 56

6.2.1. Obtención de la solución de aluminio *56*

6.2.2. Obtención del silicato *57*

6.3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS 58

6.3.1. Estudio de la variación de la concentración aluminio silicio *58*

6.3.2. Estudio en la variación en el tiempo de reacción *62*

6.3.3. Sintesis a partir de una mezcla extractora NaOH-NH_4OH *65*

6.4. SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLE LAMINAR DEL TIPO HDL-CO_3 67

6.5. TRATAMIENTOS QUÍMICOS APLICADOS A LOS NÚCLEOS DE LAS ZEOLITAS. 68

6.5.1. Amorfización de las zeolitas *68*

6.5.2. Descarbonatación en medio etanolíco asistida con ultrasonido *71*

6.6. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS HDL-ZEOLITA 74

6.6.1. Síntesis por reconstrucción térmica *74*

6.6.2. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación *76*

6.6.2.1. Síntesis por cooprecipitación con variación en la relación molar del HDL. 80

6.6.2.2. Tratamientos térmicos 82

6.6.2.3. Estudio del tiempo de reacción 88

6.6.3. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación con NH_4OH como agente precipitante. .89

6.7. ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN POR RMN DE ^{27}AL 94

6.8. ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS 97

6.9. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD ACIDA Y/O BÁSICA DE LOS HÍBRIDOS HDL-ZEOLITAS102

6.10. .....MEDIDAS TEXTURALES DE LOS HÍBRIDOS HDL-ZEOLITAS

105

7. CONCLUSIONES **116**

8. RECOMENDACIONES **117**

9. PUBLICACIONES **117**

BIBLIOGRAFÍA **118**

ANEXOS **123**

123

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. A) CONDENSACIÓN DE DOS UNIDADES PRIMARIAS DE CONSTRUCCIÓN, B) REPRESENTACIÓN BIDIMENSIONAL DE UNA UNIDAD SECUNDARIA DE CONSTRUCCIÓN, C) UNIDADES SECUNDARIAS DE CONSTRUCCIÓN DE LAS ZEOLITAS.. 26

FIGURA 2. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS CORRESPONDIENTES A ARMAZONES COMPLEJOS 26

FIGURA 3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESTRUCTURA DE HDL. 30

FIGURA 4. PERFIL DE DRX DE LA SÍLICE LUEGO DE LA PURIFICACIÓN 55

FIGURA 5. CUANTIFICACIÓN DE ALUMINIO DESPUÉS DE LA SOLUBILIZACIÓN DEL PAPEL ALUMINIO 56

FIGURA 6. CURVA DE CALIBRACIÓN CUANTIFICACIÓN DE SILICIO..... 58

FIGURA 7. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ALUMINIO Y SILICIO EN LA ZEOLITA LTA 59

FIGURA 8. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ALUMINIO Y SILICIO EN LA ZEOLITA SODALITA..... 60

FIGURA 9. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ALUMINIO Y SILICIO EN LA ZEOLITA FAUJASITA..... 62

FIGURA 10. ESTUDIO EN LA VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE REACCIÓN ZEOLITA LTA DE LA MUESTRA LTA5-LTA12 63

FIGURA 11. ESTUDIO EN LA VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE REACCIÓN ZEOLITA LTA DE LA MUESTRA LTA12-LTA21. 64

FIGURA 12. ESTUDIO EN LA VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE MADURACIÓN Y REACCIÓN DE LA ZEOLITA FAUJASITA..... 65

FIGURA 13. SÍNTESIS A PARTIR DE NAOH-NH_4OH COMO MEZCLA EXTRACTORA..... 66

FIGURA 14. SÍNTESIS DE HDL A PARTIR DE NAOH Y NH_4OH. 67

FIGURA 15. AMORFIZACIÓN CON CLORURO DE ALUMINIO 0,01M Y 0,05M PARA LA ZEOLITA SODALITA. 69

FIGURA 16. AMORFIZACIÓN CON CLORURO DE ALUMINIO 0,01M Y 0,05M PARA LA ZEOLITA LTA. 70

FIGURA 17. AMORFIZACIÓN CON CLORURO DE ALUMINIO 0,01M Y 0,05M PARA LA ZEOLITA LTA 70

FIGURA 18. AMORFIZACIÓN CON CLORURO DE MAGNESIO 0,01M PARA LAS ZEOLITAS SOD4, LTA4 Y FAU5. 71

FIGURA 19. DESCARBONATACIÓN EN MEDIO ETANOLÍCO DEL SÓLIDO SOD4. 72

FIGURA 20. DESCARBONATACIÓN EN MEDIO ETANOLÍCO DEL SÓLIDO LTA4. 73

FIGURA 21. DESCARBONATACIÓN EN MEDIO ETANOLÍCO DEL SÓLIDO FAU5. 74

FIGURA 22. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR RECONSTRUCCIÓN DEL SÓLIDO SOD4. 75

FIGURA 23. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR RECONSTRUCCIÓN DEL SÓLIDO LTA4. . 75

FIGURA 24. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR RECONSTRUCCIÓN DEL SÓLIDO FAU5. . 76

FIGURA 25. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO SOD4. 77

FIGURA 26. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO LTA4. 77

FIGURA 27. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO FAU5. 78

FIGURA 28. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO IPS1. . 79

FIGURA 29. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO IPF1. . 79

FIGURA 30. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO IPL1. . 80

FIGURA 31. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO SOD3 CON HDL X= 0,20, 0,25 Y 0,33. 81

FIGURA 32. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DEL SÓLIDO SOD4 CON HDL X= 0,20, 0,25 Y 0,33. 82

FIGURA 33. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS POR COOPRECIPITACIÓN DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 600°C. 83

FIGURA 34. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS POR COOPRECIPITACIÓN DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 950°C. 85

FIGURA 35. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN DE LOS SÓLIDOS, IPS1, IPL1E IPF1 CON TIEMPO DE REACCIÓN DE 4H Y 8H. 89

FIGURA 36. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN UTILIZANDO NH_4OH DE LOS SÓLIDOS, IPS1 E IPS12. 90

FIGURA 37. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN UTILIZANDO NH_4OH DE LOS SÓLIDOS, IPF1 E IPF10. 92

FIGURA 38. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN UTILIZANDO NH_4OH DE LOS SÓLIDOS, IPL1 E IPL10. 93

FIGURA 39. RMN DE ^{27}AL A) SOD4 B) L3 94

FIGURA 40. RMN DE ^{27}AL A) IPS1 B) ZLP9 95

FIGURA 41. RMN DE ^{27}AL A) IPL1 B) IPF1. 96

FIGURA 42. IMÁGENES DE SEM DE (A) L3, (B) SOD3, (C) IPS1, (D) IPS6, (E) ZLP1, (F) ZLP4, (G) ZLP9, (H) ZLP23. 98

FIGURA 43. IMÁGENES DE SEM DE (A) L3, (B) LTA4, (C) IPL1, (D) ZLP13, (E) ZLP6. 100

FIGURA 44. IMÁGENES DE SEM DE (A) L3, (B) 4AU5, (C) IPF1, (D) ZLP11, (E) ZLP5. 101

FIGURA 45. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA TITULACIÓN CON HCL DE LA SODALITA. 104

FIGURA 46. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA TITULACIÓN CON NAOH DE LA SODALITA. 105

FIGURA 47. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR L3. 106

FIGURA 48. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA ZEOLITA SODALITA SOD3. 106

FIGURA 49. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA SODALITA AMORFIZADA IPS1. 107

FIGURA 50. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP9. 107

FIGURA 51. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP4.. 108

FIGURA 52. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA ZEOLITA LTA4. 108

FIGURA 53. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA LTA AMORFIZADA IPL1. 109

FIGURA 54. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP13. 109

FIGURA 55. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP5. 110

FIGURA 56. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA ZEOLITA FAUJASITA FAU5. 111

FIGURA 57. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA LA FAUJASITA AMORFIZADA IPF1. 111

FIGURA 58. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP11. 112

FIGURA 59. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN Y T-PLOT DE ÁREA SUPERFICIAL PARA EL HIBRIDO ZLP6. 112

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE TECTOSILICATOS EN CLASES, SUBCLASES Y FAMILIAS 24

TABLA 2. ROTULO DE LA SÍNTESIS POR COOPRECIPITACIÓN A BAJA SATURACIÓN CON NH_4OH 52

TABLA 3. FASES FORMADAS PARA LOS SÓLIDOS C1-C6 LUEGO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 600°C.....83

TABLA 4. FASES FORMADAS PARA LOS SÓLIDOS C7-C12 LUEGO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 950°C.....86

TABLA 5. RELACIÓN MOLAR DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS MEDIDOS POR EDS. 102

TABLA 6. TITULACIÓN CON HCL 0,01M Y NAOH 0,01 M 104

TABLA 7. DATOS DE LAS MEDIDAS TEXTURALES DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS 115

Título: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE HÍBRIDOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES-ZEOLITAS TIPO LTA, SODALITA Y FAUJASITA A PARTIR DE SILICIO Y ALUMINIO POST-CONSUMO

Autora: APARICIO SÁNCHEZ, Andrea Paola**.

Palabras Clave: Zeolita LTA, Faujasita, Sodalita, Hidróxido Doble laminar, Hibrido.

Resumen: El interés por sintetizar materiales híbridos a partir de Hidróxidos Doble Laminares y zeolitas a partir de materiales pos-consumo; como la sílice residuo de cromatografía de columna y papel aluminio comercial reciclado, ha surgido en la búsqueda de nuevos materiales los cuales presenten propiedades potencializadas para su empleo como posibles catalizadores heterogéneos los cuales son de gran interés industrial. En este trabajo se realizó la síntesis de zeolitas variando los parámetros para la obtención de los tres tipos de zeolitas, sodalita, LTA y Faujasita, implementando estas condiciones para su síntesis, también se sintetizaron los Hidróxidos Doble Laminares empleando síntesis por cooprecipitación a baja saturación.

Mediante los métodos de reconstrucción térmica y síntesis directa se sintetizaron los híbridos Hidróxidos Doble Laminares-Zeolitas LTA, Sodalita y Faujasita. Se tomaron muestras representativas obtenidas por los dos métodos las cuales fueron caracterizadas por RMN de ^{27}Al, MEB, DRX y pruebas texturales mediante adsorción/desorción de N_2 para determinación de área superficial y tamaño de poro. De igual manera se valoró el carácter anfótero de los materiales mediante titulaciones globales de los sólidos.

Los análisis realizados arrojaron que los materiales híbridos presentaron potentes sitios ácidos de Lewis, de igual manera presentaron carácter anfótero. Sus propiedades texturales fueron aumentadas presentando mayor tamaño de poro y área superficial luego de la hibridación de los materiales.

*: Trabajo de Investigación

**: Facultad de ciencias. Escuela de química. Director: José Antonio Henao Martínez, Doctor en Química.

Title: SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF HYBRID LAYERED DOUBLE HYDROXIDES -ZEOLITES TYPE LTA, SODALITE AND FAUJASITE FROM SILICON AND ALUMINUM POST-CONSUMER

Author: APARICIO SÁNCHEZ, Andrea Paola**.

Keywords: Zeolite LTA, Faujasite, Sodalite, Layered Double Hydroxide, Hybrid.

Abstract: The interest in synthetic materials from layered double hydroxides and zeolites from post-consumer materials; As the residue of column chromatography and recycled aluminum foil, it has appeared in the search for new materials which have potential properties for their use as possible heterogeneous catalysts of which they are of great industrial interest. In this work the synthesis of zeolites that varied the parameters to obtain the three types of zeolites, sodalite, LTA and Faujasite were implemented, implementing these conditions for their synthesis, also synthesized the Layered Double Laminar (LDH) using synthesis for the low saturation coprecipitation.

Through the methods of thermal reconstruction and direct synthesis, synthesize hybrids layered Double Hydroxides-Zeolite LTA, Sodalite and Faujasite. Representative samples were obtained from the two methods, which were characterized by ^{27}Al NMR, SEM, XRD and textural tests by N_2 adsorption / desorption to determine the surface area and pore size. The amphoteric character of the materials was also evaluated by means of global solid titrations.
The analyzes showed that the materials presented the potential sites of Lewis acidity, similarly they presented the character amphoteric. Their textural properties were increased by presenting larger pore size and surface area after the hybridization of the materials.

*: Graduation project
**: Faculty of Science. School of Chemistry. Director: José Antonio Henao Martínez.

INTRODUCCIÓN

La rápida expansión de las actividades industriales ha requerido el desarrollo de diversas sustancias y materiales que disminuyan la energía de activación de las reacciones químicas minimizando el tiempo de reacción y en algunos casos haciendo posible que estas ocurran. Hasta el día de hoy se han empleado diversos catalizadores como los convencionales utilizados a nivel industrial, los cuales suelen ser ácidos o bases fuertes como el ácido sulfúrico, KOH, NaOH**.** Otros catalizadores empleados no convencionales son láminas de Platino, Nickel-Raney, Oxido de cobalto, Carbón Activo, Sepiolita, Fosfato de aluminio, silica-alumina, Oxido de Calcio, Oxido de Magnesio, Hidróxidos Doble Laminares (HDL), Zeolitas A, X y Y entre otros.

Debido a la desventaja que presentan los catalizadores Homogéneos asociada a la difícil purificación de estos, alta contaminación y aumento en los costos de los productos, se hace atractiva la síntesis de materiales que sirvan como catalizadores heterogéneos, que sean resistentes a altas temperaturas, catalicen la reacción en un tiempo corto, con poco consumo de energía, con una selectividad y un rendimiento aceptables. La revisión de la literatura arroja que de este tipo de catalizadores se destacan especialmente dos, las zeolitas y los HDL; empleándose en diversas reacciones como craqueo de petróleo, octanaje de gasolina, conversión de toluenos, polimerización catalítica y reacciones de condensación aldólica.

En este trabajo se sintetizaron las zeolitas sodalita, faujasita y LTA a partir de sílice post-consumo de columnas cromatografícas y papel aluminio; estudiando sus variables de síntesis, observando la influencia de los tiempos de envejecimiento, reacción, saturación del crudo y variación en las

concentraciones, para la obtención de fases puras de cada tipo de zeolita. De igual manera se sintetizaron hidróxidos doble laminares de diferentes relaciones empleando hidróxido de sodio e hidróxido de amonio como agentes precipitantes.

Mediante síntesis por coprecipitación y síntesis por reconstrucción se sintetizaron los materiales híbridos hidróxido doble laminar- zeolitas a los cuales se les estudiaron sus propiedades morfológicas, estructurales, acido-base y texturales obteniendo materiales con propiedades anfóteras tanto de ácidos como de bases. Estos híbridos presentaron propiedades texturales potencializadas respecto a sus materiales precursores, en la mayoría de sus casos aumentando su tamaño de poro y área superficial, llevando a pensar que estos materiales pueden ser posibles catalizadores con mejores propiedades aportadas por cada material zeolítico e hidróxido doble laminar.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. SILICATOS

La estructura de la sílice tiene como unidad fundamental un tetraedro SiO_4, en donde un átomo de silicio está rodeado de cuatro átomos de oxígeno. Estos átomos se encuentran unidos tanto por enlaces iónicos como covalentes, haciendo que la fuerza de enlace sea grande. La sílice presenta una razón de radios de Si^{4+} a O^{2-} de 0,29 Å indicando que el catión Si^{4+} prefiere una coordinación tetraédrica con cuatro aniones en torno a este catión. Los tetraedros de SiO_4 pueden estar ligados de diferentes formas de modo que compartan sus vértices en varias direcciones para formar diversos silicatos **(Mendoza, Baron Gonzalez, & Parra Vargas, 2007)**.

Los silicatos se pueden clasificar según el número de oxígenos compartidos por el centro catiónico y por el tipo de cadena generada en la polimerización por condensación de cada silicato, teniendo en cuenta estos parámetros, se pueden clasificar en 7 grupos **(Liebau F. , 1986).**

1. Los nesosilicatos $[(SiO_4)^{-4}]$ en donde ningún tetraedro comparte oxígenos con otro, sino que se mantienen juntos por otros cationes.
2. Los sorosilicatos $[(Si_2O_7)^{-6}]$ los cuales se dan por la unión de dos tetraedros compartiendo un oxígeno.
3. Los ciclosilicatos $(Si_3O_9)^{-6}$, $(Si_4O_{12})^{-8}$, $(Si_6O_{18})^{-12}$ formados por anillos de tetraedros.
4. Los inosilicatos simples $(Si_2O_6)^{-4}$ en donde cada tetraedro se une por dos de sus vértices a los tetraedros vecinos.

5. Los inosilicatos dobles $(Si_4O_{11})^{-6}$ en donde las cadenas simples se unen compartiendo un oxígeno de cada 2 tetraedros.
6. Los filosilicatos $(AlSi_3O_{10})^{-5}$ y $(Al_2Si_2\ O_{10})^{6-}$ en donde los tetraedros se enlazan compartiendo tres de sus cuatro oxígenos en un mismo plano.
7. Los tectosilicatos $AlSiO^{-2}$ y $AlSi_3O^{-8}$, en donde los tetraedros comparten cuatro oxígenos con los tetraedros vecinos formando así un armazón tridimensional, estos materiales son los de interés en el presente trabajo.

1.1.1. TECTOSILICATOS.

Los tectosilicatos comprenden algunos de los minerales más importantes de la tierra, comprendiendo tres cuartas partes de la corteza terrestre. Entre los más importantes están los polimorfos de sílice y feldespatos ubicuos, así como feldespatoides, escapolitas, y las zeolitas tecnológicamente importantes **(Stixrude & Bukowinski , 1990)**.

El término tectosilicato es usado para compuestos de sílice y clatratos, se pueden caracterizar por su densidad tetraédrica, d_t, que normalmente se mide en número de tetraedros $[TO_4]$, n_t, por 1000 $Å^3$, la densidad disminuye a medida que la porción del volumen no ocupada por tetraedros, es decir, el volumen de los huecos, aumenta. Dependiendo de la d_t de los tectosilicatos se dividen en dos clases, tectosilicatos densos y porosos **(Liebau, 1983).**

Los tectosilicatos densos tienen marcos de silicato con densidades $d_t \geq 21n_t / 1000Å^3$, sólo tienen pequeños huecos que pueden ser descritos como intersticios estrechos entre átomos vecinos en

lugar de cavidades poliédricas. Estos intersticios son vacíos o contienen cationes monoatómicos y, a veces, el agua u otras pequeñas moléculas neutras (por ejemplo en feldespatos, nefelina, cordierita). Los tectosilicatos porosos tienen densidades tetraédricas $d_t \leq 21 n_t / 1000 Å^3$ con huecos grandes entre el Tetraedro [TO_4]. Estos huecos son generalmente ocupados por moléculas neutras o iones. Independiente de la forma de los huecos tales fases se denominan tectosilicatos porosos.

Estos tectosilicatos porosos se subdividen en dos:

1) Los cóncavos con ventanas pequeñas: los cuales, no permiten que las especies que llenan los huecos (especie huésped) pasen de una ventana a otra, por lo que, la especie huésped se concentran en los poliedros como si estuviera en una jaula, ellos no pueden salir de las jaulas, a menos que se descompongan en fragmentos más pequeños o las jaulas se vean perturbadas. Estos tectosilicatos tienen las características de un clatrato.

2) Los de ventanas interconectadas, en las que las estructuras tetraédricas pueden contener sistemas de cavidades poliédricas interconectadas por "ventanas" lo suficientemente grande para que las especies huésped pasen a través de ellas. Cuanto más amplias son las ventanas, las cavidades interconectadas, pueden parecerse a los canales por los que la especie invitada puede difundirse fácilmente a través del cristal. Esta propiedad es más pronunciada en las zeolitas.

Adicionalmente, los tectosilicatos se clasifican en clases, subclases y familias como se muestra en la **Tabla 1 (Liebau, Gies, Gunawardane, & Marler, 1986).**

Tabla 1.
Clasificación de tectosilicatos en clases, subclases y familias

	Si		Si, Al		Al		Al, P	
Tectosilicatos Densos	**Picnosiles**		**PyknolitesPicnolitos**		**Picnoales**		**Picnoalpos**	
	Cuarzo, cristobalita, coesita		Feldespatos, nefelina				Berlinita	
Tectosilicatos porosos	**Porosiles**		**Porolitps**		**Poroals**		**Poroalpos**	
	Clatrasiles	**zeosiles**	**clatralitos**	**zeolitas**	**Clatrasiles**	**zeoals**	**clathralpos**	**Zeoalpos**
	melanoflogita	silicalitas	sodalitas	thomsonita	Alumino-sodalita		$AlPO_4$-20	$AlPO_4$-5
	Dodecasil 1H	I[25] y II[26]		faujasita				$AlPO_4$-17
	Dodecasil 3C	Silica-ZSM-22		chabacita				
	nonasil, silica-sodalita	Silica-ZSM-48		mordenita				

Fuente (Liebau, Gies, Gunawardane, & Marler, 1986) .Traducida por los autores.

1.2. ZEOLITAS

Son una clase de "materiales microporosos" que se caracterizan por estructuras abiertas con cavidades (forma de canales o jaulas) con diámetros libres menores a 20 Å˚. Los materiales naturales o sintéticos con poros mayores de 20 Å son "materiales mesoporosos" **(Gatta & Lee, 2014)**.

Más de 200 diferentes aluminosilicatos cristalinos o fosfatos se han sintetizado desde la investigación pionera realizada por Richard M. Barrer hace aproximadamente 60 años, y varias estructuras nuevas se añaden cada año. Sobre la base de la conectividad específica de sus bloques tetraédricos de construcción primaria (TO_4) en donde (T = Si, Al, B, Be, Co, Ga; Ge, Fe, P, Zn), las zeolitas forman enrejados extendidos tridimensionales que están perforados por los canales o cavidades de diferentes tamaños y formas microporosas.

Los tamaños de poro de las zeolitas varían entre 0,3 y aproximadamente 1,0 nm en el grupo de aluminosilicatos y se extienden a aproximadamente 1,4 nm en los respectivos fosfatos. Cada tipo de zeolita tiene una topología única y se clasifica por un código de tres letras **(Moller & Thomas , 2013).**

1.2.1. ESTRUCTURA

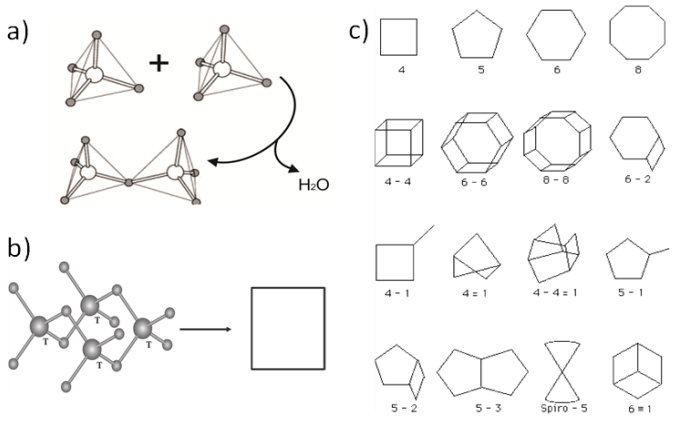
La fórmula estructural de las zeolitas se basa en la celda unidad cristalográfica representada como:

$$M^{n+}{}_{\frac{x}{n}}.\,[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].\,wH_2O$$

Donde M es el catión de compensación de la estructura formada por el aluminosilicato, n es la valencia del catión, w son moléculas de agua absorbidas por celda unidad, x las moles de aluminio estructural y, y las moles de silicio estructural **(Pellejero Alcazar, 2012).**

Las estructuras zeolíticas se construyen por medio de condensaciones entre las unidades de construcción, ensamblando la unidad de construcción primaria **(PBU)**, el tetraedro (TO_4), como se observa en la **Figura 1a** con un patrón periódico para formar unidades más complejas las cuales se denominan estructuras secundarias **(SBU) (Figura 1b y 1c)**, donde cada vértice constituye un tetraedro.

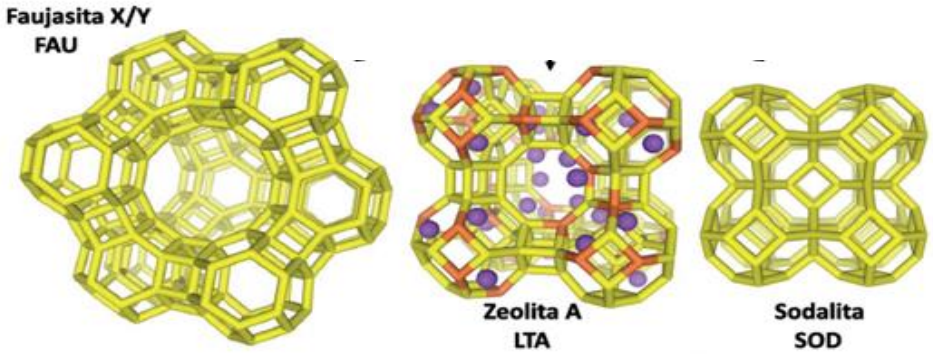
Figura 1. a) condensación de dos unidades primarias de construcción, b) representación bidimensional de una unidad secundaria de construcción, c) unidades secundarias de construcción de las zeolitas



.Fuente (Braga & Morgon, 2007).

Las estructuras secundarias se condensan para formar estructuras terciarias **(TBU)** como es el caso de la Sodalita, las cuales al unirse entre ellas y variar la relación Si/Al, dan lugar a armazones más complejos como los que se describen en la **Figura 2**. En el proceso de formación van apareciendo canales o cavidades de distinto tamaño (PBU) o unidades periódicas, donde se alojan moléculas de agua. Los canales están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes **(Gomez Martin, 2001).**

Figura 2. Estructuras Zeolíticas correspondientes a armazones complejos



1.2.2. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

La catálisis homogénea y heterogénea en las que se emplean zeolitas presenta un sin número de aplicaciones en nuestro mundo y en la industria química. Entre todos los sólidos ácidos y anfóteros, las zeolitas son los más ampliamente caracterizados y se utiliza como catalizadores selectivos para petróleo, petroquímica y química fina, también se han revisado y discutido el papel que desempeñan las zeolitas como catalizadores ácidos se deriva de una combinación de propiedades: su papel como adsorbentes en gran medida estudiados por Barrer, sus propiedades de tamiz molecular inicialmente descubierto por Weisz y sus propiedades de intercambio iónico ampliamente usada. En particular, el intercambio iónico permite la generación de la zeolita con sitios ácidos de Brønsted y de Lewis **(Derouane, et al., 2013) .**

La acidez de Bronsted puede ser introducido por una variedad de maneras como:

(1) Intercambio directo de protones con los cationes de metales de compensación de carga.

(2) Intercambio de amonio de los mismos cationes metálicos compensadores, seguido por calcinación para descomponer el catión de amonio dejando un protón en la superficie

(3) Intercambio con cationes polivalentes que pueden generar protones a través de la hidrólisis parcial de las moléculas de agua.

(4) Intercambio de cationes metálicos que puede ser reducido por el hidrógeno a un menor estado de valencia, de nuevo la generación de protones en la superficie **(Aramburo, et al., 2011)**.

(5) El puente formado por el grupo OH de unión de Si a Al, tetraédricamente coordinados, en los marcos de zeolita es sin duda el sitio de Brønsted más estudiado en ácidos sólidos y su propiedades ácidas se han demostrado que dependen de la estructura de la zeolita, el contenido de

aluminio, distribución, y el medio definido por los canales de zeolita y / o la geometría de jaulas. De hecho, los efectos de confinamiento en la zeolita son de suma importancia en la definición de la acidez dentro de los poros de la zeolita.

Además de los sitios ácidos de Bronsted, las zeolitas también pueden poseer sitios ácidos de Lewis; estos sitios pueden ser generados por la deshidratación de las estructuras de zeolita en altas temperatura, lo que conduce a deshidroxilación de los sitios de Brønsted.

Otros tipos de sitios de Lewis han sido obtenidos por cocción al vapor suave que desaloja Al de posiciones de la estructura regulares. De hecho, al vapor suave a una zeolita por lo general reduce el número total de sitios de ácidos de Bronsted, mientras aumenta la creación de sitios ácidos de Lewis, pero los sitios de Brønsted restantes son generalmente más ácidos, posiblemente debido a la interacción de Al extra red con los grupos hidroxilo (OH) de sitios Si (OH) Al Brønsted normales.

Es importante resaltar que la acidez superficial de los sólidos deriva en una amplia variedad de aplicaciones, que van desde adsorción, desarrollo sensorial, o incluso la liberación controlada de fármacos **(Derouane, et al., 2013)**

1.3. HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)

Los HDLs son conocidos como arcillas aniónicas o tipo hidrotalcita ($Mg_6\,Al_2\,(OH)_{16}\,CO_3.\,4H_2O$) (HT), siendo una clase de compuestos laminares que consisten en capas tipo Brucita ($Mg\,(OH)_2$) **(Zhang, 2008)**. Una fracción de los cationes divalentes que se encuentran coordinados octaédricamente por grupos hidroxilo se sustituye isomorficamente por cationes trivalentes dando hojas cargadas positivamente. La red con carga positiva es compensada por aniones en la región

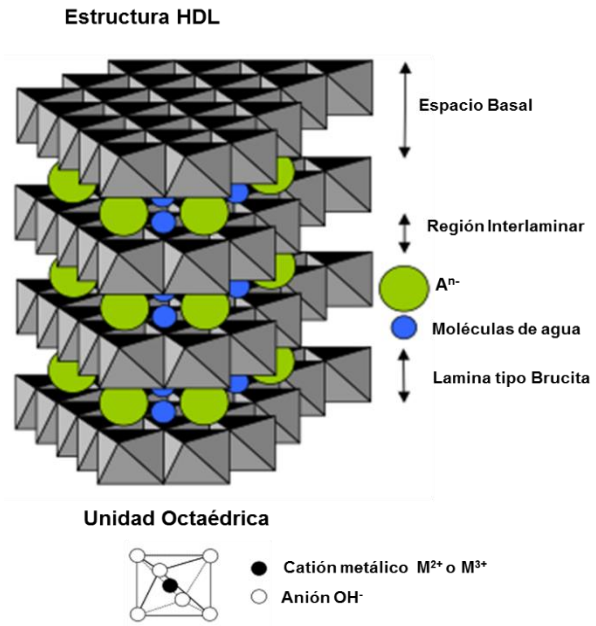
de capa intermedia entre las hojas similares a brucita. Algunas moléculas de agua mediante enlace de hidrogeno pueden ocupar el espacio libre de la región de capa intermedia **(Liu, et al., 2006).**

Los HDLs basados en Brucita [Mg $(OH)_2$] se cristalizan, ya sea con la simetría romboédrica o hexagonal y exhiben un amplio polimorfismo. Entre los HDL a base de brucita, las simetrías de los posibles politipos están restringidas por el requisito de mantener un empaquetamiento compacto de los átomos. Existe politipismo entre los cristales cúbicos y hexagonales tales como SiC y CdI_2. Por otro lado los HDL formados en base [Al $(OH)_3$], comprenden otra clase de materiales en capas con aplicaciones potenciales en catálisis, intercambio iónico preferencial, reacciones de intercalación. El [$Al(OH)_3$] cristaliza en cuatro modificaciones polimórficas conocidas como gibbsita, bayerita, nordstrandita, y doyleita. La bayerita es la más estudiada de las cuatro y está estructuralmente relacionada con la brucita, con tres iones Mg^{2+} sustituido por dos iones Al^{3+}. Esto resulta en una capa de composición [Al_2 $(OH)_6$]. Las vacantes de cationes están clasificadas, lo que resulta en una celda unidad mayor [(*a*) 5.047 Å, *c*) 4,73 Å] en comparación con [Mg $(OH)_2$] [(*a*) 3,15 Å, *c*) 4,77 Å] La secuencia de apilamiento de las capas-hidróxido del metal en estos hidróxidos es AC AC. Por el contrario, la gibbsita tiene la secuencia de apilamiento de AC CA AC y es un politipo de dos capas de [Al $(OH)_3$] [(a) 8.676 Å, *b)* 5.070 Å, *c*) 9.721 Å, β= 94.58°] **(Britto, Thomas, & Kamath, 2008)**.

1.3.1. ESTRUCTURA

La estructura de los HDLs es una estructura octaédrica la cual se muestra en la **Figura 3.** El espaciado basal (c´) es el espesor total de la hoja similar a brucita y la región de capa intermedia. Las unidades octaédricas de M^{2+} o M^{3+} (seis veces coordinados para OH^-) comparten bordes para formar láminas infinitas. Estas hojas se apilan una encima de la otra y se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno **(Goh, Lima, & Dongb, 2008)**.

Figura 3. Representación Esquemática de la estructura de HDL. Fuente (Goh, Lima, & Dongb, 2008)modificada por el autor.



La fórmula general del HDL es representada por $[M^{2+}_{1-x}\ M^{3+}_{x}\ (OH)_2].(Y)_{x/n}$, donde "$M^{2+}$ y M^{3+}" representa el catión divalente y trivalente, respectivamente; "Y" es el anión interlaminar, "n" es la carga del anión interlaminar, "x" es la relación entre el catión "M^{2+}" y "M^{3+}" que se define como

"x= M^{3+}/ M^{2+}+ M^{3+}". El valor de x puede ir en el rango desde 0,17 a 0,33, ya que por debajo de 0,17 precipita Mg $(OH)_2$ y por encima de 0,33 precipita Al $(OH)_3$.

Los cationes divalentes M^{2+} pueden ser Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} y los cationes trivalentes M^{3+} pueden ser Al^{3+}, Fe^{3+}, or Cr^{3+}; igualmente se encuentra un sin número de aniones que pueden ser empleados como compensadores de carga en el espacio interlaminar como CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_{3-}, Cl^-, OH, heteropolianiones y algunos complejos metálicos, principios activos, entre otros **(Reddy, Xu, Lu, & da Costa, 2006)**.

1.3.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Un HDL se puede transferir fácilmente al correspondiente óxido mixto por calentamiento a una temperatura determinada, que generalmente implica la deshidratación, deshidroxilación, la descomposición de aniones, cuando se trata de carbonato, nitrato o un anión orgánico y la segregación de óxidos en serie o en el estilo de superposición:

1) Deshidratación:

$$[M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}x(OH)_2]^{x+}(Y^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O \longrightarrow [M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}x(OH)_2]^{x+}(Y^{n-})_{x/n}$$

2) Deshidroxilación:

$$[M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}x(OH)_2]^{x+}(Y^{n-})_{x/n} \longrightarrow [M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}xO]^{x+}(Y^{n-})_{x/n}$$

3) Descomposición del anión:

$$[M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}xO]^{x+}(Y^{n-})_{x/n} \longrightarrow M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}xO_{1+x/2}(BO_z)$$

4) Formación del Óxido:

$$M^{2+}_{1-x}\, M^{3+}xO_{1+x/2}(BO_z) \longrightarrow M^{2+}O + M^{2+}M^{3+}{}_2O_4{+}(BO_z)$$

Inicialmente se somete a deshidratación (100-250°C), a continuación, deshidroxilación (350-450 ° C), seguido de descarbonatación (420-470 ° C) principalmente para hidrotalcita, dando lugar a la sal del metal (~ 450 ° C) y los óxidos mixtos (sal del metal + espinela) (700°C). Los productos obtenidos a temperaturas de 600°C, antes de la formación de las espinelas, pueden recuperar fácilmente la estructura en capas para convertirse en un compuesto HDL, tras la exposición con solución acuosa, este efecto es conocido como efecto memoria. **(Ping Xu, Zhang , & Adebajo , 2011).**

1.3.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES

En la definición o la adaptación de las propiedades catalíticas y de adsorción, la cristalinidad y las características texturales son de particular importancia. Por ejemplo, la forma y el tamaño de los poros, asociada con la uniformidad de la estructura porosa, puede promover la selectividad de forma; un área superficial mayor facilitará interacciones huésped-anfitrión; incluso procesos de transferencia de masa depende del tipo de porosidad **(Carja, Nakamura, Aida, & Niiyama, 2001)**.

Los hidróxidos dobles laminares son los precursores más prometedores de catalizadores multicomponentes para muchas reacciones catalíticas de interés industrial, precursores catalíticos, adsorbentes e intercambiadores iónicos **(Williams & O'Hare, 2006).**

La estructura Hidrotalcita fue un precursor óptimo para los catalizadores de hidrogenación. Dando lugar a tratamientos de calcinación térmica de materiales que resultan en la formación de óxidos metálicos mixtos, no estequiométricos con propiedades características, que son explotadas como catalizadores activos para muchas transformaciones catalíticas importantes. En la literatura, las diversas formas de materiales-Hidrotalcitas, sintetizadas, calcinadas, rehidratada, funcionalizadas y en forma de soporte se han explorado para diversas aplicaciones catalíticas tales como reformado con vapor de metanol, síntesis de alcohol superior, transformaciones orgánicas catalizadas por bases, oxidación selectiva, descomposición de N_2O/NO, hidrogenación, alquilación de fenol con alcoholes y la isomerización de compuestos alílicos. La propiedad básica de estos materiales se preveía inicialmente para la polimerización catalítica y reacciones de condensación aldólica **(Prinetto, Ghiotti, Durand, & Tichit, 2000).**

El intercambio de aniones es una propiedad de estos materiales, uno de los primeros trabajos fue la intercalación de polioxometalatos como columnas de aniones, empleadas para reacciones de oxidación catalítica selectiva. Durante la última década, un fuerte impulso se da para el uso de estos materiales (y sus formas modificadas) para la síntesis de sustancias químicas finas, la exploración de las propiedades básicas y reacciones redox **(Kannan, 2006).**

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.4.1. Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRXP)

Es una herramienta muy útil para analizar la estructura cristalina, parámetros de red, morfología cristalina y tamaño de cristal tanto de las zeolitas como de LDHs. Esta aplicación se basa en el hecho de que un perfil de difracción de rayos X es único para cada organización estructural de sustancias cristalinas. Por lo tanto si se encuentra un patrón de difracción de rayos X de una muestra desconocida para que coincida con el patrón de una auténtica, la identidad de la estructura química se puede presumir **(Brister, 2004).**

Especialmente en el caso de los HDL, la DRXP permite identificar las señales producidas por los planos (001) y (110), y analizar los corrimientos en los planos (001), para este tipo de estructura se evidencia que las difracciones más intensas se encuentran a ángulos 2θ bajos y las menos intensas generalmente se encuentran a ángulos más elevados; las primeras corresponden a reflexiones de la familia de planos $(00l)$, cuya distancia es $d_{00l} = c'$, lo que indica que el parámetro de celda c se obtiene como múltiplo de c', según la relación $c = 3c'$, Esto ocurre cuando la símetria es romboédrica (3R), en el caso donde la simetría es hexagonal (2H), $c = 2c'$.

1.4.2. Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Esta es una técnica cualitativa sustancial, la cual en comparación con las técnicas cuantitativas tiene la ventaja de dar una visión directa del sólido en estudio.

Se utiliza con frecuencia para estudiar catalizadores, particularmente para obtener datos sobre la forma, el tamaño, el hábito cristalino, la homogeneidad, la presencia de los compuestos amorfos y cristalinos y su distribución, la superficie relativa de las diferentes caras cristalinas, además de permitir analizar la distribución de grano y su composición **(Leofanti, et al., 1997).**

1.4.3. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para la identificación en el estado sólido la RMN juega un papel muy especial, ya que proporciona información directa sobre el entorno local de los átomos, algunos de ellos participan directamente en los sitios activos catalíticos. Las zeolitas han sido ampliamente estudiados por una serie de técnicas de RMN mediante la observación de una variedad de núcleos magnéticamente activos para investigar la estructura de marco y especies extra-red, los sitios ácidos, el proceso de cristalización, las propiedades ácido-base que utilizan moléculas de sonda, los sitios catalíticamente activos y mecanismos de reacción usando técnicas in situ, interacciones anfitriones - huéspedes, la dinámica de las moléculas adsorbidas, o ubicación de cationes de compensación en los canales de las zeolitas.

1.4.3.1. RMN ^{29}Si

La espectroscopia de RMN de ^{29}Si es un potente complemento para la elucidación de la estructura cristalina determinada por el análisis de los datos de DRX. Los núcleos de ^{29}Si se pueden prever como una sonda de RMN de los arreglos locales que explotan un gran conjunto de interacciones

espín nuclear, contenidas en el espectro experimental, como el desplazamiento químico isotrópico, la anisotropía de desplazamiento químico, ^{29}Si-^{29}Si y ^{29}Si-^{27}Al acoplamiento dipolar, y los dos bonos isotrópico indirectos spin-spin escalar J2 (^{29}Si-O-^{29}Si) de acoplamiento entre las especies de Si covalentemente enlazado, de la que se han utilizado en el análisis de correlación 2D NMR**.**

1.4.3.2. RMN ^{27}Al

El ^{27}Al es un núcleo cuadrupolar que produce espectros de RMN comúnmente afectados por la segunda orden interacción cuadrupolar, en una medida que depende del entorno local de la química del Al y la fuerza del campo magnético externo que se utiliza. La disponibilidad de los campos externos magnéticos elevados y el uso de la ayuda experimento MQMAS para reducir o suprimir esta interacción, ha proporcionado las herramientas para obtener información estructural útil sobre aluminio.

Con este estudio se puede observar: (1) la distribución de los átomos de aluminio dentro del entramado de la zeolita, (2) Marco reversible octaédrico de aluminio, (3) aluminio invisible y (4) aluminio extrared **(Mafra, Vidal-Moya, & Blanco, 2012)**

1.4.4. Termogravimetría (TG)

Esta técnica es comúnmente usada para conocer el mecanismo de descomposición de los materiales tanto zeolitas como HDLs. Este análisis está compuesto de un instrumento incorporado con un analizador termogravimétrico de alta resolución, el cual se encuentra bajo una atmosfera

de nitrógeno. Las muestras son puestas en un recipiente de platino abierto y se puede llevar a calentamiento desde la temperatura ambiente hasta una temperatura máxima de 1000°C **(Theiss, Ayoko, & Frost, 2013).**

1.4.5. Isoterma de adsorción de Brunauer, Emmet y Teller (BET)

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller se emplea rutinariamente para la determinación del área específica superficial total de un adsorbente.En la teoría de BET se amplía la teoría del modelo de monocapa de Langmuir mediante la introducción de ciertas suposiciones, que incluyen adsorción en multicapa y la condensación capilar.La adsorción en la primera capa tiene lugar sobre sitios en la superficie de energía homogénea.

1. Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, lo que en el caso más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor Pv, se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido, P^o (presión de vapor de líquido puro).
2. Las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera. El calor de adsorción en la segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas (DHv).

$$\frac{P/P^o}{a(1-P/P^o)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C}\,\frac{P}{P^o}$$

a = cantidad de soluto adsorbida.

am = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa.

C = es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas capas (DHv).

2. MARCO DE ANTECEDENTES

La síntesis tanto de materiales zeolíticos, como de arcillas aniónicas o Hidróxidos dobles laminares data de hace décadas, en donde se han sintetizado estos materiales de forma individual. Se han realizado diferentes modificaciones en la acidez o basicidad de zeolitas **(Mielczarski & Davis, 1990)** para intensificar sus propiedades y aplicar posteriormente en diferentes reacciones orgánicas, resaltando su gran aplicación en el área de la catálisis.

La síntesis de zeolitas no es algo novedoso, ya que, se ha trabajado durante mucho tiempo, esto lleva a que se reporten varios métodos de síntesis en la literatura, en donde, al modificar los parámetros que influyen en la síntesis se obtendrán diversos materiales, los cuales después de una búsqueda exhaustiva permiten obtener una fase zeolítica única. La obtención de zeolitas como la sodalita fue reporta por Henmi en 1987, para la síntesis de Hidroxi-sodalita a partir de material reciclado como las cenizas volantes **(Henmi, 1987)**. Las fases LTA y Faujasita también se han trabajado durante largo tiempo, pero presentando resultados más recientes como lo reporta Fan y colaboradores en 2006, ellos realizan la selección de fase de las zeolitas LTA y FAU controlando los parámetros de síntesis **(Fan, Shirato, Gao, Ogura, & Okubo, 2006)**. Esto demuestra que con un buen control y estudio de los diferentes parámetros de síntesis es posible obtener materiales zeolíticos con diferentes armazones estructurales que presenten diversidad de propiedades.

Los hidróxidos doble laminares han sido síntetizados y empleados durante décadas debido a sus importantes aplicaciones como intercambiadores aniónicos, lo cual, ha hecho que se empleen como tal desde hace años, tal como lo reporta Meyn y colaboradores en 1990, en donde estudiaron reacciones de intercambio aniónico para hidróxidos doble laminares de Zn-Cr, Zn-Al, Mg-Al, Ca-Al y Li-Al **(Meyn, Beneke, & Lagaly, 1990)**. Pero la síntesis y perfeccionamiento de estos protocolos ha venido estudiándose hasta la actualidad, en donde, no solo se emplean aniones inorgánicos como ion intercalado, sino que se han empleado compuestos organicos, proteínas o carboxilatos como lo reporta Zhang y colaboradores **(Zhang, Zhang, Ren, & Eva, 2004).**

El Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la Universidad Industrial de Santander ha realizado exploraciones en la síntesis y caracterización de zeolitas tipo LTA a partir de tamo de arroz, como suavizante de aguas residuales industriales **(Avendaño Cantor , Quintana Mendoza, & Henao Martínez, 2011)**, Estudio de las propiedades microestructurales y su relación con el intercambio iónico en la zeolita tipo Faujasita NaX obtenida a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de tamo de arroz y diatomita **(Aparicio, Quintana, & Henao, 2013), e**studio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita para la remoción de metales pesados **(Quintana, Aparicio, Parra, Ríos, & Henao, 2014)**.

El grupo igualmente ha realizado exploraciones en la síntesis de hidróxidos dobles laminares del tipo $[Ni^{2+}_{1-x}Ni^{3+}_{x}(OH)_2]$ $CO_3)$ x/2 mH2O como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma refinado **(Quiñonez , Gauthier, Henao, & Quintana, 2013)**. Además de la intercalación de fármacos basados en hidróxidos doble-laminares de Mg-Al e híbridos biomolécula-hidróxidos doble laminares **(Quintana. et al, 2010)**.

Debido a las propiedades para la remoción de aniones y cationes conocidas en los LDH y Zeolitas, así como sus propiedades acido-base, solo se encuentra un reporte que emplea simultáneamente ambos materiales, este trabajó es el reportado por Yamada **(Yamada, et al., 2006)** en el que se impregna a una zeolita tipo LTA(Linde Type A) con una LDH magnesio aluminio demostrando el crecimiento de láminas LDH sobre los cristales de LTA, como presunto potente eliminador de aniones y cationes de PO_4^{3-} y NH_4^+**.** Como los reportes en donde se realicen materiales híbridos zeolitas–LDH son escasos, el presente estudio reporta la síntesis de materiales hibridos Zeolitas LTA, Sodalitas, faujasitas con LDHs, reportando su caracterización estructural y evaluando su capacidad acida y/o básica.

3. HIPÓTESIS

Es posible obtener híbridos de zeolitas del tipo LTA, Sodalita y Faujasita con Hidròxidos Doble Laminares de Magnesio Aluminio, como materiales potenciados en sus propiedades de intercambio y características superficiales.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener nuevos híbridos de hidróxidos doble laminares con zeolitas del tipo LTA, Sodalita y Faujasita.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y caracterizar las zeolitas tipo, LTA, Sodalita y Faujasita a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de sílice de desecho de cromatografía en columna.
- Sintetizar y caracterizar los hidróxidos doble laminares del tipo $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3)X*mH2O$.
- Sintetizar los híbridos de los materiales del tipo HDL-Zeolita a partir de núcleos de las zeolitas sintetizadas y de los hidróxidos doble laminares por reconstrucción y síntesis directa.
- Caracterizar estructural, morfológica, textural y químicamente los materiales híbridos de HDL-Zeolita sintetizados.
- Determinar la capacidad acida y/o básica de los híbridos HDL-Zeolitas sintetizados.

5. METODOLOGÍA

5.1. Tratamiento de las materias primas

A 3 kg de sílice de desecho de las columnas cromatográficas generados en el laboratorio de síntesis orgánica de la Universidad Industrial de Santander (LSO), se les aplicó el protocolo de recuperación reportado por Teixeira **(Teixeira et al., 2003),** se le eliminaron los algodones, insectos e impurezas de mayor tamaño, posteriormente se lavó la muestra 4 veces con etanol dejando que fluya a través de ella a modo de columna, luego se depositó la sílice en un recipiente amplio y se le adicionó 65mL de H_2O_2 20% p/v, por cada 100g de muestra. Finalmente se expuso la sílice por 14 horas al sol, se lavó con abundante agua y se secó a 500°C por 24 horas. El sólido se rotuló como S1, se molturó y se caracterizó por Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas (DRX). Como precursor de aluminio se empleó papel aluminio de desecho, se lavó y secó manualmente, posteriormente se cortó en pedazos pequeños para su posterior solubilización.

5.2. Preparación de precursores

5.2.1. Obtención de la solución de aluminio

Para la solubillización de aluminio se emplearon 6,08 g de papel aluminio haciéndose reaccionar con 75 ml de 3 diferentes agentes básicos extractores, NaOH 3M, NaOH 5M y la mezcla NaOH

3M – NH_4OH 3M en una proporción 80/20 a temperatura ambiente agitando hasta que se detuvo la liberación de hidrógeno siguiendo las **Reacciones 1 y 2**. Las soluciones obtenidas se cuantificaron por Absorción Atómica (AA) para medir la cantidad de aluminio solubilizado. Finalmente se obtuvieron 4 soluciones de aluminio las cuales se nombraron como, aluminio 1 para la obtenida con NaOH 3M, aluminio 2 para la obtenida con NaOH 5M, aluminio 3 para una dilución de la solución obtenida con NaOH 5M y aluminio 4 para la obtenida con la mezcla NaOH 3M – NH_4OH 3M.

$$2Al_{(s)} + 2NaOH_{(ac)} + 6H_2O_{(l)} \underset{\Delta}{\rightleftharpoons} 2Na[Al(OH)_4]_{(ac)} + 3H_{2(g)}$$

Reacción 1. Solubilización de aluminio empleando hidróxido de sodio.

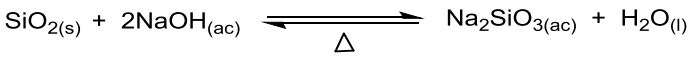
$$Al_{(s)} + 1{,}6NaOH_{(ac)} + 0{,}4NH_4OH_{(ac)} + 3H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Na_{1,6}(NH_4)_{0,4}[Al(OH)_5]_{(ac)} + 2H_{2,7(g)}$$

Reacción 2. Solubilización de aluminio empleando hidróxido sodio-amonio 80/20.

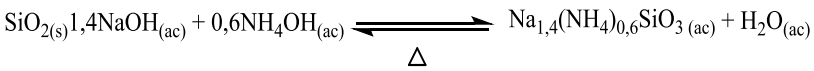
5.2.2. Obtención del silicato

Para la solubillización de silicio se emplearon 27,034 g sílice recuperada haciéndola reaccionar con 300 ml de cada 2 diferentes agentes básicos extractores, NaOH 3M y la mezcla NaOH 3M – NH_4OH 3M durante 3h a 90°C y 750rpm siguiendo las **Reacciones 3 y 4**. Las soluciones obtenidas se cuantificaron por Absorción Atómica (AA) para medir la cantidad de silicio solubilizado. Finalmente se obtuvieron 4 soluciones de silicio, las cuales se nombraron como, silicio 1 para la obtenida con NaOH 3M, silicio 2, para la solución con una reducción en el 11,34% de la

concentración de silicio 1, silicio 3, para la solución concentrada en un 43,77% de la solución silicio 1, mediante evaporación y silicio 4 para la obtenida con la mezcla NaOH 3M – NH_4OH 3M.



Reacción 3. Solubilización de silicio empleando hidróxido de sodio.



Reacción 4. Solubilización de silicio empleando hidróxido sodio-amonio 70/30.

5.3. Síntesis de Zeolitas

Se realizó la síntesis a partir de la solución de silicio obtenida luego de extraer silicio a partir de la sílice post-consumo, se mezcló gota a gota con la solución de aluminio en un autoclave de teflón de 65 ml, variando las relaciones Si/Al, el tiempo de reacción, la concentración de los precursores y la base extractora de silicio y aluminio. La mezcla se mantuvo en agitación constante, una vez finalizada la adición, se dejó en agitación por 30min a temperatura ambiente para posteriormente someterse a diferentes tiempos de envejecimiento y reacción según requirió cada material zeolítico.

5.3.1. Estudio de la variación de la concentración aluminio silicio

Para la síntesis de la LTA y la Sodalita se empleó una relación Si/Al de 1, manteniendo constante un tiempo de reacción de 9 horas a 90°C para la LTA y de 32 horas a 90°C para la Sodalita; para la sodalita previamente saturada la solución de aluminio con 1 g de NaOH sólido por cada 5 ml de solución de aluminio, en las dos síntesis, se varió la concentración de silicio y aluminio para obtener 4 materiales para cada tipo de zeolita, a partir de combinaciones de precursores con diferentes concentraciones de la siguiente manera: Silicio 1- Aluminio 2, Silicio 1 – Aluminio 3, Silicio 3- Aluminio 2 y Silicio 3 – Aluminio 3. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24h y denominados como LTA: LTA1, LTA2, LTA3, LTA4 para la LTA y SOD1, SOD2, SOD3 y SOD4 para la sodalita. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Las concentraciones de los precursores para la síntesis de cada uno de los sólidos se reportan en el numeral 6.2.1. de resultados y discusión. Finalizado esta síntesis se obtuvieron 8 muestras.

En el caso de la síntesis de la Faujasita se empleó una relación Si/Al de 2,4 aplicándole un tiempo de envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente y un tiempo de reacción de 16 horas a 90°C; se varió la concentración de silicio y aluminio para obtener 5 materiales para cada tipo de zeolita, a partir de combinaciones de precursores con diferentes concentraciones de la siguiente manera: Silicio 1- Aluminio 2, Silicio 1 – Aluminio 3, Silicio 3- Aluminio 2, Silicio 3 – Aluminio 3 y Silicio 2- Aluminio 1. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24h y se denominaron como FAU1, FAU2, FAU3, FAU4 y FAU 5. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. En esta síntesis se obtuvieron 5 muestras.

5.3.2. Estudio del tiempo de reacción

Para evaluar la influencia en el tiempo de reacción en la sintesis de las zeolitas se les realizó variaciones en los tiempos para las sintesis de LTA y de la Faujasita manteniendo la relación y temperaturas de reacción. Para la síntesis de LTA se empleó la combinación Silicio2- Aluminio 2 y se variaron los tiempos de envejecimientos a 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 y 32 horas. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24 horas y denominados: LTA5, LTA6, LTA7 LTA8, LTA9, LTA10, LTA11, LTA12, LTA13, LTA14, LTA15, LTA16, LTA17, LTA18, LTA19, LTA20 y LTA21 respectivamente. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX.

Para la síntesis de faujasita se mantuvo constante la relación Si/Al de 2,4 y se empleó la combinación Silicio 3 - Aluminio 2, realizando variaciones en el tiempo de envejecimiento y reacción, el primer ensayo tuvo 24 horas de envejecimiento a temperatura ambiente con 80 horas de reacción a 90°C y el segundo ensayo tuvo 72 horas de envejecimiento a temperatura ambiente con 16 horas de reacción a 90°C. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24 horas y denominados: FAU6 y FAU7 respectivamente. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Finalizado el estudio del tiempo de reacción se obtuvieron un total de 19 muestras.

5.3.3. Sintesis a partir de una mezcla extractora NaOH-NH_4OH

Para síntetizar los tres materiales zeoliticos a partir de una mezcla extractora donde se redujo la cantidad de sodio, se emplearon las soluciones Silicio-4 y alumino-4. Para la sintesis de cada material se mantuvieron las mismas condiciones de síntesis para la LTA y la Sodalita, empleando una relación Si/Al de 1. Se mantuvo constante el tiempo de reacción de 9 horas a 90°C para la LTA y de 32 horas a 90°C para la sodalita; cuya solución de aluminio se saturó previamente con 1 g de NaOH sólido por cada 5 ml de solución de aluminio. Igualmente la Faujasita se sintetizó manteniendo una relación Si/Al de 2,4 con 24 horas de envejecimiento a temperatura ambiente y 16 horas de reacción a 90°C. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 90°C por 24h y se denominaron como LTA22, SOD5 y FAU8. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Esta síntesis arrojó 3 muestras.

5.4. Síntesis de hidróxidos doble laminar del tipo HDL-CO_3

Los HDLs se sintetizaron mediante el procedimiento de coprecipitación a baja saturación, se mezclaron las soluciones de cloruro de aluminio hexahidratado pesando 1,000 g y cloruro de magnesio hexahidratado variando las relaciones molares x=0,20, 0,25, 0,33 con carbonato de sodio en una solución de NaOH 3M como solución precipitante, se ajustó el pH a 9, se agitó por 30 minutos y el crudo se dejó en reacción a 90°C durante 9 horas bajo presión autógena en un autoclave de teflón. El sólido se filtró, se secó a 50°C durante 12 horas y se denominaron como muestras L1, L2 y L3. Este mismo procedimiento se empleó variando únicamente la base de la solución precipitante usando NH_4OH 3M obteniendo tres sólidos denominados como L4, L5 y L6.

Cada uno de los sólidos obtenidos se caracterizó por Difracción de Rayos-X de Muestras Policristalinas (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Al. Al finalizar el proceso de síntesis se obtuvieron 6 muestras.

5.5. Tratamientos químicos aplicados a los núcleos de las zeolitas.

5.5.1. Amorfización de las zeolitas

A partir de los sólidos SOD, LTA4 y FAU 5 se realizó la amorfización del material tomando 0,2000g de cada uno de los sólidos y tratando con 165 ml de cloruro de aluminio 0,01 M, 0,05M y 0,1M para estudiar la influencia de la concentración en el grado de amorfización de cada uno de los materiales, esto se realizó por 2 h a 50°C, agitación magnética y reflujo. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 50°C por 24h y se denominaron como IPS1, IPS12 e IPS13 para los sólidos provenientes de SOD4 y tratados con cada una de las concentraciones de cloruro de aluminio 0,01 M, 0,05 M y 0,1 M respectivamente, igualmente se nombraron como muestras IPL1, IPL10 e IPL11 a los sólidos provenientes de la muestra LTA4, y se denominaron IPF1, IPF10 e IPF11 a los provenientes de FAU 5. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX.

Empleado los mismos sólidos se realizó el mismo procedimiento mencionado anteriormente pero empleando cloruro de magnesio 0,01 M para observar si servía como sustancia amorfizante, se obtuvieron 3 sólidos los cuales se rotularon como IPS2, IPL2 e IPF2 respectivamente. Finalizado el tratamiento de amorfización se obtuvieron 9 muestras.

5.5.2. Descarbonatación en medio etanolíco asistida con ultrasonido

A 0,5 g de la zeolita SOD4 se le adicionó 2 g de Cloruro de amonio disuelto en 10 ml de etanol y se sometió a calentamiento a 50°C durante 2horas. Posterior al tratamiento se sometió a ultrasonido por 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 50°C por 24h y se denominaron como IPS10, IPS9, IPS8, IPS7 e IPS6. El mismo tratamiento se le realizó a la LTA4 obteniéndose cinco sólidos denominados como IPL8, IPL7, IPL6, IPL5 y a la FAU5 obteniéndose cinco sólidos denominados como IPF8, IPF7, IPF6, IPF5 e IPF4. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Finalizado el tratamiento de descarbonatación se obtuvieron 9 muestras.

5.6. Síntesis de los materiales híbridos HDL-Zeolita

Para la síntesis de los híbridos de hidróxidos doble laminares con zeolitas tipo LTA, Sodalita y Faujasitas se aplicarán dos metodologías de síntesis, la primera síntesis por reconstrucción térmica y la segunda síntesis por saturación a baja saturación. Para los dos métodos se emplearan núcleos de zeolitas sin tratamientos y con tratamientos químicos.

5.6.1. Síntesis por reconstrucción térmica

A partir de 0,2000 g de SOD4, se realizó una mezcla con 0,4716g de L3, posterior a la mezcla se calentó a 300°C por 1h en atmosfera de N_2 (g), luego se realizó la reconstrucción de la estructura laminar con 12,5 mL de una solución de NaOH 3 M a un pH de 9 y con un tiempo de reacción de

9 h a 90°C. El sólido se filtró, se secó por 12 h a 50 °C y se denominó como ZLP1. Este mismo procedimiento se realizó para el sólido LTA4 y la FAU5 arrojando como resultado los sólidos ZLP2 y ZLP3 respectivamente. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Finalizada la síntesis se obtuvieron 5 muestras.

5.6.2. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación

Para la síntesis de la HDL por coprecipitación a baja saturación se tomaron 0,2000 g de la zeolita SOD4 la cual se calentó a 300°C por 1h con flujo constante de $N_{2(g)}$, luego se llevó a temperatura ambiente y manteniendo la atmosfera inerte se le agregaron gota a gota dos soluciones, una de 2,5 ml de la mezcla de las soluciones de cloruro de aluminio (0.2998 g) y magnesio hexahidratados (0.5126 g) con una relación molar Mg/Al 1:3 y la segunda de 2,5 ml de NaOH 3M como solución precipitante. Finalizado el proceso de adición de las soluciones se aplicó un tiempo de reacción de 9 horas a 90°C. El sólido se filtró, se secó a 50 °C y se denominó como ZLP4. Este mismo procedimiento se realizó para el sólido LTA4, FAU5, IPS1, IPF1 e IPL1 arrojando como resultado los sólidos ZLP4, ZLP5, ZLP6, ZLP9, ZLP11 y ZLP13 respectivamente. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Producto de la síntesis mencionada se obtuvieron 11 muestras.

5.6.2.1. Síntesis por cooprecipitación con variación en la relación molar del HDL.

Siguiendo el procedimiento anterior se tomaron 0,2000 g de las zeolitas SOD3 y SOD4, a las cuales se le agregaron estequiometricamente con respecto a los aluminios estructurales de la zeolita, cloruro de aluminio y magnesio hexahidratados con relaciones molares Mg/Al de x =0,2,

0,25 y 0,33 para SOD 3 y, x= 0,2 y 0,25 para SOD 4 ya que con relación x=0,33 ya se había realizado anteriormente. Finalizado el proceso de adición de las soluciones se realizó un tiempo de reacción de 9 horas a 90°C. Los sólidos se filtraron, secaron a 50 °C y se denominaron como muestras LZP1, LZP2, LZP3 para los provenientes de las muestras SOD3 y, LZP4 y LZP5 respectivamente para los provenientes de la muestra SOD4. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Producto de la síntesis se obtuvieron 6 muestras.

5.6.2.2. Tratamientos térmicos

Los sólidos obtenidos de la síntesis por cooprecipitación a baja saturación a partir de las sodalitas SOD3 y SOD4 se sometieron a tratamientos térmicos en los que se tomaron 0,2000 g de los 6 sólidos LZP1, LZP2, LZP3, LZP4, LZP5 y ZLP4 y se realizaron dos pastillas de cada sólido. Una de las pastillas se llevó a 600°C y la otra a 950°C, se dejaron bajar los hornos hasta temperatura ambiente, posteriormente se molturaton los sólidos y se rotularon como C1, C2, C3, C4, C5 y C6 para cada uno de los sólidos a 600°C respectivamente y C7, C8, C9, C10, C11 y C12 para los sólidos a 950°C. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Después de los tratamientos térmicos se obtuvieron un total de 12 muestras.

5.6.2.3. Estudio del tiempo de reacción

Aplicando el mismo protocolo de síntesis descrito en el ítem 5.6.2., tomando 0,2000g de las zeolitas amorfizadas IPS1, IPL1e IPF1 y mediante cooprecipitación a baja saturación se varió únicamente del protocolo, el tiempo de reacción siendo de 4 y 8 días para cada síntesis. Los sólidos

fueron filtrados, lavados con agua destilada, secados a 50°C por 12h y se denominaron como ZLP14, ZLP15, ZLP16, ZLP17, ZLP18 y ZLP19 respectivamente para los 3 sólidos y cada uno con los dos tiempos de reacción. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX. Finalizada la síntesis se obtuvieron 6 muestras.

5.6.3. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación con NH_4OH como agente precipitante.

Está síntesis siguió el mismo procedimiento que el mencionado en el ítem 5.6.3., en el cual, se empleó como precursores las zeolitas amorfizadas IPS1, IPS12, IPL1, IPL10, IPF1 e IPF10 pero usando como agente precipitante NH_4OH 3M y variando los tiempos de reacción, aplicándose tiempos de 3 y 6 horas a 90°C. Las 12 muestras se rotularon como se muestra en la **Tabla 2**. Cada uno de los sólidos se caracterizó por DRX.

Tabla 2.
Rotulo de la síntesis por cooprecipitación a baja saturación con NH_4OH

Muestras	Horas	Nombre
IPS1 + HDL(0,33)	3	ZLP23
IPS1 + HDL(0,33)	6	ZLP24
IPS12 + HDL(0,33)	3	ZLP29
IPS12 + HDL(0,33)	6	ZLP30
IPF1 + HDL(0,33)	3	ZLP25
IPF1 + HDL(0,33)	6	ZLP26
IPF10 + HDL(0,33)	3	ZLP31a

IPF10 + HDL(0,33)	6	ZLP32a
IPL1 + HDL(0,33)	3	ZLP27
IPL1 + HDL(0,33)	6	ZLP28
IPL10 + HDL(0,33)	3	ZLP33
IPL10 + HDL(0,33)	6	ZLP34

5.7. Estudio de la Coordinación con RMN de ^{27}Al

Se realizó el análisis por RMN de ^{27}Al a cada uno de los materiales SOD4, IPS1, L3, IPL1, IPF1 y ZLP9 para el estudio de la coordinación de los aluminios en la red. Las mediciones se realizaron empleando un espectrómetro BRUKER ADVANCE III-400, con adaptación de sonda para solidos de 4 mm, empleando un patrón de $Al(NO_3)_3$ en 0 ppm, con una frecuencia de núcleo de 78.14 MHz, a temperatura ambiente.

5.8. Estudio de la Morfología de los sólidos sintetizados

Se realizó la caracterización morfológica de los materiales sintetizados seleccionados empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) (FEI QUANTA 200).

5.9. Determinación de la capacidad acida y/o básica de los híbridos HDL-Zeolitas.

Se pesaron 0.05 gramos de los sólidos SOD3, L3, IPS1 y ZLP9 .Cada uno fue activado a 200°C con atmosfera N_2 durante 2h. Se le agregó 15 ml de HCl 0,01 M para titular con NaOH 0,01 M y se agitó por 30 min, de igual manera se hizo agregando al sólido 15ml de NaOH 0,01 M pero titulando con HCl 0,01M. Se tituló hasta llegar a pH 7.

5.10. Medidas Texturales de los híbridos HDL-Zeolitas

Se activaron a 300°C los sólidos sintetizados L3, SOD3, IPS1, ZLP9, ZLP4, LTA4, ILP1, ZLP13, ZLP5, FAU5, IPF1, ZLP11 y ZLP6 para desgasificar la superficie. Posterior a esto se realizaron las medidas texturales empleando un equipo 3 flexMicrometrics, tratando la muestra para su desgasificación a 300°C durante 8 horas, posterior a esto la adsorción/desorción de nitrógeno N_2, se realizó a 75.062 K durante 12 h. Los resultados se presentarán en forma de curvas adsorción/desorción.

5.11. Técnicas de caracterización empleadas

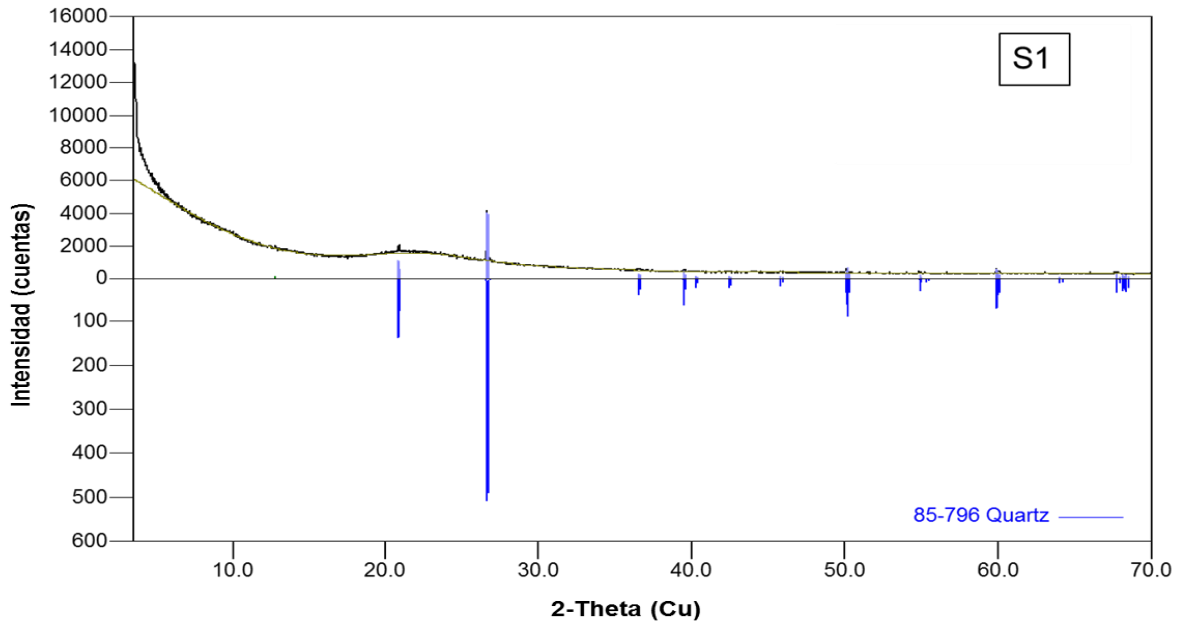
Todos los sólidos sintetizados y derivados durante el desarrollo del trabajo se caracterizaron por difracción de rayos X de Muestras Policristalinas (DRX), los datos fueron obtenidos utilizando un equipo BRUKER, modelo D8 ADVANCE con geometría DA VINCI usando radiación Cu, bajo las siguientes condiciones: voltaje 40(KV) corriente 30 (mA), rendijas soller 0,04 rad (Incidencia y Difracción). La medición de los datos se realizó operando el difractómetro en un rango de medición de 3,5-70 en 2 theta y muestreo mediante corrido continuo. La caracterización morfológica de los materiales sintetizados fue realizada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) (FEI QUANTA 200); La cuantificación de las soluciones producto de la solubilización del aluminio y silicio se realizó por Absorción Atómica (AA), utilizando un equipo THERMO ELECTRON.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Tratamiento de las materias primas

La muestra de sílice luego del tratamiento de recuperación reportado por Teixeira, presentó un color blanco y tenía la forma de pequeños granos uniformes. Fue analizada por DRXP realizando un análisis cualitativo, empleando el software comercial Search Match el cual se observa en la **Figura 4**, en el cual se asignan unas pequeñas señales a una fase correspondiente a cuarzo con tarjeta PDF-85-796. Se observa una banda amplia entre 18 y 26° (2-theta) atribuido a sílice amorfa.

Figura 4. Perfil de DRX de la sílice luego de la purificación



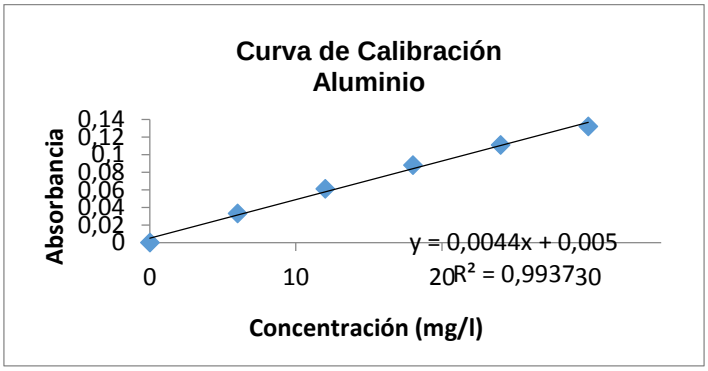
6.2. Preparación de precursores

6.2.1. Obtención de la solución de aluminio

Se hizo reaccionar el papel aluminio con NaOH 3M, NaOH 5M, siguiendo la reacción 1 y con la mezcla NaOH 3M- NH_4OH 3M en una proporción 80/20 siguiendo la reacción 2, obteniendo 3 soluciones de aluminio en medio acuoso.

Se cuantificó la concentración de aluminio en las soluciones obtenidas después de la **reacción 1** empleando absorción atómica para aluminio. Para la preparación de las disoluciones se tomó como base la estequiometria de la reacción en donde se asumió un rendimiento del 100%, y conociendo el volumen de base utilizada se calculó la concentración máxima que podía tener, a partir de esto se realizaron disoluciones apuntando a tres puntos intermedios en la curva entre 0 y 30 mg/l. Se realizó una curva de calibración la cual se observa en la **Figura 5,** con la cual se obtuvo una concentración de aluminio de 48000,00 mg/l para la solución aluminio 1, de 100000,00 mg/l para la solución aluminio 2, 39000,00 mg/l, para la dilución derivada de la solución aluminio 2, rotulada como aluminio 3 y de 46167,00 mg/l para la solución aluminio 4.

***Figura 5*. Cuantificación de Aluminio después de la solubilización del papel aluminio .**

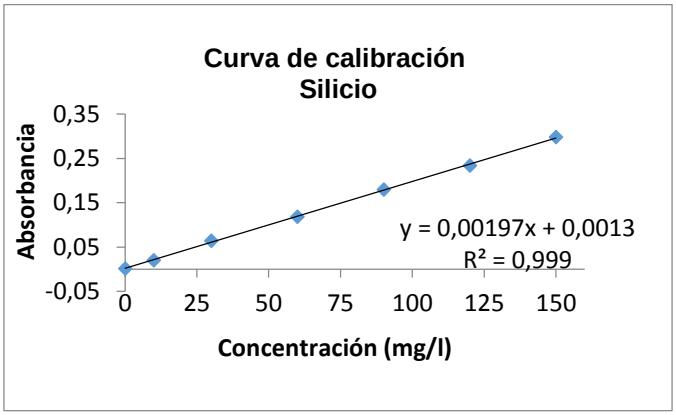


Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2013.

6.2.2. Obtención del silicato

La solubilización del silicio como silicato de sodio se llevó a cabo siguiendo la **Reacción 3** cuando el agente extractor usado fue NaOH 3M y siguiendo la **Reacción 4** para la mezcla NaOH 3M - NH_4OH 3M en una proporción 70/30. El silicato obtenido era de aspecto viscoso y de color transparente- amarillento con una densidad de 1,29 g/mL. Para la cuantificación de la concentración de silicio en las soluciones se empleó Absorción Atómica, la curva de calibración para silicio se observa en la **Figura 6.** Para la preparación de la disoluciones se tomó como base la estequiometria de la reacción en donde se asumió un rendimiento del 100%, al igual que en la cuantificación de aluminio y conociendo el volumen de base utilizada se calculó la concentración máxima que podía tener, a partir de esto se realizaron disoluciones apuntando a tres puntos intermedios en la curva entre 0 y 150 mg/l. La concentración para la solución de silicato a partir de NaOH 3M fue de 41733,00 mg/l y se nombró como silicio 1, a partir de esta solución se realizó la dilución disminuyendo la concentración respecto a silicio 1 en un 11,34%, nombrada como silicio 2 cuya concentración fue de 37000,00mg/l y se obtuvo igualmente la solución rotulada como silicio 3, concentrando mediante evaporación la solución silicio 1, obteniendo una solución de concentración 60000,00 mg/l. La concentración para la solución de silicio extraída con la mezcla NaOH 3M -NH_4OH 3M fue de 36319,90 mg/l.

Figura 6. Curva de calibración cuantificación de Silicio.



Gráfica realizada en software Microsoft Office Excel 2013.

6.3. Síntesis de Zeolitas

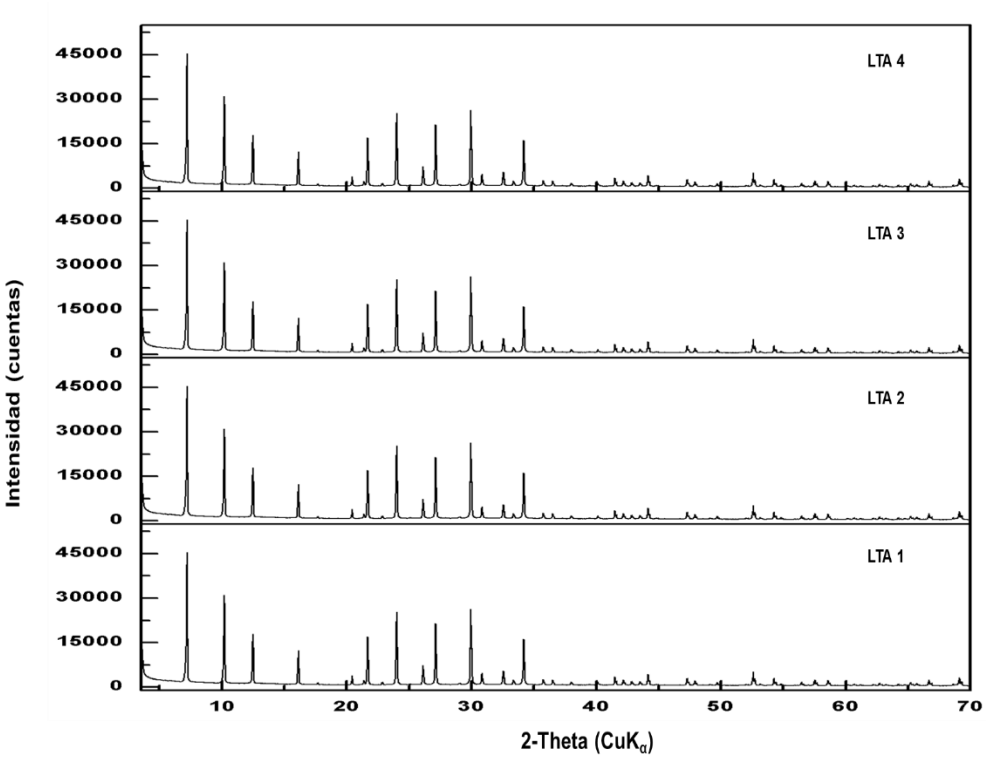
Las síntesis fueron realizadas mezclando gota a gota cada una de las combinaciones mencionadas en la metodología, variando la concentración de aluminio y silicio, los tiempos de reacción y la solución extractora de los precursores la cual contiene amonio NaOH-NH_4OH. Para su adición se mantuvo constante las relaciones molares de Si/Al siendo de 1 para la sodalita y la LTA, y de 2,4 para la faujasita.

6.3.1. Estudio de la variación de la concentración aluminio silicio

Se realizó una variación en la concentración de silicio y aluminio en cada reacción buscando las concentraciones que arrojaran la fase pura de cada una de las zeolitas. La síntesis de la LTA arrojó cuatro sólidos denominados LTA1, LTA2, LTA3, LTA4 los cuales se caracterizaron por DRX, los patrones de difracción se observan en la **Figura 7**. Mediante el análisis comparativo por

SEARCH/MATCH, se logró establecer que los cuatro perfiles de difracción corresponden a un aluminosilicato del tipo LTA-Sódica con tarjeta PDF-39-222 en los cuatro casos como única fase. Los resultados que se obtuvieron llevan a concluir que para la síntesis de una fase única de zeolita tipo LTA-Na no importa la concentración de los precursores ya que con las cuatro combinaciones se obtuvo la misma fase.

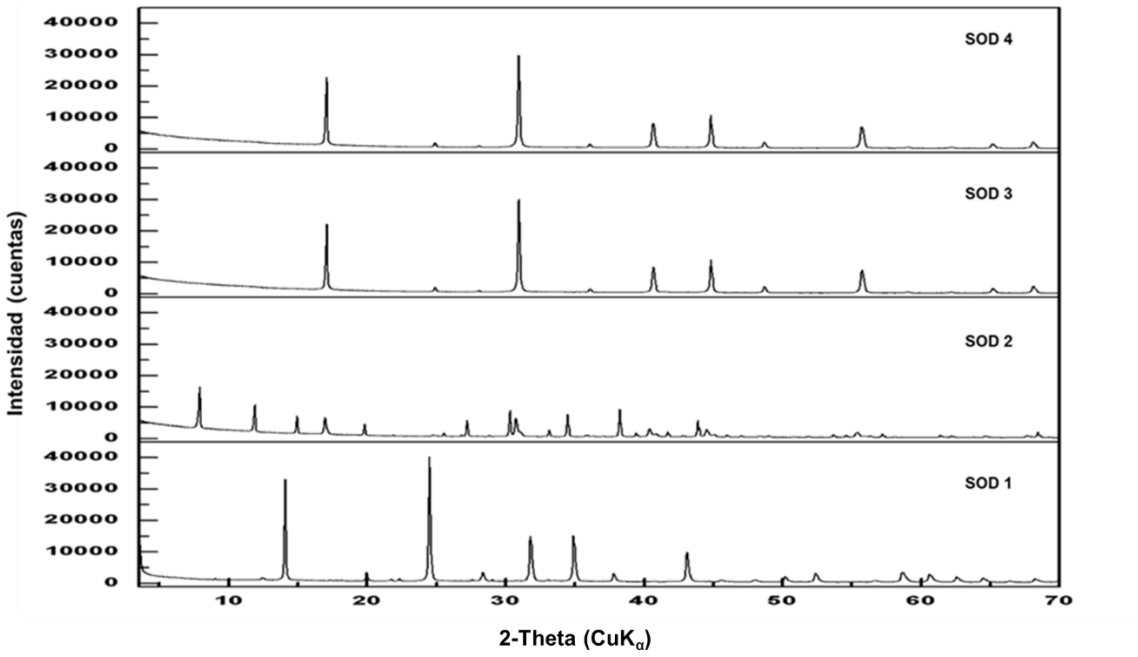
Figura 7. Estudio de la variación de la concentración de aluminio y silicio en la zeolita LTA



Para la síntesis de la sodalita se obtienen los cuatro perfiles de DRX para los sólidos SOD1, SOD2, SOD3 y SOD4 los cuales se presentan en la **Figura 8.** El análisis comparativo por SEARCH/MATCH arrojó para la zeolita SOD 1 una mezcla de fases sodalita con tarjeta PDF 76-1639 y zeolita NaP de relación Si /Al 1,6. Para la SOD2 una mezcla de fases correspondiente a una LTA-Sódica con tarjeta PDF-39-222 y una fase correspondiente a un aluminosilicato de relación molar Si/Al de 1 con tarjeta PDF- 42-216. Cuando se empleó la solución de silicato

concentrada siendo ésta de 60000,00 mg/l, el análisis por SEARCH/MATCH arrojó una única fase de zeolita tipo Sodalita para los sólidos SOD3 y SOD4, con tarjeta PDF-76-1639, en donde se observa buena cristalinidad y no se presentan impurezas de ninguna otra fase, por lo que se concluye que para la síntesis de la zeolita tipo sodalita es necesario emplear una solución concentrada de silicio y saturada con base sólida (NaOH).

Figura 8. Estudio de la variación de la concentración de aluminio y silicio en la zeolita Sodalita

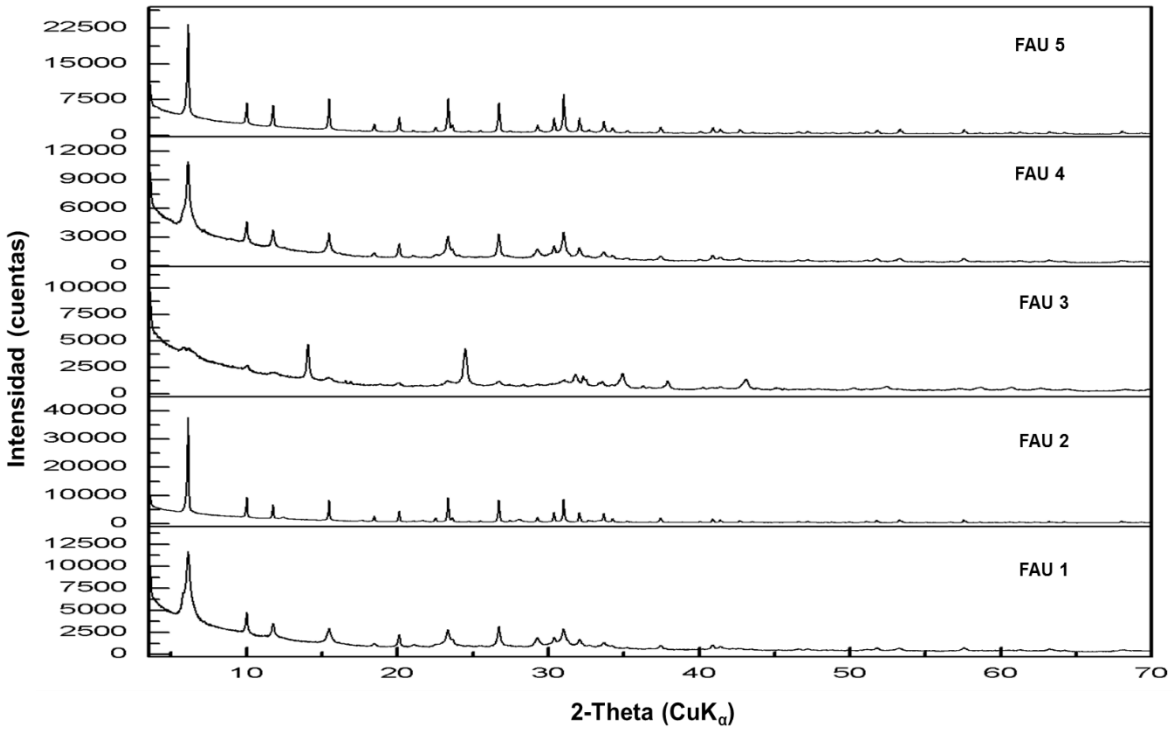


Manteniendo una relación Si/Al de 2,4 y las condiciones de síntesis especificadas en la metodología se varió la concentración de los precursores para obtener la zeolita tipo Faujasita X, las muestras se caracterizaron por DRX como se observan en la **Figura 9**. El análisis comparativo realizado por SEARCH/MATCH mostró mezcla de fases para las 4 primeras muestras las cuales son la FAU 1, FAU 2, FAU 3 y FAU4.

Para la FAU1 se encuentra la fase correspondiente a una Faujasita - Sódica de relación molar Si/Al 1,25 con tarjeta PDF-38-237 como fase mayoritaria y un aluminosilicato de relación molar Si/Al 1,66 con tarjeta PDF-71-962, la FAU2 mantiene la fase Faujasita - Sódica de relación molar Si/Al 1,25 con tarjeta PDF-38-237 como fase mayoritaria y trazas de un aluminosilicato de relación Si/Al 3,42 con tarjeta PDF-48-504, en la FAU3 se encuentra una fase correspondiente a una Faujasita-Sódica con relación molar Si/Al 1,2 y dos fases en trazas, un aluminosilicato con relación molar Si/Al de 1 con tarjeta PDF- 72-2329 y una fase de carbonato de sodio (termonantrita) con tarjeta PDF-8-448. Para la FAU4 permanece la fase mayoritaria Faujasita - Sódica de relación molar Si/Al 1,25 con tarjeta PDF-38-237 y pequeñas trazas de una LTA-Sódica con tarjeta PDF-39-222.

Para la última muestra se encontró una fase correspondiente aplicando el programa comparativo SEARCH/MATCH en donde coincidió una única fase correspondiente a la fase Faujasita-Sódica con relación molar Si/Al 1,25 con tarjeta PDF-38-237 como única fase. Esto hace evidente el empleo de precursores preparados a partir de base con concentración NaOH 3M, ya que con los preparados con base NaOH 5M arrojó mezcla de fases.

Figura 9. Estudio de la variación de la concentración de aluminio y silicio en la zeolita Faujasita



6.3.2. Estudio en la variación en el tiempo de reacción

Para evaluar la influencia en el tiempo de reacción en la sintesis de las zeolitas se varió el tiempo de reacción, las variaciones en los tiempos de reacción de la zeolita LTA fueron desde 0 hasta 32 horas, los sólidos LTA5 hasta LTA12 se caracterizaron por DRX y se muestran en la **Figura 10** y los sólidos LTA13 hasta LTA21 se muestran en la **Figura 11.**

Todos los sólidos se analizaron mediante el programa SEARCH/MATCH, no encontrándose fase cristalina para el sólido LTA5 el cual presenta alto grado de amorficidad, al no tener tiempo de reacción, los otros sólidos presentaron la misma fase de aluminosilicato del tipo LTA-Sódica con tarjeta PDF-39-222 con el mismo grado de cristalinidad, encontrándose que es necesario aplicar

tiempo de reacción a 90°C para que se forme la fase LTA, pero que es lo suficientemente estable y no varíe al cambiar el tiempo de reacción.

Figura 10. Estudio en la variación en el tiempo de reacción zeolita LTA de la muestra LTA5-LTA12

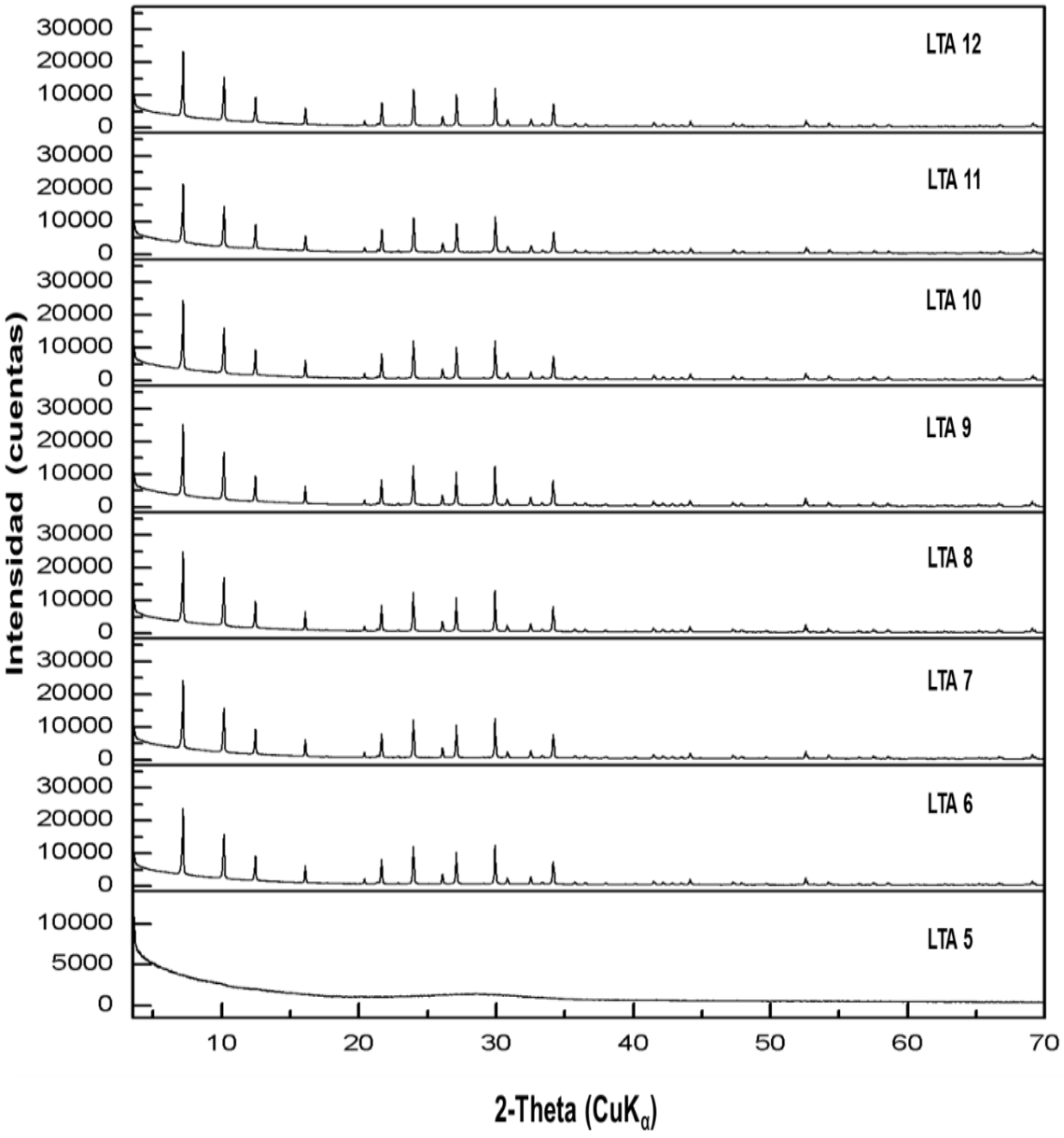
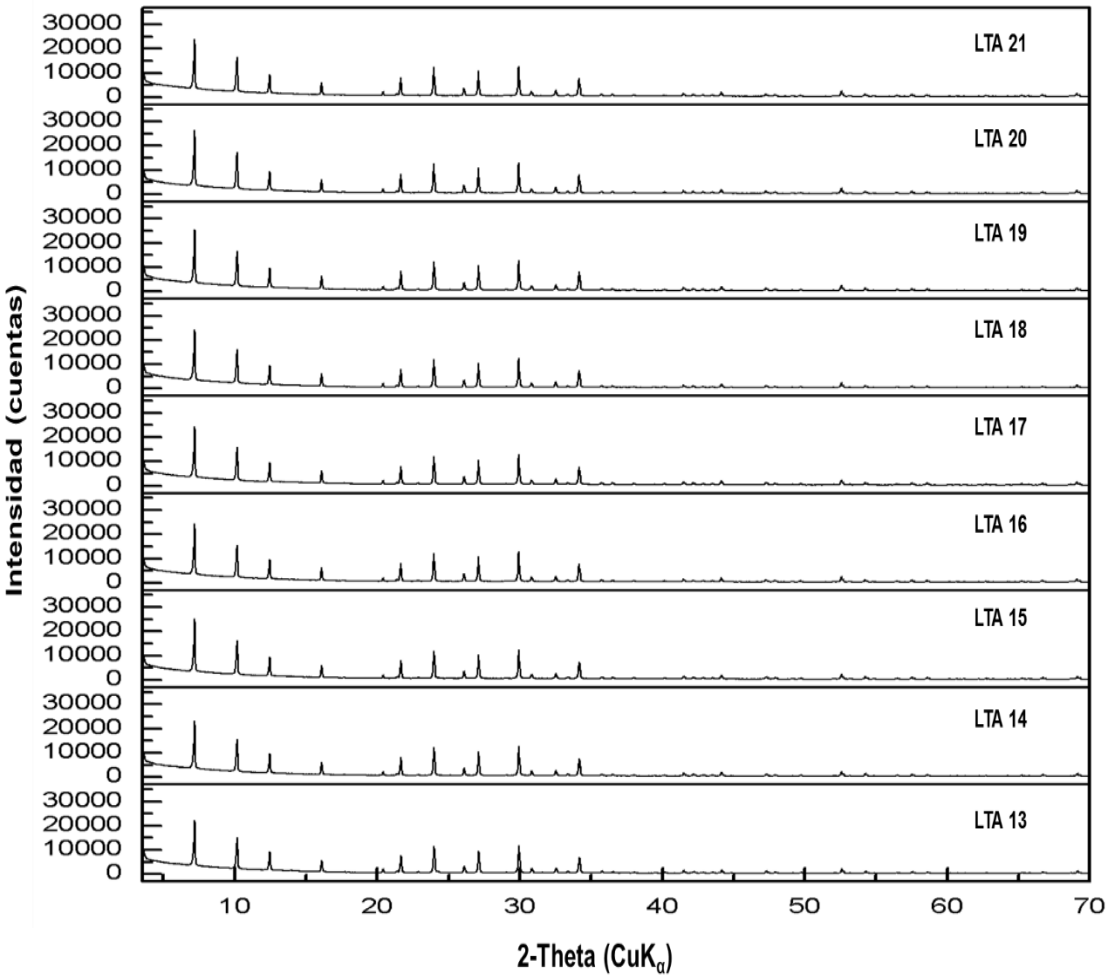


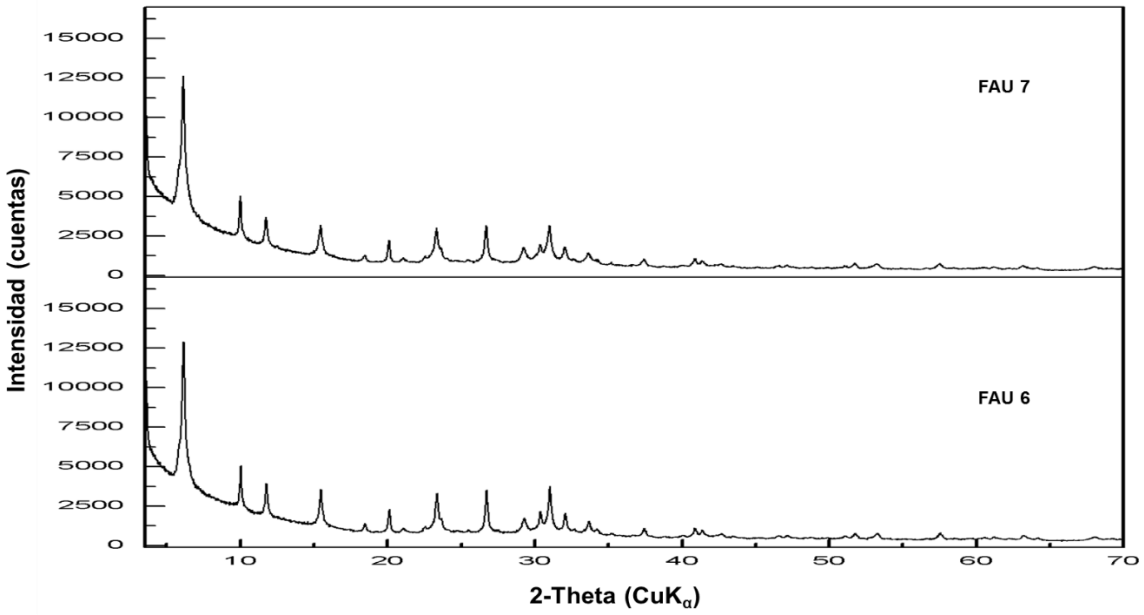
Figura 11. Estudio en la variación en el tiempo de reacción zeolita LTA de la muestra LTA12-LTA21.



Para la síntesis de la zeolita faujasita se estudiaron 2 tiempos de maduración y 2 tiempos de reacción para observar la influencia de los tiempos en la formación de la fase deseada. Manteniendo una relación molar de Si/Al de 2,4 se obtuvieron dos perfiles de difracción los cuales se presentan en la **Figura 12**, se realizó el análisis comparativo empleando el programa SEARCH/MATCH en donde las dos muestras FAU6 y FAU7 presentan la misma huella del perfil por lo que se le asignan las mismas fases; como fase principal se identifica la Faujasita-Sódica de relación Si/Al 1,25 correspondiente a una FAU-X con tarjeta PDF-38-237 e impurezas de un aluminosilicato sódico con relación molar Si/Al de 2,0 y otro con relación molar Si/Al de 1. La

variación del tiempo de maduración y del tiempo de reacción no modificó las fases ya que se obtuvieron las mismas para tiempos diferentes y estos tiempos tampoco fueron los indicados para que se transformaran las impurezas a otras fases, por lo que para la síntesis de faujasita a partir de precursores con sodio únicamente, solo se pudo encontrar con tiempo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente y de reacción de 16 horas a 90°C.

Figura 12. Estudio en la variación en el tiempo de maduración y reacción de la zeolita Faujasita



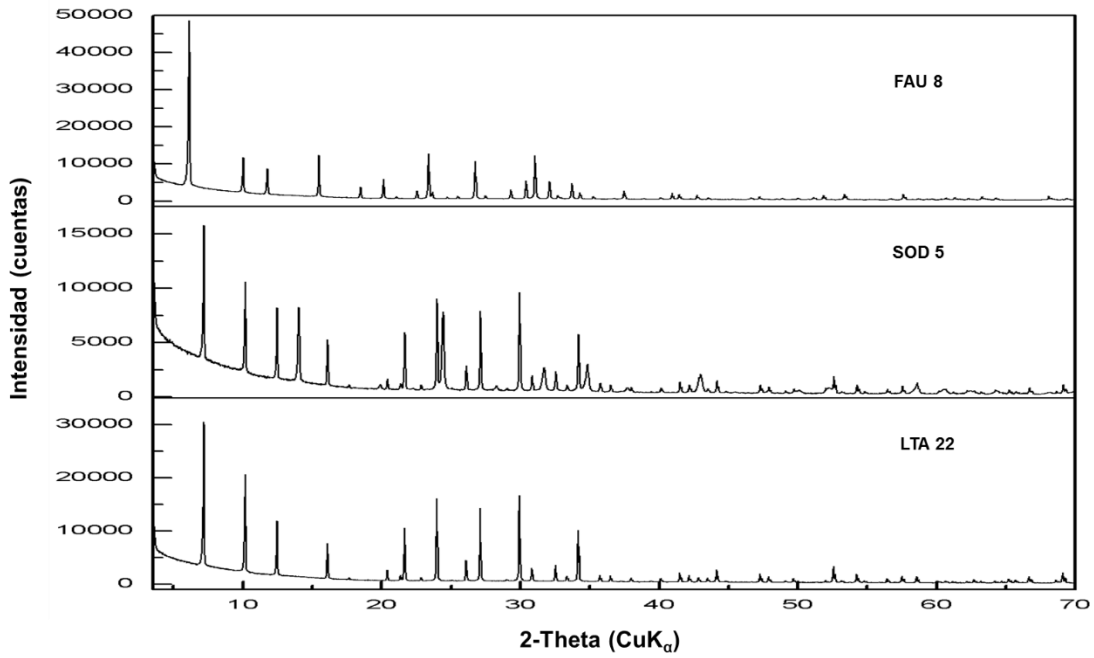
6.3.3. Sintesis a partir de una mezcla extractora NaOH-NH_4OH

A partir de una mezcla extractora donde se redujo la cantidad de sodio, se emplearon las soluciones silicio-4 y alumino-4 para sintetizar las fases zeoliticas, LTA, Sodalita y Faujasita X. Manteniendo las condiciones para sintesis especificadas en la metodología, se obtuvieron 3 muestras que se analizaron por DRX cuyos perfiles se observan en la **Figura 13,** las cuales se sometieron a analisis comparativo por SEARCH/MATCH. Para la muestra LTA22 se obtuvo una unica fase

correspondiente a una LTA-sodica con tarjeta PDF-39-222, en la muestra SOD5 se obtuvieron cuatro fases, la principal correspondiente a una Sodalita-Sódica con tarjeta PDF-76-1639 y tres fases en trazas correspondientes a impurezas de aluminosilicatos sodicos de relación molar Si/Al de 1 con tarjetas PDF-39-222, PDF-83-2151 y PDF-42-216. En el caso de la zeolita tipo faujasita FAU8 se obtuvieron dos fases despues del analisis comparativo por SEARCH/MATCH una fase correspondiente a una Faujasita X de relación molar Si/Al de 1,25 intercambiada con amonio con tarjeta PDF-39-139 y otra fase correspondiente a otra Faujasita X con sodio y relación molar Si/Al de 1,2 con tarjeta PDF-70-4285.

Todos los estudios arrojaron que para la fase LTA es posible obtener la fase pura en cualquiera de las condiciones de síntesis, lo cual no ocurre con la Sodalita y la Faujasita las cuales solo son posible de obtener bajo condiciones especificas de síntesis.

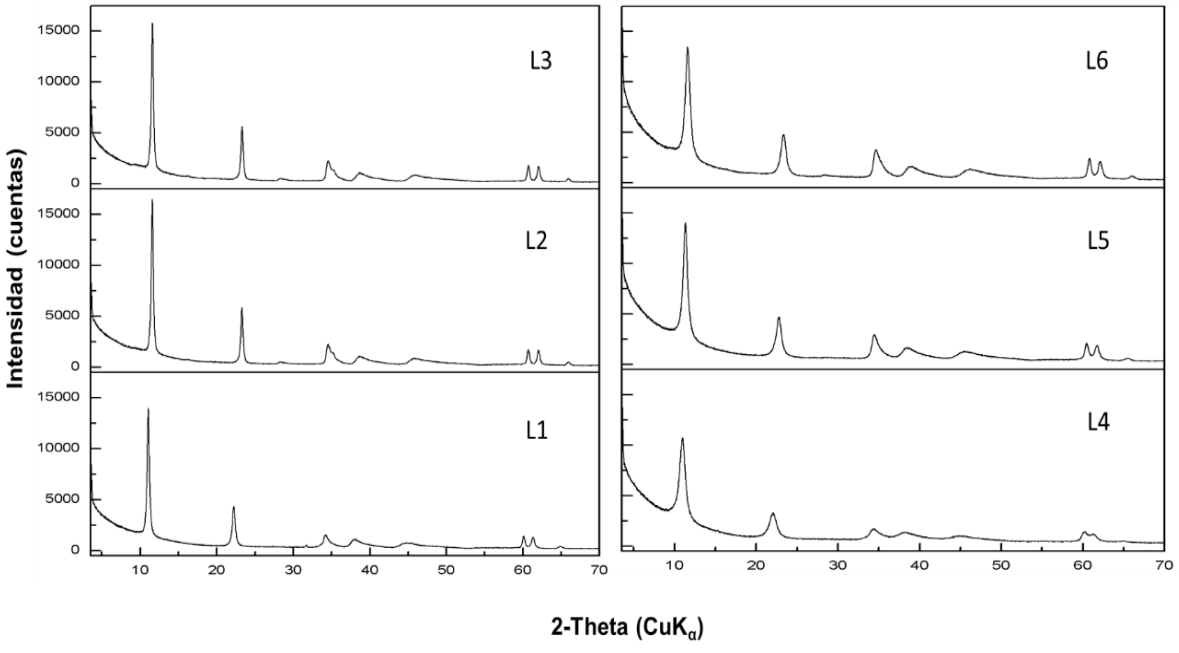
Figura 13. Síntesis a partir de NaOH-NH_4OH como mezcla extractora.



6.4. Síntesis de hidróxidos doble laminar del tipo HDL-CO_3

Los hidróxidos dobles laminares se sintetizaron mediante el procedimiento de coprecipitación a baja saturación con dos soluciones alcalí diferentes, NaOH y NH_4OH, los patrones de difracción obtenidos en las síntesis se muestran en la **Figura 14**. El análisis comparativo fue realizado con el programa SEARCH/MATCH en donde los HDLs del L1-L6 presentan el mismo patrón de difracción característico de un hidróxido doble laminar (LDH) del tipo Hidrotalcita con PDF-35-965 con el plano (003) ubicado en 11,60° 2-theta indicando que es carbonatada. Se evidencia ensanchamiento en las reflexiones de los HDLs L4, L5 y L6 correspondientes a los sintetizados con NH_4OH como base, en comparación con los sintetizados con NaOH, igualmente presentan menor intensidad de cuentas, lo cual permite afirmar que presentan menor cristalinidad.

Figura 14. Síntesis de HDL a partir de NaOH y NH_4OH.



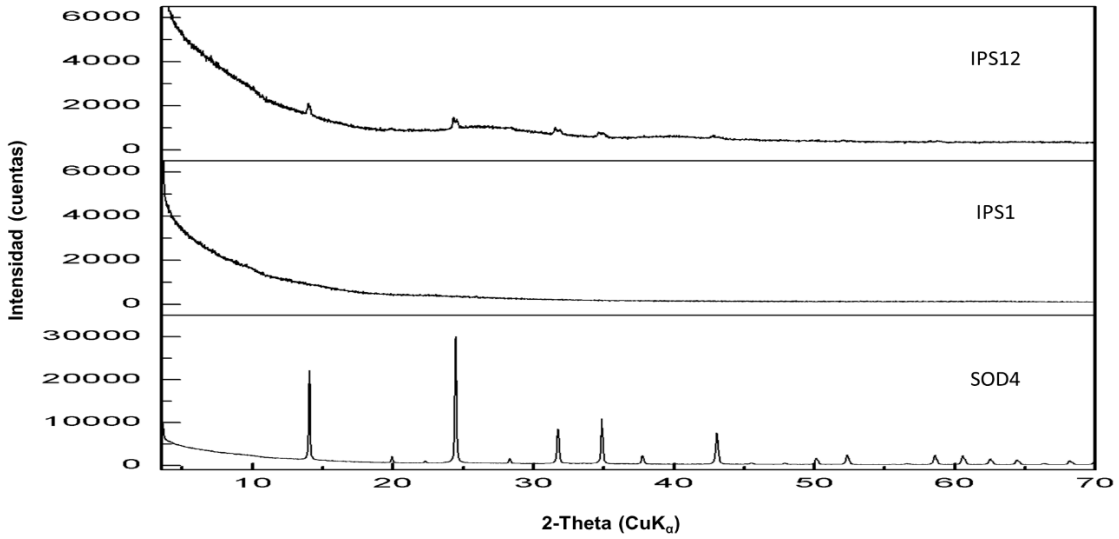
6.5. Tratamientos químicos aplicados a los núcleos de las zeolitas.

6.5.1. Amorfización de las zeolitas

La amorfización de las zeolitas se realizó empleando tres soluciones de $AlCl_3.6H_2O$ con diferentes concentraciones para cada uno de los materiales. Se pudo realizar el seguimiento para los sólidos tratados con concentraciones de cloruro de aluminio de 0,01M y 0,05M como se observa en la **Figura 15** para el caso del sólido SOD4. El sólido tratado con 0,1M se disolvió totalmente por lo cual no se pudo medir el perfil de difracción.

El tratamiento con cloruro de aluminio al sólido SOD4 evidenció que el sólido IPS1 no presentó ninguna fase cristalina (ver **Figura 15**), lo anterior se debe a que el $AlCl_3$ actúa como ácido de Lewis desestabilizando los enlaces oxohidróxidos que mantienen unidos los cristalitos y prolongan el aumento del tamaño de estos, por esta razón el $AlCl_3$ actúa disminuyendo el tamaño del cristal de forma homogénea de la zeolita; al aumentar la concentración del $AlCl_3$ como en el caso del IPS12 (ver **Figura 15**) se observa la presencia de algunos picos correspondientes a la fase sodalita con PDF-76-1639 y un alza sobre el background del perfil alrededor de 25° 2-Theta, lo que evidencia la amorfización del material zeolitico pero no la disminución del tamaño de todos los cristales del sólido.

Figura 15. Amorfización con cloruro de aluminio 0,01M y 0,05M para la zeolita Sodalita.



El mismo comportamiento se observó para los sólidos LTA4 y FAU5 al tratarse con cloruro de aluminio 0,01M y 0,05M como se observan en las **Figuras 16 y 17**, correspondientemente para cada sólido, observándose una disminución en el tamaño del cristal de las fases zeolíticas del sólido inicial y un aumento en la amorficidad a medida que se aumenta la concentración del ácido de Lewis, evidenciado por una alza en el background del perfil alrededor de 25° 2-Tetha. En los sólidos IPL1 e IPL10 se evidencian pequeños picos correspondientes a la zeolita LTA con PDF-39-222 al igual que en los perfiles de los sólidos IPF1 e IPF10 los cuales corresponden a fases cristalinas de la zeolita Faujasita con PDF-38-237.

Figura 16. Amorfización con cloruro de aluminio 0,01M y 0,05M para la zeolita LTA.

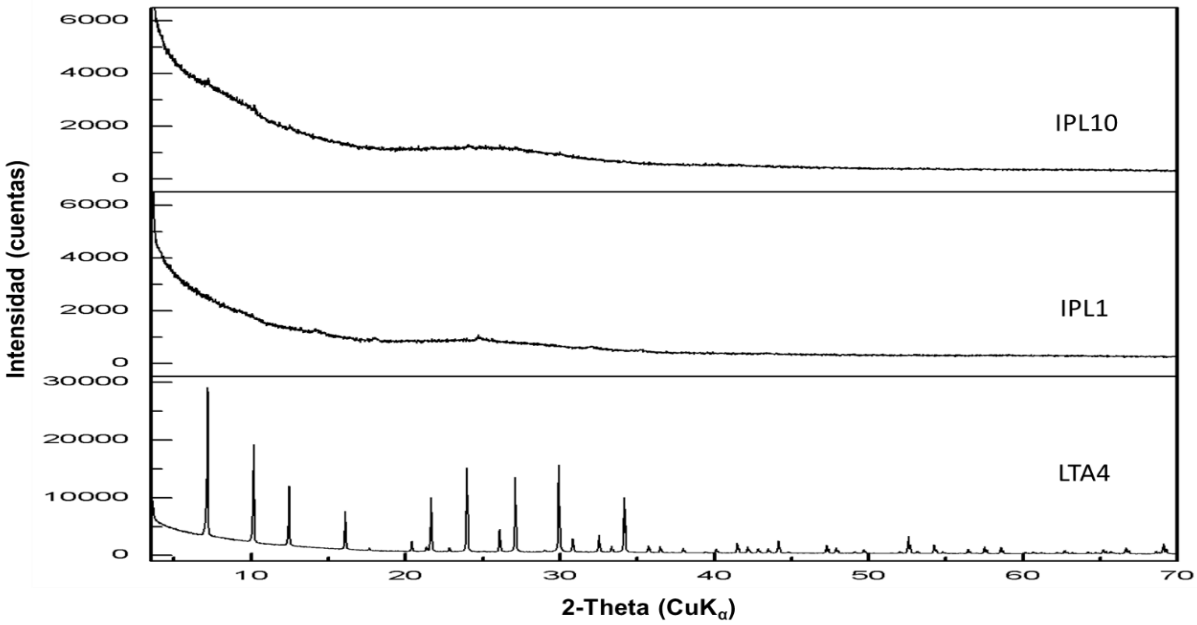
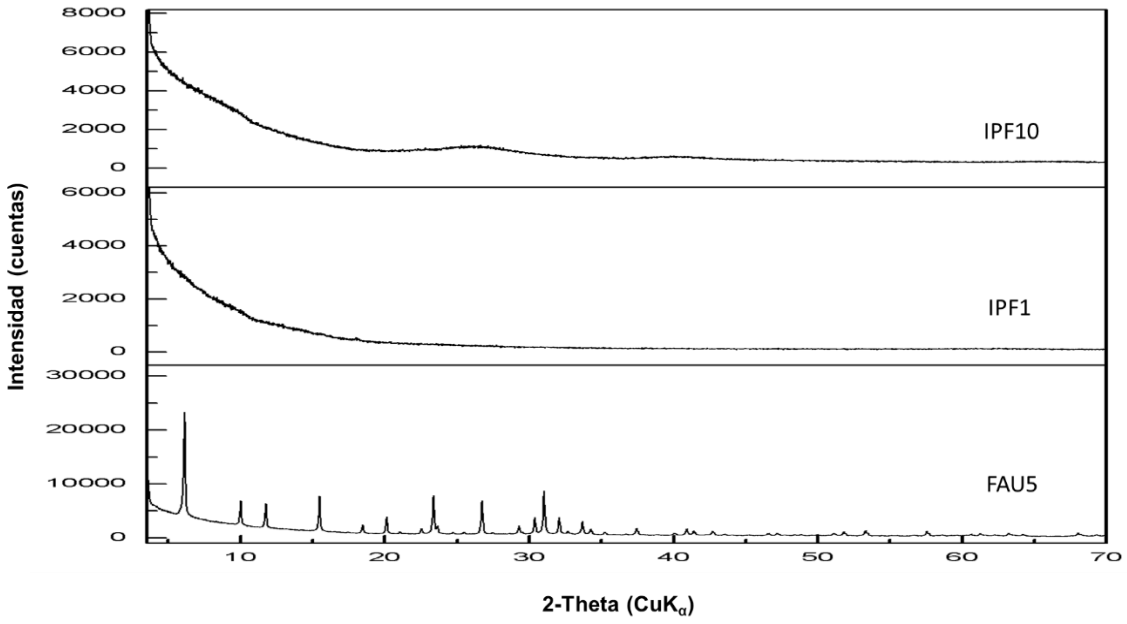
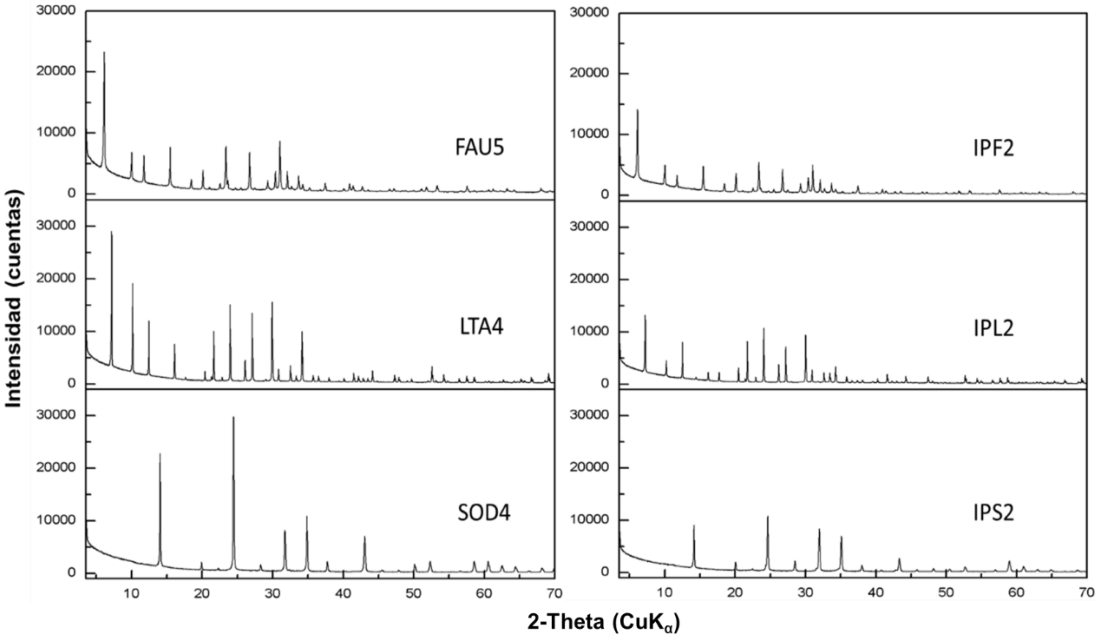


Figura 17. Amorfización con cloruro de aluminio 0,01M y 0,05M para la zeolita LTA.



Al variar el ácido de Lewis por cloruro de magnesio se obtuvo disminución en la cristalinidad de los sólidos SOD4, LTA4 y FAU5 respecto a los sólidos iniciales pero como se observa en la **Figura 18** para los sólidos IPS2, IPL2 e IPF2 no hay pérdida de la fase cristalina inicial como ocurre cuando se emplea Cloruro de Aluminio. Se mantienen las fases zeoliticas en los sólidos SOD4 y FAU5 y se evidencia una migración de fase a otra zeolita LTA con PDF-732340 la cual se observa en el sólido IPL2.

Figura 18. Amorfización con cloruro de Magnesio 0,01M para las zeolitas SOD4, LTA4 y FAU5.



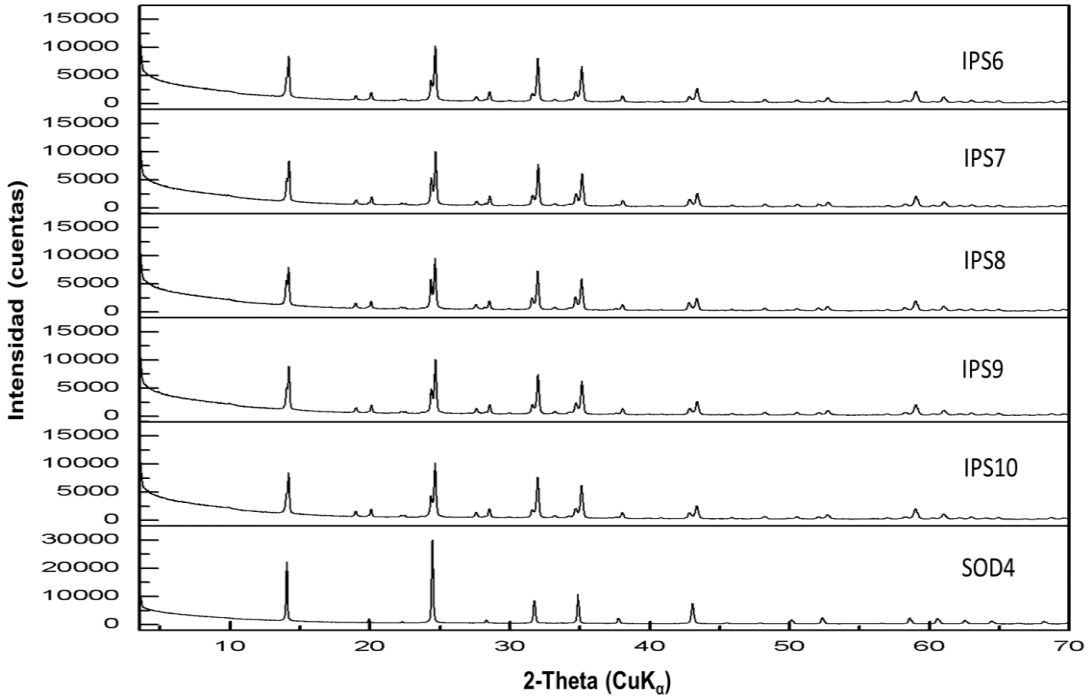
6.5.2. Descarbonatación en medio etanolíco asistida con ultrasonido

Luego del tratamiento de descarbonatación para los tres sólidos SOD4, LTA4 y FAU4 a diferentes tiempos de ultrasonido, se buscó con el tratamiento con NH_4Cl generar in situ la descomposición del carbonato depositado en la superficie zeolítica, facilitando así un mayor acceso a sus poros, y

el empleo del medio alcohólico como fuente de protones a temperaturas superiores a la ambiente **(Iyi & Yamada, 2012).**

En la **Figura 19** se observan los patrones de difracción de la zeolita sodalita**,** los sólidos luego de cada tratamiento se sometieron a analisis comparativo por SEARCH/MATCH en donde para los 5 sólidos IPS10, IPS9, IPS8, IPS7 e IPS6 se mantiene la sodalita con tarjeta PDF-76-1639 y se encontraron 3 fases zeoliticas nuevas las cuales se atribuyen a migraciones de la fase sodalita, correspondientes a fases con relación Si/Al 1 con diferente hidratación y tarjetas PDF-40-102, PDF-31-1270 y PDF-41-535.

Figura 19. Descarbonatación en medio etanolíco del sólido SOD4.



El mismo tratamiento se realizó a los sólidos LTA4 y FAU5 arrojando los patrones de difracción que se observan en la **Figura 20 y 21** en donde no se observan cambios en ninguno de los sólidos luego de los tratamientos, por lo cual luego de emplear el análisis comparativo por SEARCH/MATCH se observa que se mantiene la fase correspondiente a la zeolita LTA del sólido LTA4 con tarjeta PDF-39-222 y la fase correspondiente a la zeolita Faujasita del sólido FAU5 con tarjeta PDF-38-237.

Figura 20. Descarbonatación en medio etanolíco del sólido LTA4.

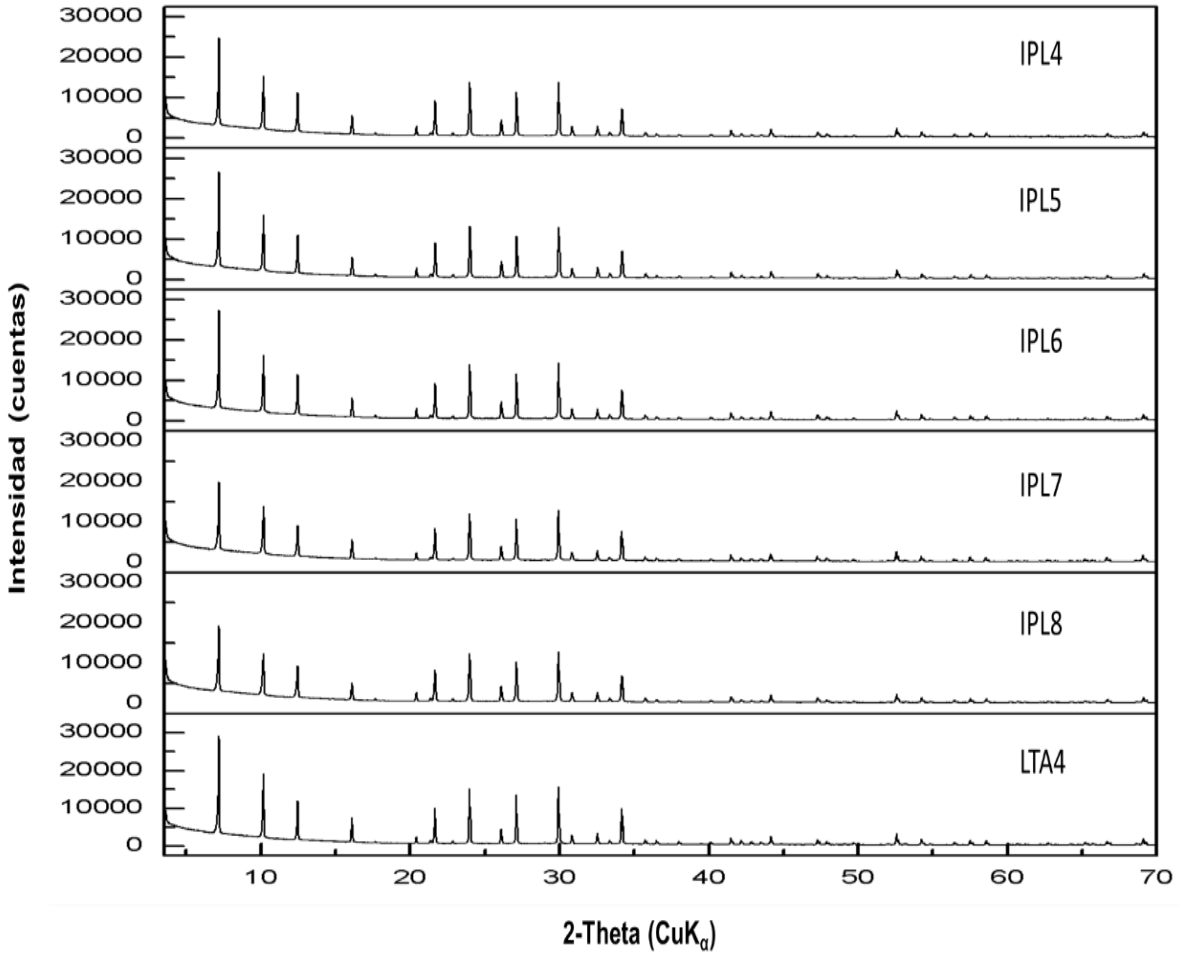
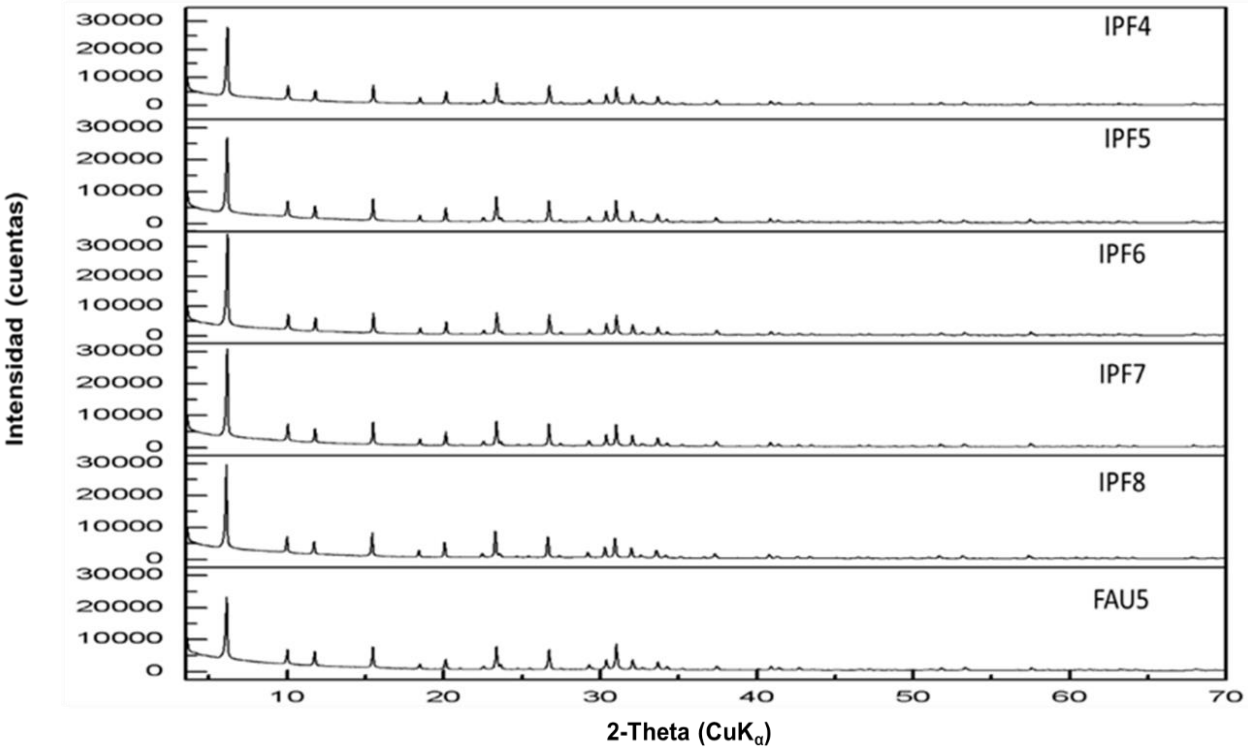


Figura 21. Descarbonatación en medio etanolíco del sólido FAU5.



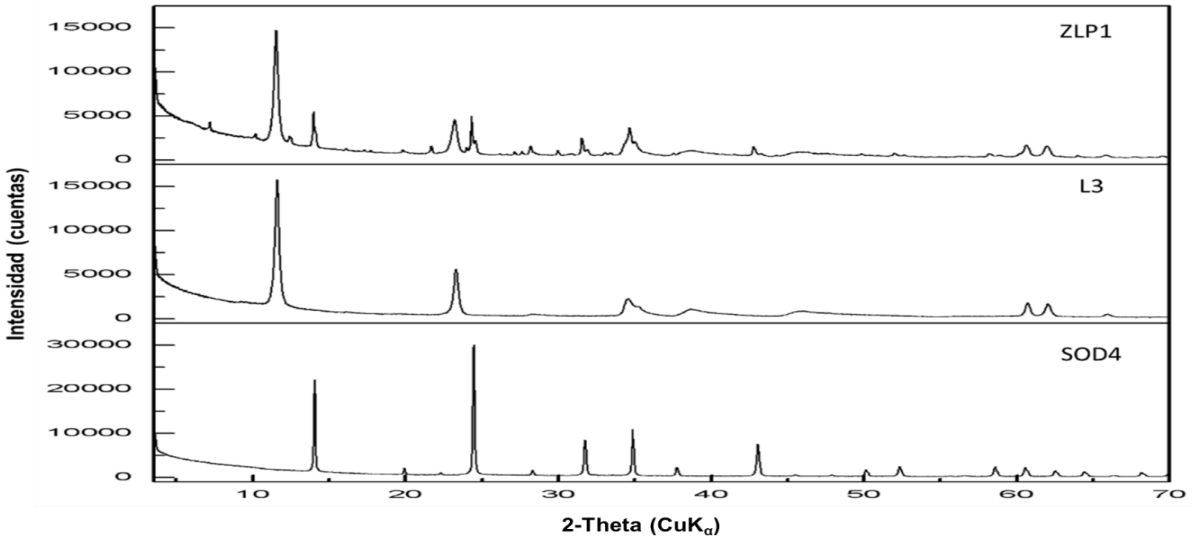
6.6.Síntesis de los materiales híbridos HDL-Zeolita

6.6.1. Síntesis por reconstrucción térmica

Obteniéndose los precursores para la síntesis de los materiales híbridos HDL-Zeolita, se realizó la síntesis por reconstrucción térmica empleando núcleos de las zeolitas SOD4, LTA4 y FAU 5 y del Hidróxido Doble Laminar L3. La primera síntesis arrojo los patrones de DRX descritos en la **Figura 22**, evidenciando que el material ZLP1 registró las reflexiones características de las fases Sodalita PDF-76-1639, LDH-CO_3^{2-} PDF-35-965 y pequeñas reflexiones de la zeolita LTA PDF-42-216 y una LTA anhídrida con tarjeta PDF-39-223. Lo cual indica que bajo las condiciones de

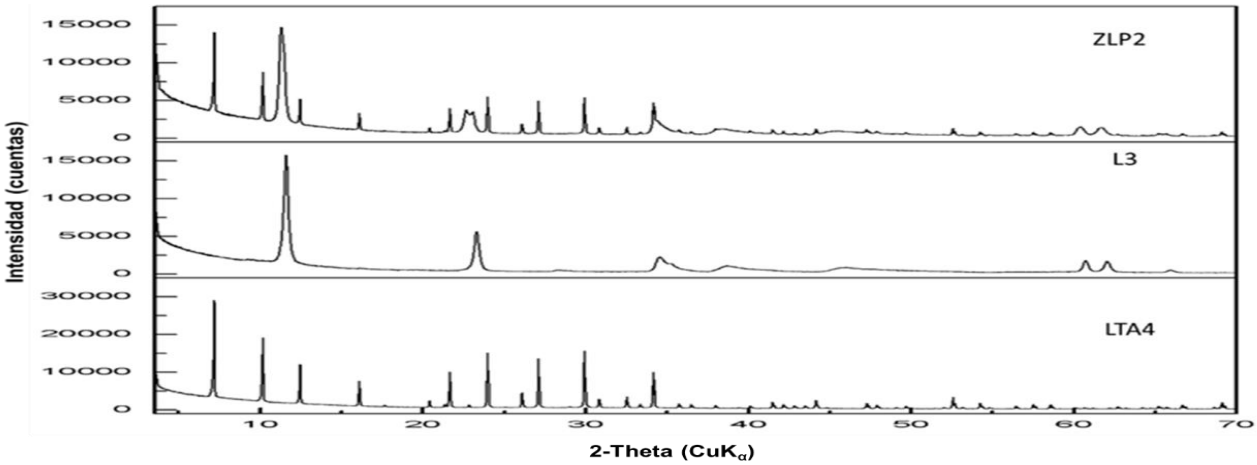
síntesis del LDH sobre la sodalita, se generan condiciones hidrotérmicas óptimas para la evolución estructural desde la caja sodalítica a la zeolita tipo LTA.

Figura 22. Patrón de difracción de la síntesis por reconstrucción del sólido SOD4.



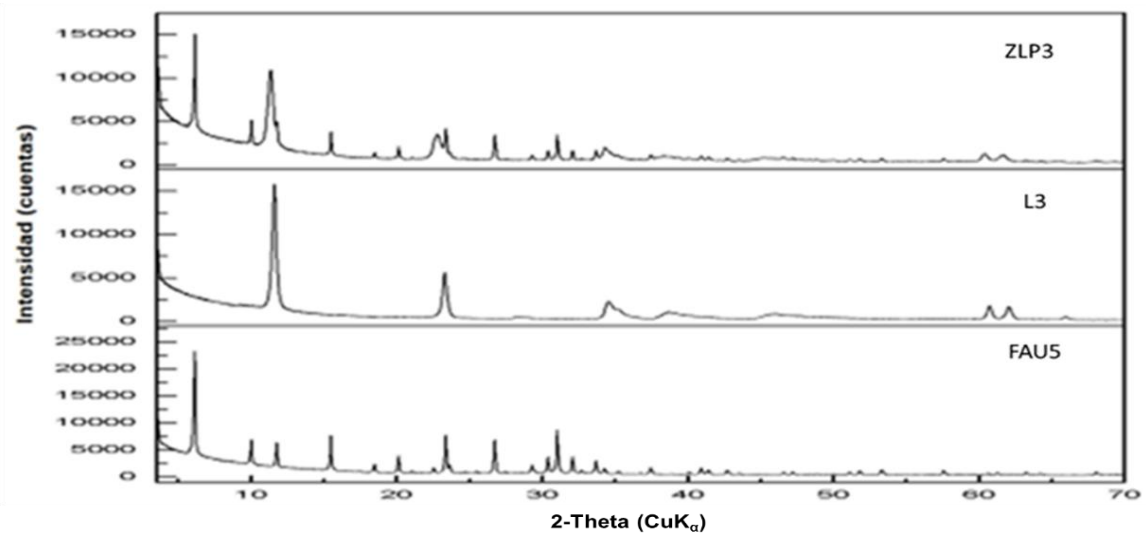
Empleando la zeolita LTA4 como precursor en la síntesis por reconstrucción para la LTA se presentan los perfiles de difracción en la **Figura 23** en donde se observan reflexiones en el sólido ZLP2 característicos de la zeolita LTA4 PDF-39-222 y al LDH-CO_3^{2-} PDF-35-965.

Figura 23. Patrón de difracción de la síntesis por reconstrucción del sólido LTA4.



Siguiendo el mismo procedimiento que para las zeolitas SOD4 y LTA4 se realizó la reconstrucción para la zeolita FAU5 como se muestra en el patrón de difracción en la **Figura 24** donde se observa que se mantienen las fases de faujasita con tarjeta PDF-38-237 y de LDH-CO_3^{2-} PDF-35-965 en el sólido obtenido ZLP3.

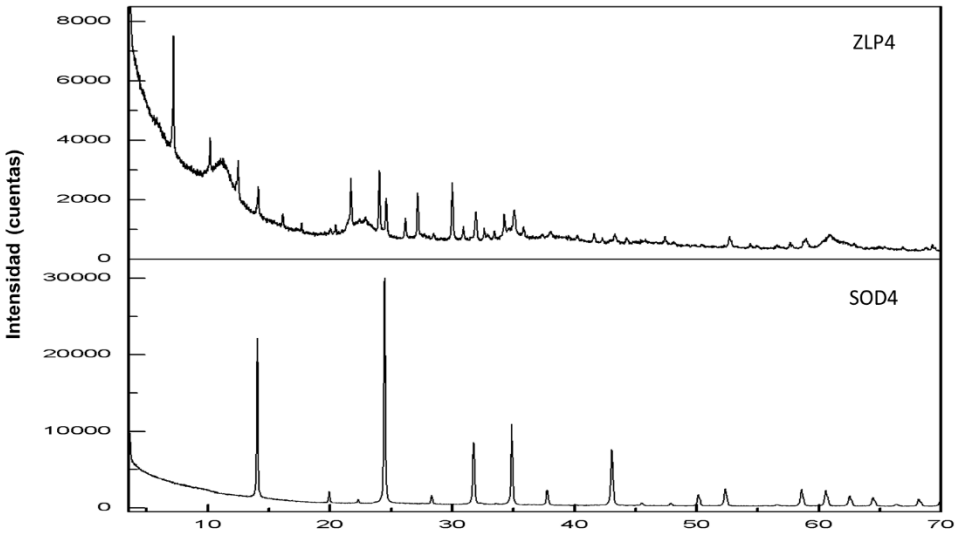
Figura 24. Patrón de difracción de la síntesis por reconstrucción del sólido FAU5.



6.6.2. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación

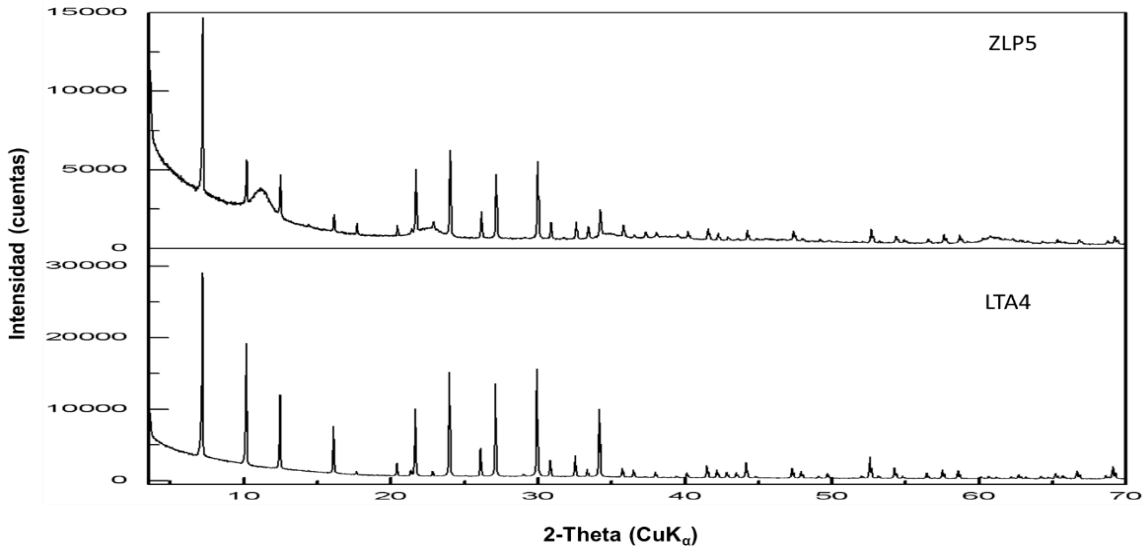
En la síntesis por cooprecipitación para el sólido SOD4 se evidenció que el material ZLP4 registró las reflexiones características de las fases Sodalita PDF-76-1639, LDH-CO_3^{2-}PDF-35-965 y pequeñas reflexiones de la zeolita LTA PDF-42-216 y una LTA anhídrida con tarjeta PDF-39-223 como se observa en la **Figura 25,** al igual que en el sólido ZLP1 obtenido mediante síntesis por reconstrucción térmica, con un aumento en la cristalinidad de la fase LTA-Na y menor cristalinidad para la fases LDH-CO_3^{2-}.

Figura 25. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido SOD4.



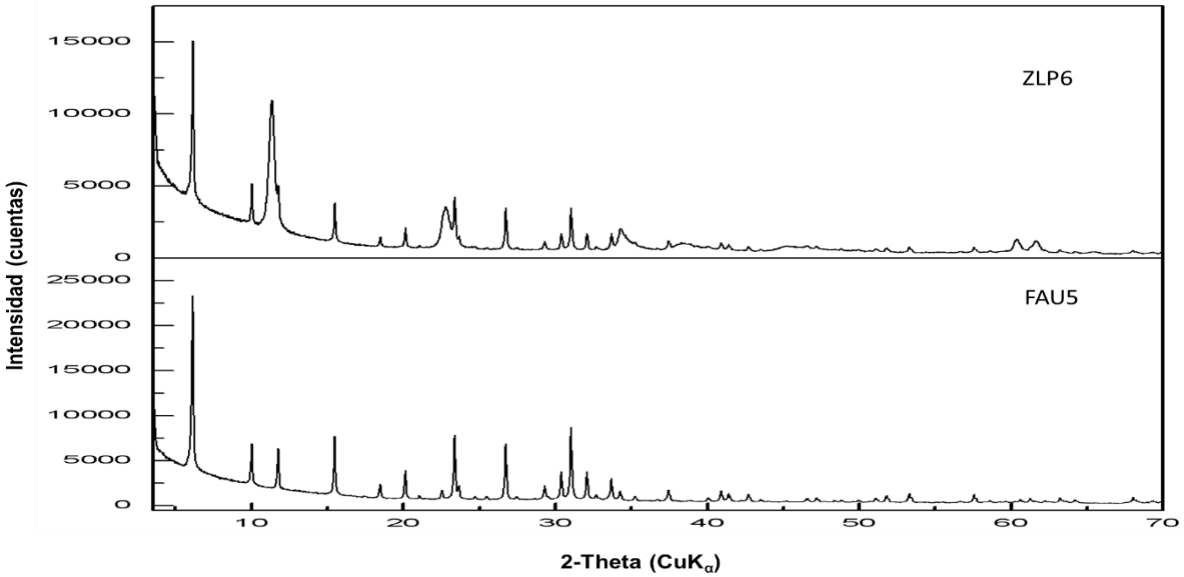
Para el sólido LTA4 luego del tratamiento de coprecipitación identificado como el sólido ZLP5 que se observa en la **Figura 26**, se registraron reflexiones características de zeolita LTA con tarjeta PDF-39-222 y dos LDH-CO_3^{2-} con PDF-89-460 y PDF-89-461 manteniendo la fase de la zeolita LTA que se registró para el tratamiento por reconstrucción denominado como ZLP2.

Figura 26. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido LTA4.



En el caso del sólido FAU5 luego de la síntesis por coprecipitación aparecen reflexiones como se observan en la **Figura 27** para el sólido ZLP6 correspondientes a una zeolita Faujasita con tarjeta PDF-38-237 y al HDL-CO_3^{2-} PDF-51-1525 del tipo Quintinita, manteniendo la fase Faujasita que se observa en el sólido ZLP3 obtenido por reconstrucción.

Figura 27. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido FAU5.



Al realizar el mismo procedimiento de síntesis por coprecipitación para las zeolitas luego del tratamiento de amorfización se observó para los tres sólidos ZLP9 (ver **Figura 28**), ZLP13 (ver **Figura 29)** y ZLP11 (ver **figura 30**) la aparición de reflexiones correspondientes a HDL con PDF-43-72 para el sólido ZLP9, LDH-CO_3^{2-} con PDF-89-5434 para el sólido ZLP11 y dos fases correspondientes a una zeolita LTA con PDF-89-5421 y un HDL con PDF-43-72. El tratamiento permitió el crecimiento de la fase del HDL, sin aumentar el tamaño de los cristales de zeolita permitiendo pensar que fuese posible que se encontraran dentro de las láminas del HDL lo cual no

fue respaldado por el corrimiento en el plano (001) ya que la distancian interplanar se mantiene correspondiendo a aniones del tipo OH- y CO_3^{2-}.

Figura 28. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido IPS1.

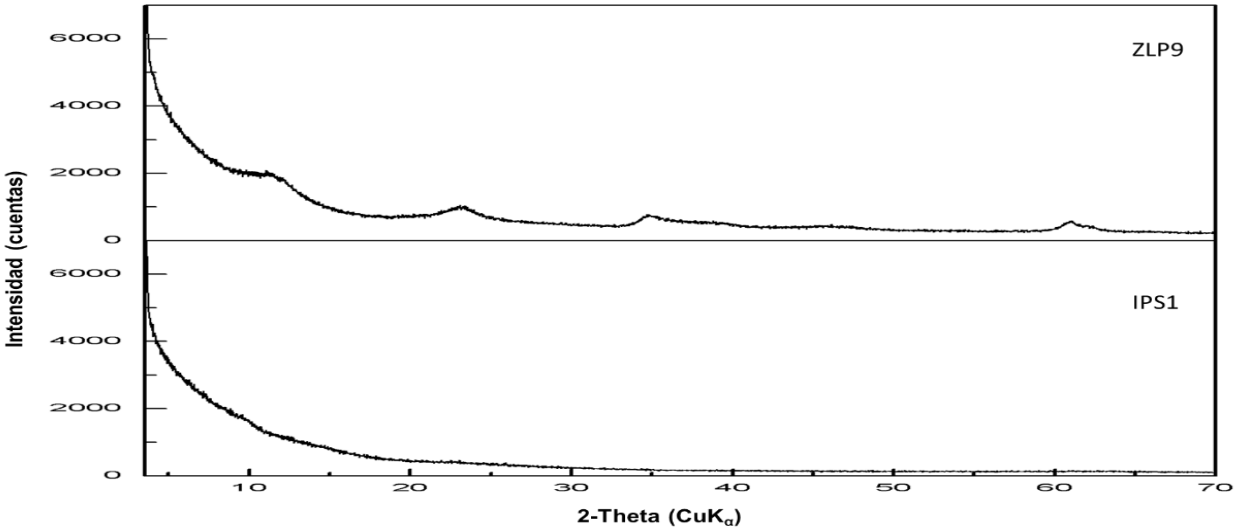


Figura 29. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido IPF1.

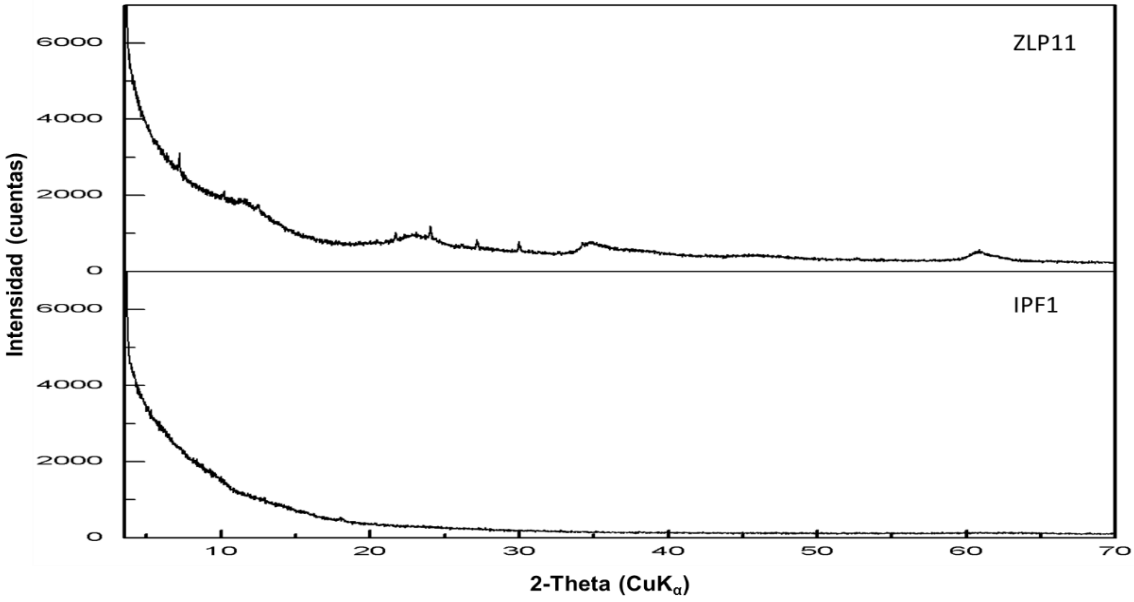
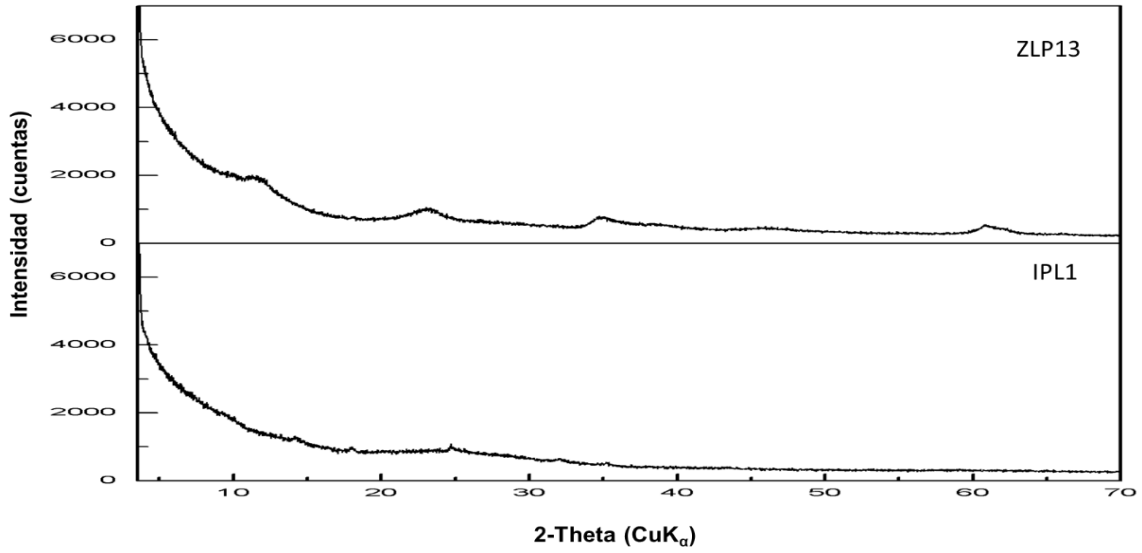


Figura 30. Patrón de difracción de la síntesis por cooprecipitación del sólido IPL1.



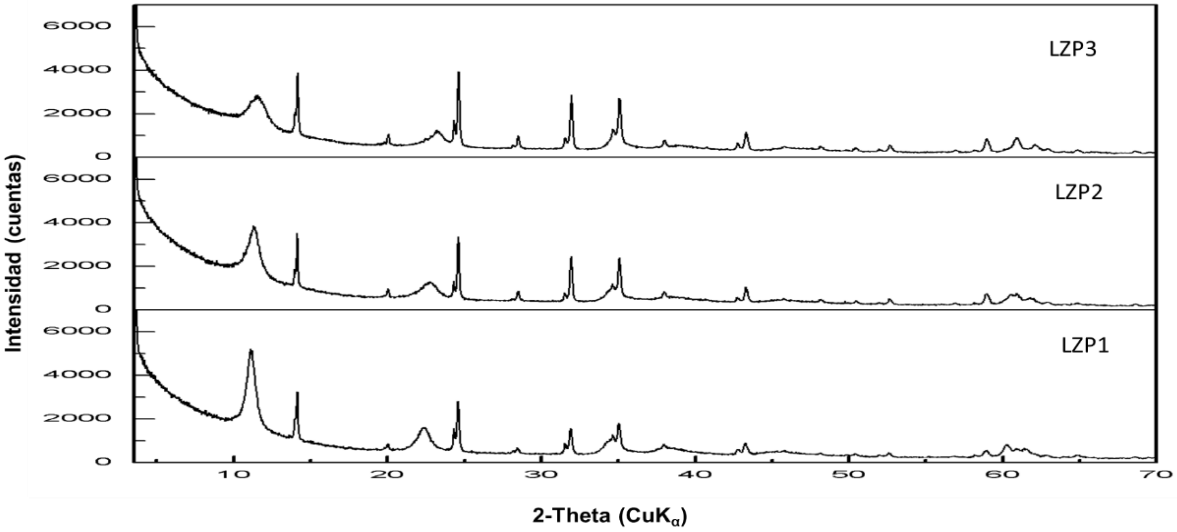
6.6.2.1. Síntesis por cooprecipitación con variación en la relación molar del HDL.

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis que en el ítem 6.6.2.se emplearon los sólidos SOD3 y SOD4 correspondientes a zeolitas tipo sodalita a las cuales se les agregaron soluciones de cloruro de magnesio y aluminio con relaciones Mg/Al x= 0,20 , 0,25 y 0,33.

Para el sólido SOD3 se obtuvieron 3 muestras denominadas LZP1, LZP2 y LZP3 las cuales se observan en la **Figura 31** en donde las fases encontradas varían al cambiar la relación Mg/Al, para el sólido LZP1 se encuentran reflexiones de zeolita sodalita con tarjeta PDF-81-705, y una fase de relación Si/Al 1 con tarjeta PDF-42-216, al igual que la fase correspondiente al HDL que se forma insitu HDL-CO_3^{2-} con tarjeta PDF 89-461. Para el sólido LZP2 se encuentran dos fases atribuidas a zeolitas sódicas con relación Si/Al 1 con tarjetas PDF-42-216 y PDF-40-102 y una fase de HDL con tarjeta PDF-35-965. En el caso del sólido LZP3 se encuentran dos fases atribuidas a zeolitas

sódicas con relación Si/Al 1 con tarjetas PDF-42-216 y PDF-88-1190 y una fase de HDL con tarjeta PDF-35-1275. Las condiciones hidrotérmicas a las que se sometió el sólido SOD3 modificó la hidratación de la fase inicial por lo que en cada sólido se presentan diferentes fases de tipo sodalita, igualmente la relación de los cloruros de magnesio y aluminio dan lugar a la formación de diferentes fases de HDL.

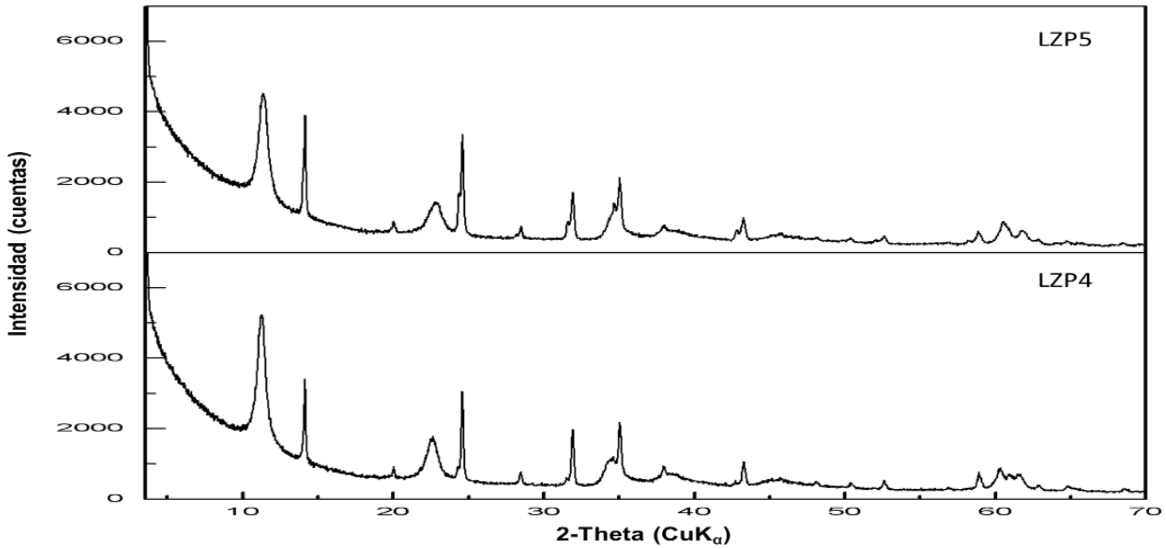
Figura 31. Patrón de difracción de la síntesis por coprecipitación del sólido SOD3 con HDL x= 0,20, 0,25 y 0,33.



Para el sólido SOD4 se obtuvieron dos sólidos los cuales se observan en la **Figura 32** denominados LZP4 y LZP5 para HDL x=0,20 y 0,25 en donde se obtuvieron reflexiones de zeolita sodalita con tarjeta PDF-81-704 dos zeolitas con relación Si/Al de 1 con PDF-40-102 y PDF-42-216 así como un HDL con PDF 19-748 para el sólido LZP4. Para el sólido LZP5 se obtuvo una fase Sodalita con PDF-81-705, una fase LTA con PDF 42-216 y un HDL con tarjeta PDF 35-965. La síntesis empleando HDL x =0,33 para este mismo sólido (SOD4), se realizó previamente denominada como ZLP4 el cual se muestra en la figura 25 en donde se encuentran reflexiones de Sodalita PDF-76-1639, LDH-CO_3^{2-}PDF-35-965 y pequeñas reflexiones de la zeolita LTA PDF-42-216 y

una LTA anhídrida con tarjeta PDF-39-223 como se mencionó previamente. La modificación en las fases encontradas se debe al tratamiento hidrotérmico el cual realiza variaciones en la hidratación y en la formación de fases de HDL.

Figura 32. Patrón de difracción de la síntesis por cooprecipitación del sólido SOD4 con HDL x= 0,20, 0,25 y 0,33.



6.6.2.2. Tratamientos térmicos

Los sólidos luego de obtener pastillas y calcinar a 650°C identificadas como C1-C6, presentaron diversas fases como se observan en los perfiles de difracción en la **Figura 33**, en donde en algunos se mantenía la misma fase de aluminosilicatos con relación Si/Al 1, igualmente se presentó la formación de Periclasas (MgO) y aluminosilicatos de magnesio y sodio como se observa en la **Tabla 3**. El tratamiento a altas temperaturas provocó la pérdida de la fase de Hidróxido doble laminar y la formación de óxidos de las sales empleadas como aluminio y magnesio debido a esta pérdida de fase, así como la formación de diferentes zeolitas de relación molar Si/Al 1 debido a la deshidratación de las fases iniciales dando lugar a zeolitas con diferentes hidrataciones.

Figura 33. Patrón de difracción de los sólidos obtenidos por cooprecipitación después del tratamiento térmico a 600°C.

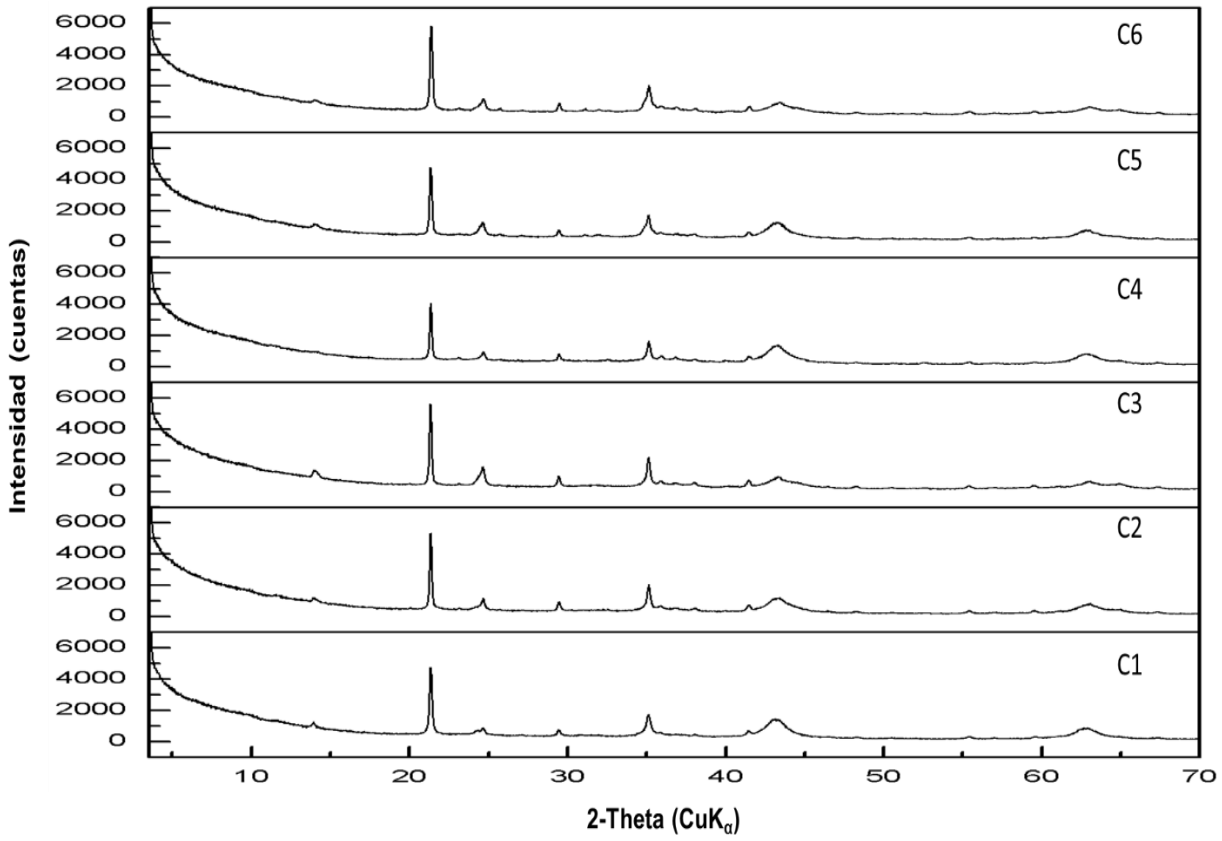


Tabla 3.
Fases formadas para los sólidos C1-C6 luego del tratamiento térmico a 600°C.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Aluminosilicato Si/Al= 1 PDF-11-220	x	x	x	x	x	
Aluminosilicato SI/AL=1 PDF- 52-1342	x	x		x		x
Periclasa (MgO) PDF-75-1525	x	x				
Sodalita PDF-89-9099	x					

Aluminosilicato de sodio y magnesio PDF-49-8	x					
Sodalita PDF-37-476		x				
Aluminosilicato Sodio Si/Al = 1 PDF-88-1190				x	x	x
Periclasa (Mgo) PDF-89-4248						x
Sodalita PDF-81-704			x			
Aluminosilicato De Sodio Si/Al PDF-81-2081						x

Los sólidos descritos en el ítem 6.6.2.1 y sintetizados mediante coprecipitación se emplearon para realizar pastillas, las cuales, se sometieron a 950°C obteniéndose los sólidos del C7-C12, después, los materiales se analizaron por DRX mediante la realización de análisis cualitativos empleando el software comercial search match, como se observa en la **Figura 34**. Los análisis arrojaron diversas fases, las cuales se presentan en la **Tabla 4**, dando lugar a la formación de nuevos materiales cristalinos, como la fosterita, espinelas, nuevos aluminosilicatos e hidróxidos dobles laminares, lo anterior, debido a la influencia de la temperatura, la cual permitió en algunos casos la destrucción de las estructuras formadas inicialmente y la formación de óxidos o espinelas de los cationes iniciales.

Figura 34. Patrón de difracción de los sólidos obtenidos por cooprecipitación después del tratamiento térmico a 950°C.

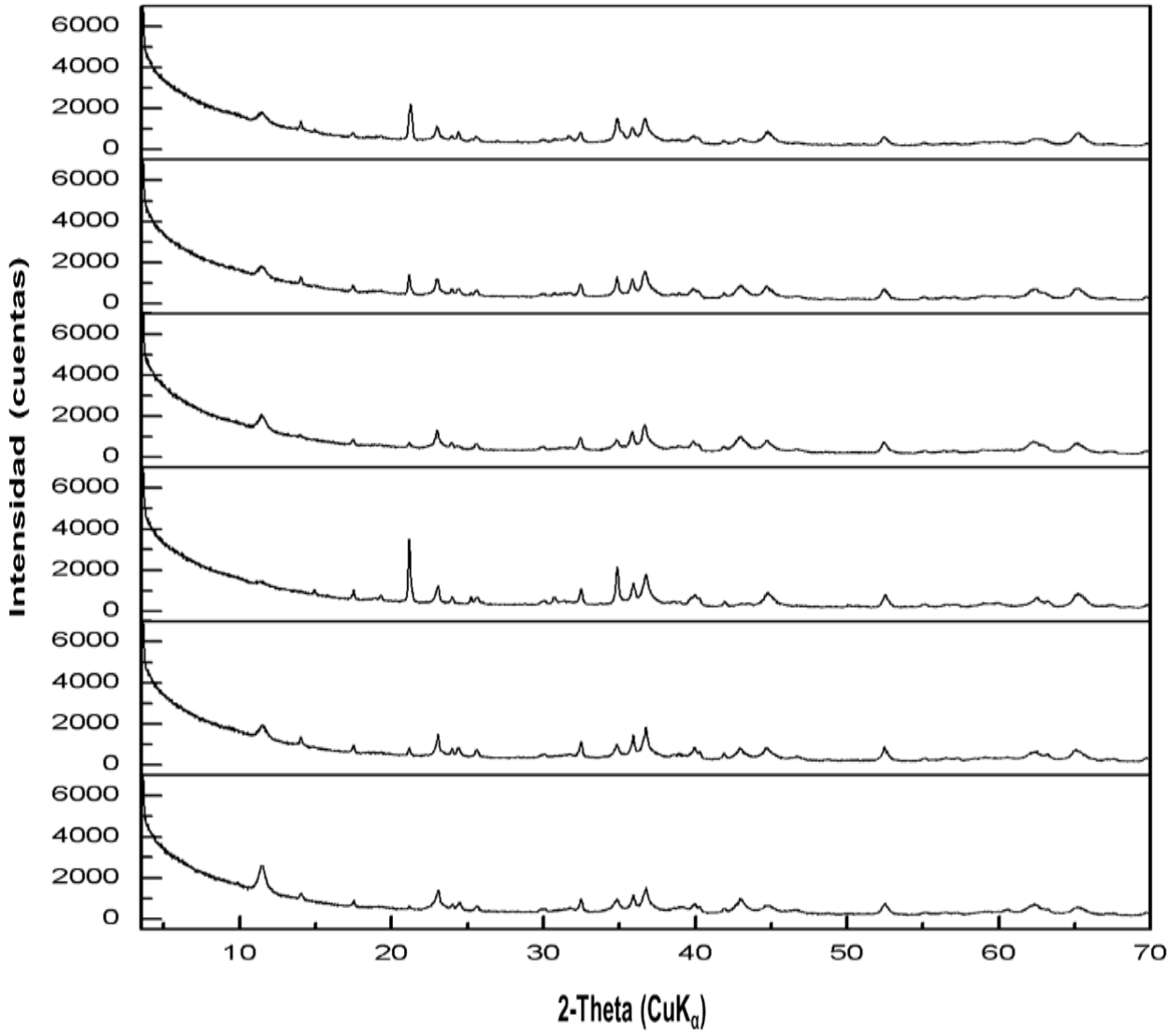


Tabla 4.
Fases formadas para los sólidos C7-C12 luego del tratamiento térmico a 950°C.

	C7	*C8*	*C9*	*C10*	*C11*	*C12*
Fosterita PDF-84-1402	x	x		x		
Hidróxido de sodio alumino carbonato PDF-49-757	x	x				
Hidróxido de aluminio y magnesio PDF 35-1275	x	x				
Espinela PDF-75-1797	x			x	x	
Espinela PDF-75-1798		X	x			
Aluminosilicato de sodio Si/Al 1 PDF-49-2			x			
Hidróxido de aluminio y magnesio PDF-43-72			x		x	
Aluminosilicato de sodio Si/Al 1 PDF-49-1			x			
Hidróxido de aluminio y magnesio PDF-48-601				x		
Aluminosilicato de sodio PDF-84-698				x	x	

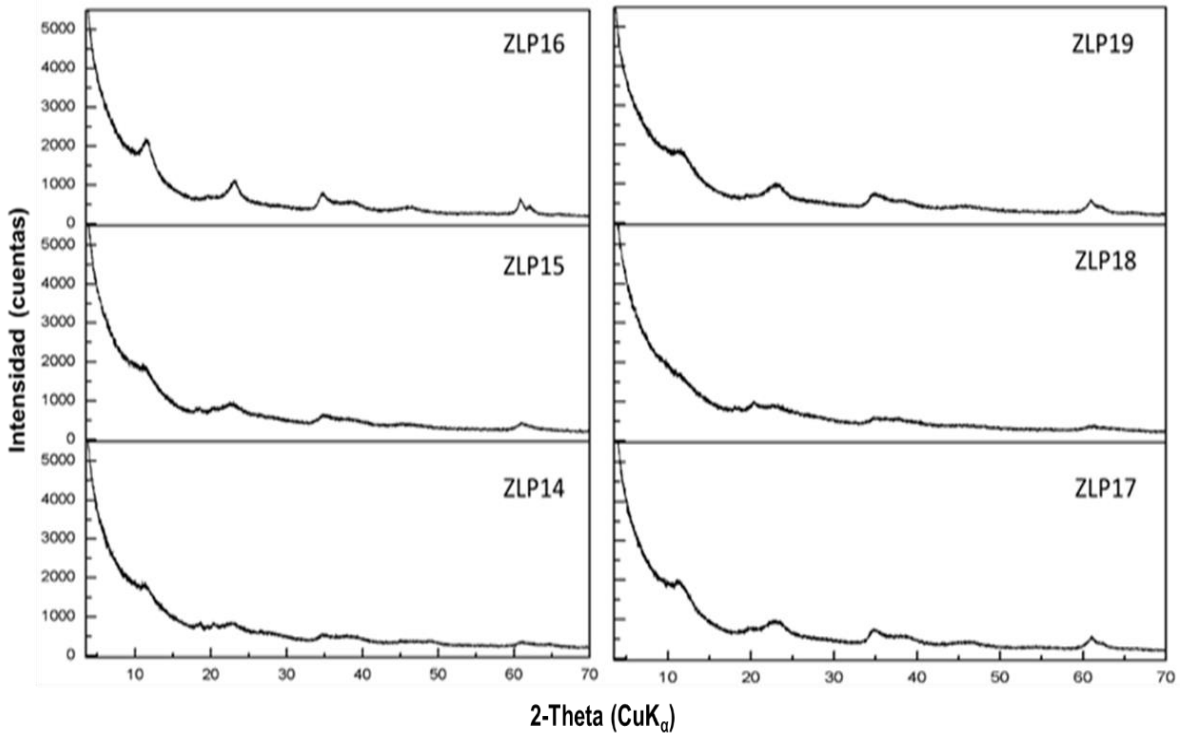
Fosterita *PDF-89-5130*	x	
Aluminosilicato *PDF-33-1203*	x	
Fosterita *PDF-85-1374*		x
Espinela *PDF-74-1132*		x
Hidróxido de aluminio y magnesio *PDF- 48-601*		x
Hidróxido de aluminio y magnesio *PDF-43-71*		x
Aluminosilicato de sodio *Si/Al 1* *PDF-49-6*		x
Aluminosilicato Hidratado *PDF-72-2329*		x

6.6.2.3. Estudio del tiempo de reacción

Después de aplicar el mismo protocolo de síntesis descrito en el ítem 5.6.2. en 0,2000g de las muestras IPS1, IPL1e IPF1 y variando el tiempo de reacción a 4 y 8 días. Se obtuvieron los perfiles de DRX para los seis sólidos como se observan en la **Figura 35**.

Para el sólido IPS1 se obtienen los sólidos ZLP14 y ZLP17 con 4h y 8h de reacción presentan la misma fase correspondiente a un HDL con tarjeta PDF-43-72 en donde solo se identifica esta única fase para el sólido ZLP17 a diferencia del sólido ZLP14 con 4h en donde se identifican además dos fases de HDL con PDF-35-1274 y la fase quintinita HDL-CO_3^{2-} con tarjeta PDF-51-1525. Para el sólido IPL1 se obtienen dos sólidos ZLP15 y ZLP18 luego de las síntesis se obtienen dos fases de HDL para el sólido ZLP15 una quintinita HDL- CO_3^{2-} con PDF-51-1528 y otra con PDF-35-965. Finalmente para el sólido IPF1 se obtuvieron los sólidos ZLP16 y ZLP19 en donde se encontró una fase de HDL con PDF-35-1275 para el ZLP16 y dos fases diferentes de HDL con PDF- 43-72 y una Quintinita HDL- CO_3^{2-} con PDF- 51-1528. Se observa que no hubo consistencia en los HDL formados presentándose para algunos hidróxidos doble laminares con carbonato y en otros sin él, de igual manera no se presentó consistencia en las fases formadas para el mismo solido con diferentes tiempos de reacción.

Figura 35. Patrones de difracción de la síntesis por cooprecipitación de los sólidos, IPS1, IPL1e IPF1 con tiempo de reacción de 4h y 8h.



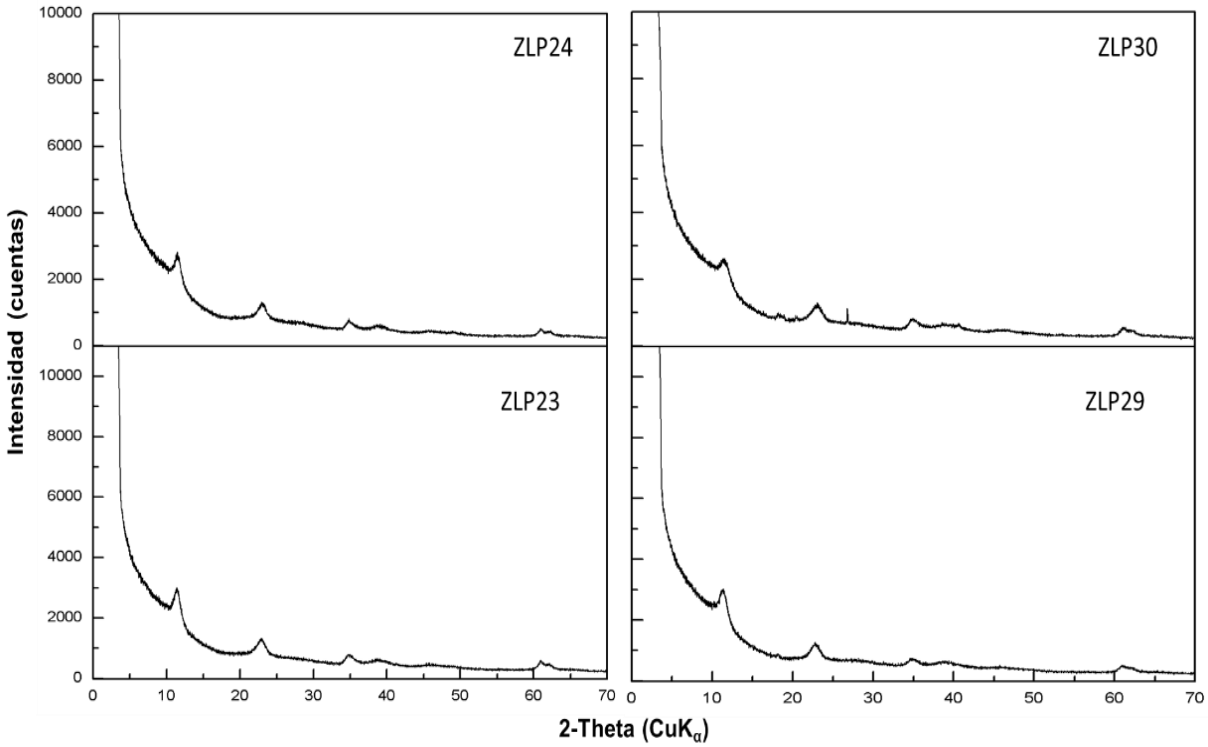
6.6.3. Síntesis por cooprecipitación a baja saturación con NH_4OH como agente precipitante.

Luego de realizar la síntesis mencionada en ítem 5.6.3. empleando como precursores las zeolitas amorfizadas IPS1, IPS12, IPL1, IPL10, IPF1 e IPF10, como agente precipitante NH_4OH 3M y variando los tiempos de reacción tiempos de 3 y 6 horas a 90°C. Se obtuvieron los perfiles de los sólidos provenientes de sodalitas amorfizadas identificados como ZLP23, ZLP24, ZLP29 y ZLP30 como se muestran en la **Figura 36**.

Después de la síntesis por coprecipitación, se observa un perfil con poca cristalinidad sin reflexiones correspondientes a la zeolita y con una huella correspondiente al HDL. Se identifica una única fase y se observa que el pico con índice de Miller (001) se encuentra en una distancia de 7,80Å, el cual, comparado con el HDL de referencia, el cual se encuentra a 7,62 Å muestra una diferencia de espacio interlaminar de 3 Å para la intercalación y 2,82 Å para el HDL. Si se compara el valor del espacio interlaminar de la intercalación con el tamaño mínimo de la sodalita que es de 8.13 Å indicaría que la intercalación no fue efectiva. Los cuatro perfiles evidencian la misma huella y la misma intensidad.

Se realizó el análisis cualitativo para cada sólido donde se observa que en el caso de los sólidos ZLP23, ZLP24, ZLP29 y ZLP30 ajusta la misma fase, correspondiente al Hidróxido de Aluminio y Magnesio con tarjeta PDF 48-601.

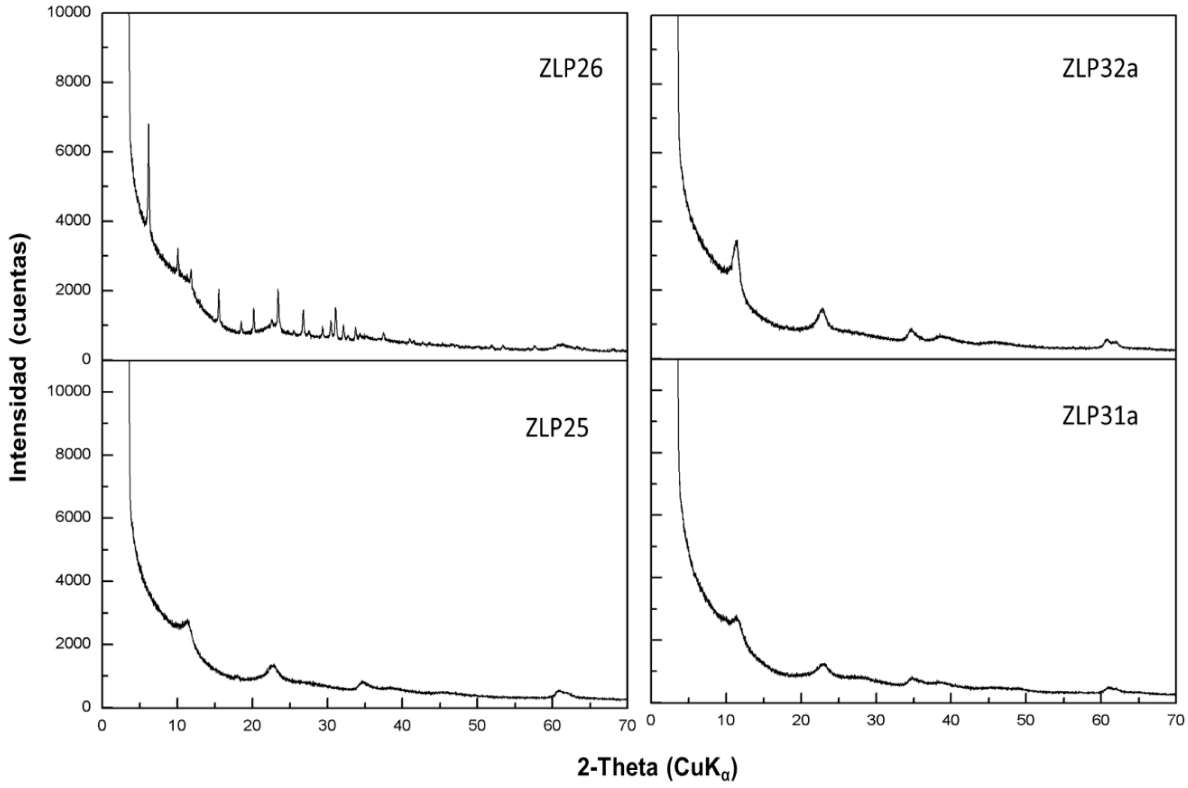
Figura 36. Patrones de difracción de la síntesis por cooprecipitación utilizando NH_4OH de los sólidos, IPS1 e IPS12.



Se obtuvieron los sólidos ZLP25, ZLP26, ZLP31a y ZLP32a a partir de la síntesis por coprecipitación de IPF1 e IPF10 los cuales se muestran en la **Figura 37.** Los perfiles presentan la misma huella diferenciándose en la cristalinidad como en el caso de la muestra ZLP31a .Igualmente para el sólido ZLP26 se evidencian unas pequeños señales atribuidas a una fase zeolítica, debido a que el sólido del cual se partió para la intercalación era una mezcla y la Faujasita pura. Los otros tres presentaron la misma huella desplazada hacia la derecha. En este caso el espacio interlaminar fue de 2,99 Å para todos los sólidos debido a que el máximo de la señal se encuentra en 7,79 Å.

Se realizó el análisis cualitativo para los sólidos empleando el software comercial SEARCH/MATCH en donde para el sólidos ZLP25 se ajusta una fase HDL con PDF 39-964 la cual es un Hidróxido de aluminio y Magnesio Hidratado. Para el sólido ZLP26 se encontraron dos fases, una correspondiente a un Hidróxido de aluminio y magnesio con tarjeta PDF 54-1030 y una Faujasita de relación molar Si/Al 1,65 y tarjeta PDF 12-228. Los sólidos ZLP31a y ZLP32a presentaron la misma fase HDL con PDF 35-965 el cual es un hidróxido de aluminio y magnesio Hidratado.

Figura 37. Patrones de difracción de la síntesis por coprecipitación utilizando NH_4OH de los sólidos, IPF1 e IPF10.

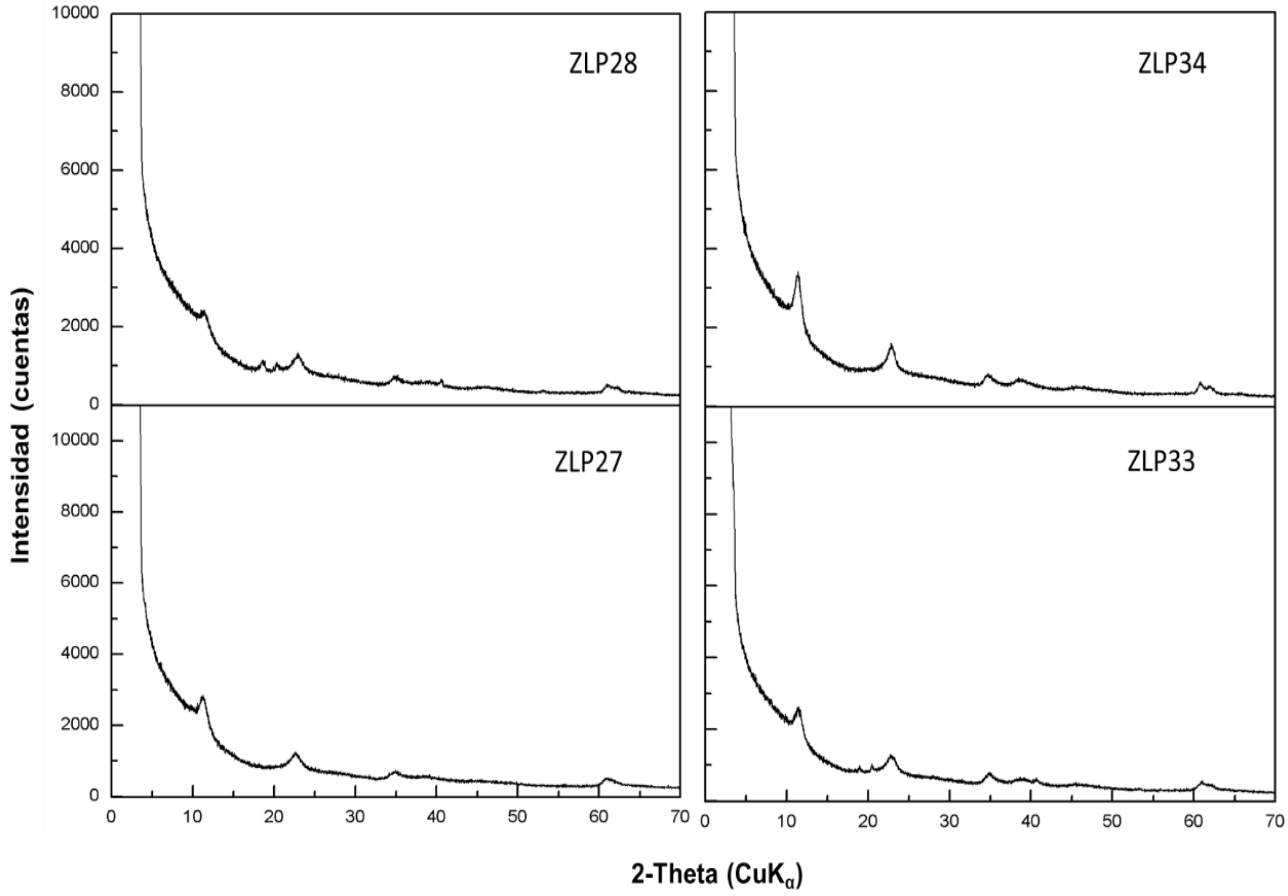


Para las muestras provenientes de la zeolita LTA las cuales son IPL1 e IPL10 la reflexión máxima se encuentra en 7,76 Å para todos los perfiles ya que presentan la misma huella, el espacio interlaminar se calcula de 2,96 Å. Los patrones de DRX de los sólidos ZLP27, ZLP28, ZLP33 y ZLP34 se presentan en la **Figura 38**.

Se realizó el análisis cualitativo para los sólidos empleando el software comercial SEARCH/MATCH en donde para las muestra ZLP27 y ZLP28 se encuentra una fase correspondiente a un Hidróxido doble laminar de magnesio y aluminio hidratado con tarjeta PDF 43-72, adicionalmente para la muestra ZLP28 se encuentra una fase de Bayerita la cual es un Hidróxido de Aluminio con PDF 77-117, que pudo haberse formado por un exceso del cloruro de

aluminio en la mezcla de cloruros en el momento de formarse la fase. La muestra ZLP33 presentó tres fases, dos hidróxidos dobles laminares uno con PDF 35-965 y otro con PDF 48-601 variando en la hidratación. Igualmente se asignó una fase correspondiente a un hidróxido de aluminio con PDF 77-117 identificado como Bayerita, la muestra ZLP34 presentó una fase única como correspondiente al mismo hidróxido doble laminar de magnesio y aluminio hidratado con tarjeta PDF 35-965 que la muestra ZLP33.

Figura 38. Patrones de difracción de la síntesis por coprecipitación utilizando NH_4OH de los sólidos, IPL1 e IPL10.

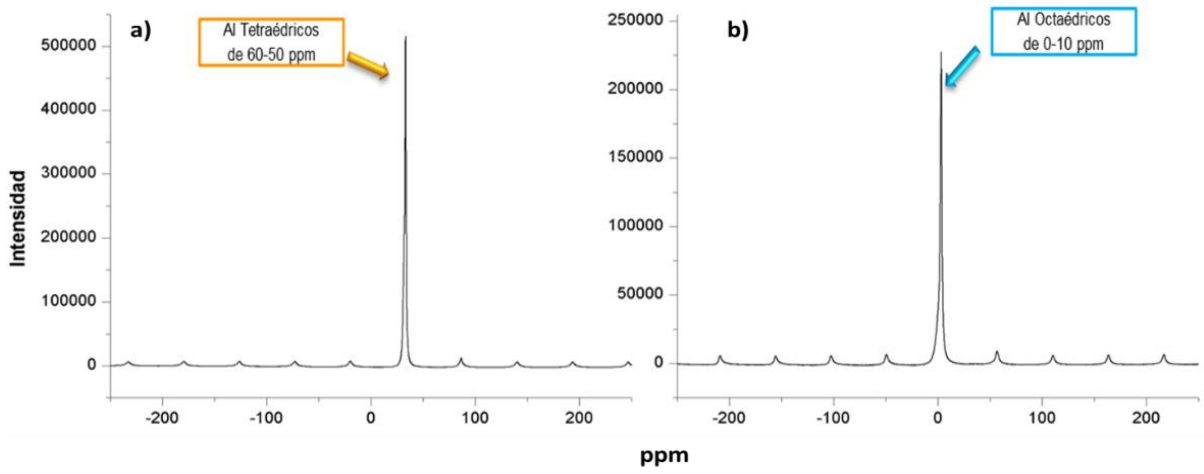


6.7. Estudio de la Coordinación por RMN de ^{27}Al

Se realizó el análisis por RMN de ^{27}Al para el sólido SOD 4 atribuido a una zeolita por el análisis realizado mediante DRX. Se presenta en la **Figura 39(a)** una señal alrededor de 50 ppm atribuido a aluminios de coordinación tetraédrica. El espectro de RMN solo presenta una señal concluyendo que la coordinación del sólido correspondiente a una zeolita tipo sodalita sódica es tetraédrica.

De igual manera se realizó el análisis por RMN del sólido L3 correspondiente a un Hidróxido Doble Laminar del tipo carbonato. En la figura 39(b) se presenta el espectro obtenido para este sólido en donde se obtiene una señal en 0 ppm atribuido a Al octaédrico para la totalidad del solido lo que quiere decir que la coordinación total del HDL es seis.

Figura 39. RMN de ^{27}Al a) SOD4 b) L3

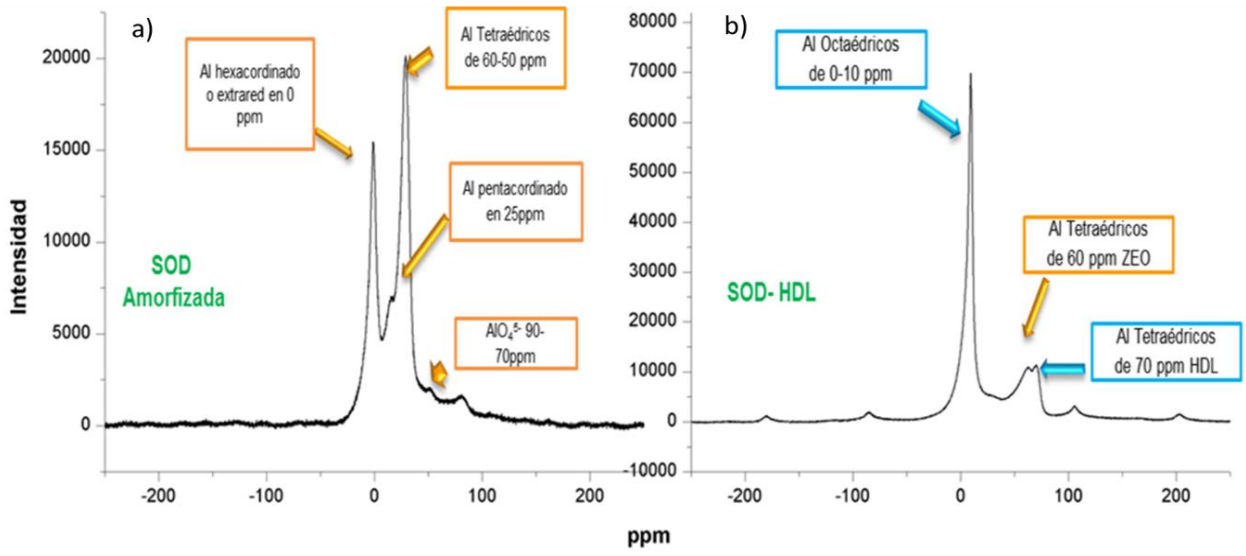


Tomando como base los espectros de RMN de ^{27}Al para la sodalita SOD4 y el Hidróxido doble laminar L3 como los precursores, se realizó el análisis por RMN para la sodalita luego de la amorfización con cloruro de aluminio 0,01M el cual se presenta en la **Figura 40(a)** en donde se observa el desdoblamiento de la señal inicial y la aparición de nuevos picos atribuidos a aluminios hexacordinados o extrared alrededor de 0 ppm, el más intenso sigue siendo el de aluminios

tetraédricos de 50-60 ppm. Se observan nuevas señales atribuidas a aluminios pentacordinados en 25 ppm y especies AlO_4^{5-} libres entre 70- 90 ppm. La aparición de estas nuevas señales la cuales se atribuyen a diferentes coordinaciones evidencian que el tratamiento con cloruro de aluminio rompe la red de aluminios tetraédricos creando diferentes coordinaciones y tamaños.

Igualmente se realizó el análisis de RMN de ^{27}Al para el hibrido IPS1+ L3 mediante coprecipitación a baja saturación en donde el espectro de RMN el cual se observa en la **Figura 40(b)** presenta tres señales la más intensa atribuida a aluminios octaédricos alrededor de 0 ppm la cual puede ser una señal del sólido IPS1 y el HDL debido a que presenta mayor intensidad en comparación a cada uno de los sólidos individuales, igualmente se observa una señal desdoblada atribuida a aluminios tetraédrico de la zeolita alrededor de 60ppm y a aluminio tetraédrico de especies deformadas del HDL a 70 ppm. Estas señales corroboran la presencia de ambas especies en sólido luego de la síntesis por coprecipitación para obtención del hibrido.

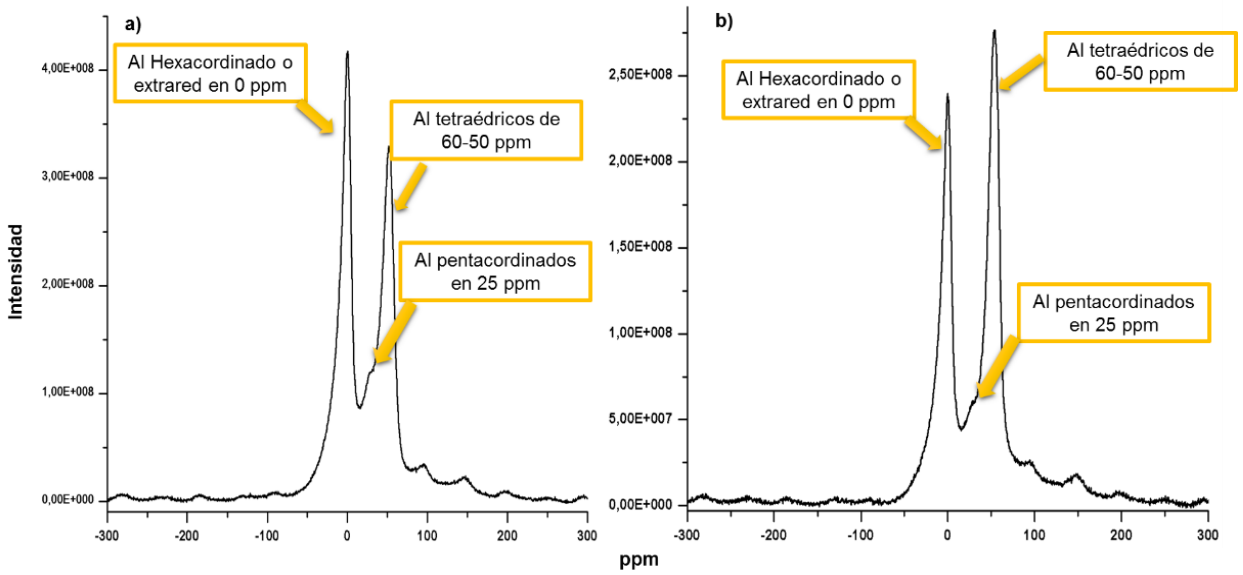
Figura 40. RMN de ^{27}Al a) IPS1 b) ZLP9



El análisis de RMN de ^{27}Al se realizó igualmente para los sólidos IPL1 e IPF1 en donde se observaron las mismas tres señales que para el sólido IPS1.

En la F**igura 41(a)** se observa que principalmente la coordinación es octaédrica para los aluminios de la LTA amorfizada IPL1 debido a que al ser menor la relación Si/Al 1 en este caso la hidratación puede deformar más fácilmente la estructura de la zeolita al contrario de lo que ocurre con la zeolita Faujasita X con relación Si/Al 1,25 en donde el armazón es de mayor tamaño y la coordinación es tetraédrica como se observa en la **Figura 41(b)** para el sólido IPF1.

Figura 41. RMN de ^{27}Al a) IPL1 b) IPF1.



El análisis por RMN de ^{27}Al nos proporcionó información sobre la naturaleza del aluminio no estructural o extrared que aparece luego de los tratamientos de amorfización y de hibridación,

debido a que este aluminio extrared juega un papel importante en la acidez de Lewis, siendo la principal fuente de actividad catalítica de los materiales. En las figuras 40 y 41 se observan señales alrededor de 0 ppm y 25 ppm que son atribuidas a aluminio no estructural, el cual, aporta mayor acidez a los sólidos sintetizados.

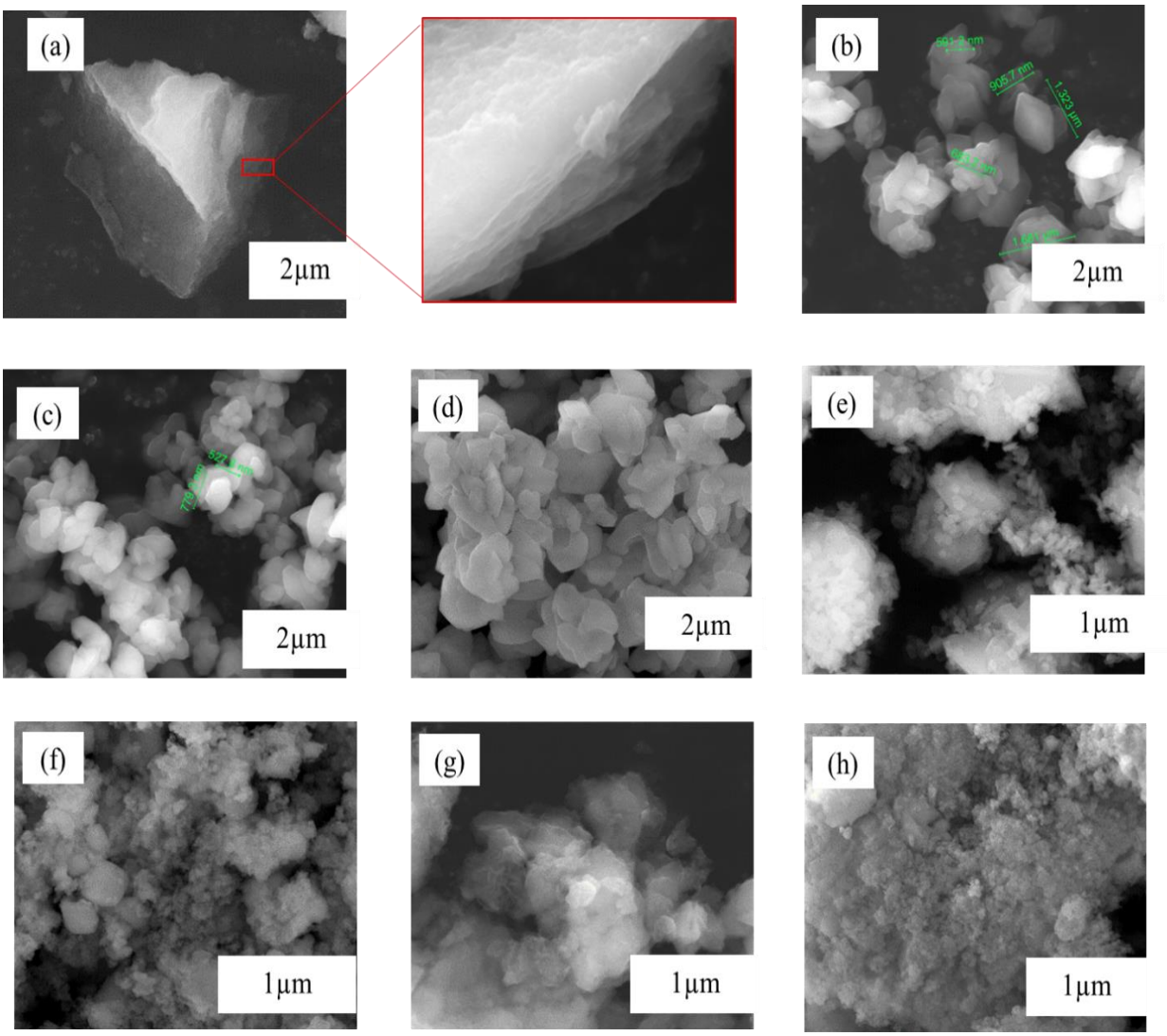
6.8.Estudio de la Morfología de los sólidos sintetizados

La **Figura 42** muestra las imágenes de SEM de la zeolita Sodalita SOD3 y del HDL L3 antes y después de los tratamientos de síntesis para la obtención del material hibrido. En la **Figura 42(a)**. se observa el apilamiento de las láminas para la formación del cristal por diversos granos laminares del LDH. En la **Figura 42(b),** se observan los cristales de la Sodalita antes de los tratamientos con morfología de paralelepípedo y tamaños entre 0.9-1.6 µm los cuales se aglomeran entre sí. Después del tratamiento de amorfización, **Figura 42(c),** hay una disminución en el tamaño de los cristales hasta 0.5-0.7 µm, manteniendo la morfología y la aglomeración. Luego de la descarbonatación con NH_4Cl, los cristales de la Sodalita se observan en maclas de paralelepípedos aglomerados (ver **Figura 42(d)**).

Después de los tratamientos de obtención de los materiales recubiertos los cuales se muestran en las **Figuras. 42(e-h)** se observan que los paralelepípedos de la zeolita Sodalita son recubiertos en la superficie por pequeñas láminas correspondientes al LDH, este fenómeno se ve más pronunciado en la síntesis del material por reconstrucción (**IPS6**), lo anterior evidencia el crecimiento por impregnación de la LDH sobre la superficie del cristal de la zeolita, esto se podría explicar por la descarbonatación térmica de la Sodalita y LDH, facilitando así el acercamiento de los cationes deshidroxilados del LDH con la superficie sodalítica sin CO_2 y H_2O, promoviendo que los grupos hidroxilo de la superficie zeolítica y sus cargas parcialmente positivas generadas

por los Al^{3+} de la superficie, interaccionen con las láminas cargadas negativamente de la LDH. En el caso de los materiales **ZLP4**, **ZLP9** y **ZLP23** realizados mediante síntesis por adición el fenómeno anteriormente descrito para **IPS6** en donde se observan las láminas recubriendo la superficie de la zeolita**,** no se evidencia debido a la preferencia de las láminas hidroxiladas del LDH por el anión cloruro, además de la perdida de la morfología paralelepípeda de la sodalita.

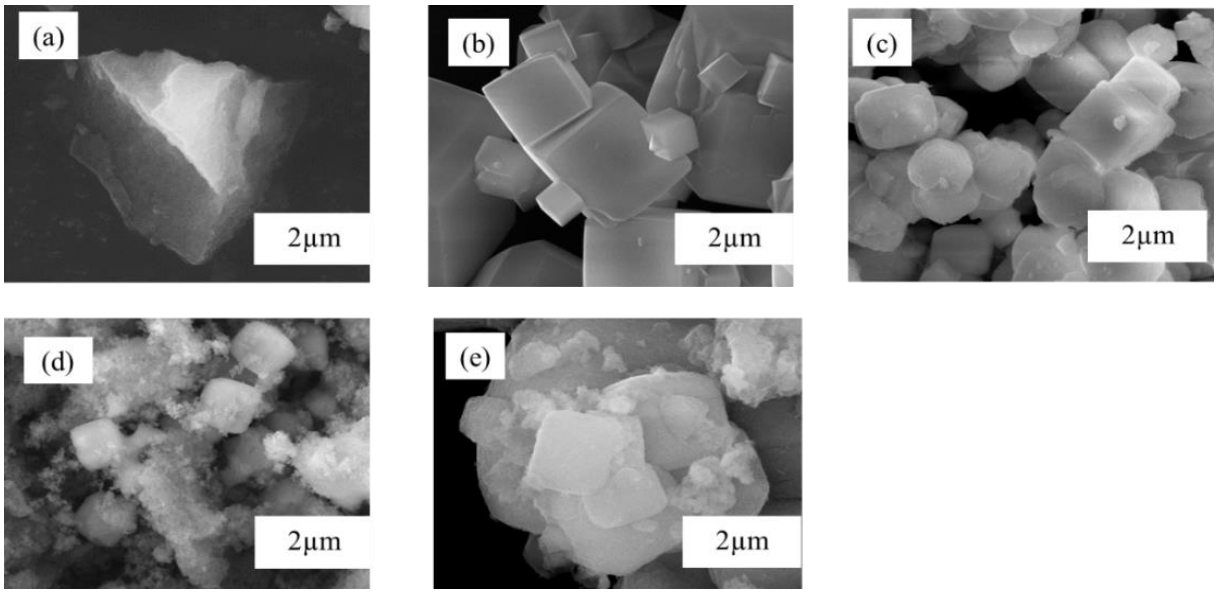
Figura 42. Imágenes de SEM de (a) L3, (b) SOD3, (c) IPS1, (d) IPS6, (e) ZLP1, (f) ZLP4, (g) ZLP9, (h) ZLP23.



Las imágenes de SEM para la zeolita LTA 4 se muestra en la **Figura 43,** en donde se realizó un seguimiento a la zeolita después de algunos tratamientos para la obtención del material híbrido. En la **Figura 43(a)** se observa el mismo SEM del HDL L3 empleado como referencia en la figura 42(a). En la **Figura 43(b),** se observan los cristales de la LTA antes de los tratamientos con morfología cúbica bien definida agrupados entre sí. Después del tratamiento de amorfización, **Figura 43(c),** hay una deformación de la morfología cubica evidenciándose en el achatamiento de las aristas y disminución en el tamaño de los cristales.

Al realizarle los tratamientos de síntesis por coprecipitación a baja saturación con la zeolita amorfizada como se muestra en la **Figura 43(d)** y sin amorfización **Figura 43(e)**. Para la zeolita amorfizada luego de la síntesis nombrada como ZLP13 se observan los cristales cúbicos de menor tamaño con aglomeraciones de pequeñas láminas alrededor de él, esto atribuido a un bajo crecimiento de las láminas del HDL y una difícil impregnación de estas sobre la superficie del HDL. En la zeolita sin amorfizar ZLP6 se observa la superficie de las LTA con pequeños grumos atribuidos al hidróxido doble laminar sobre cristales de mayor tamaño que los presentados en la **Figura 43(d)**.

Figura 43. Imágenes de SEM de (a) L3, (b) LTA4, (c) IPL1, (d) ZLP13, (e) ZLP6.

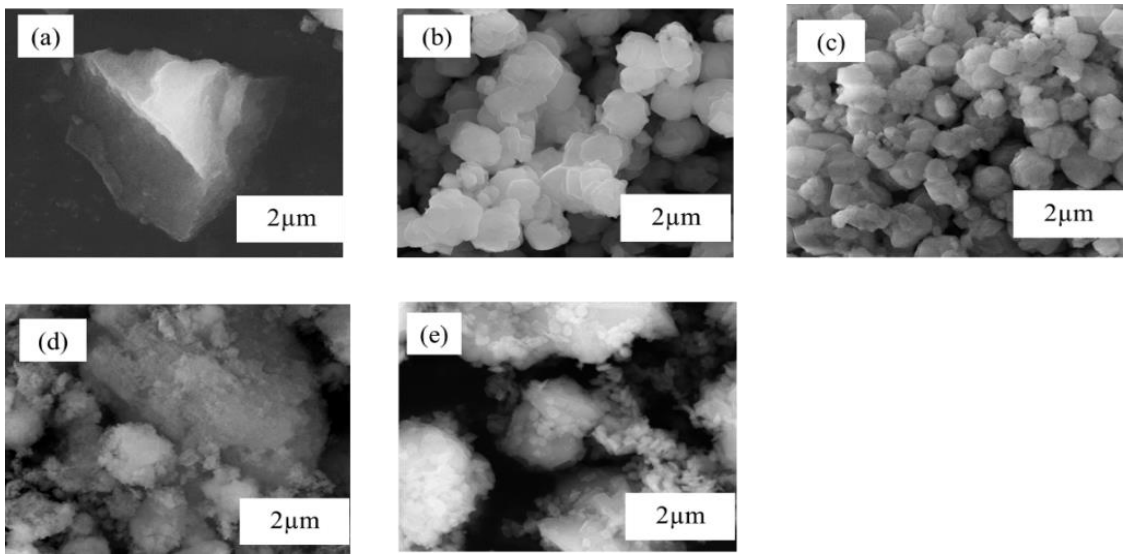


De igual forma se realizó el seguimiento de la morfología por SEM para la zeolita FAU5 y los tratamientos posteriores para la obtención del hibrido se muestran en la **Figura 44.** En la **Figura 44(a)** se presenta el SEM del HDL L3 empleado como referencia en la **Figura 42(a) y 43(a)**. En la **Figura 44(b),** se observan los cristales de la Faujasita antes de los tratamientos en forma de rombos aglomerados entre sí. Después del tratamiento de amorfización, **Figura 44(c)**, los cristales presentan una mayor aglomeración y disminución en el tamaño observándose cristales de tamaños desiguales

Al realizarle los tratamientos de síntesis por cooprecipitación a baja saturación con la zeolita amorfizada como se muestra en la **Figura 44(d)** y sin amorfización **Figura 44(e)**. Se observan similitudes en la morfología en donde el cristal está recubierto por pequeñas laminas correpondientes al HDL en el cual la lámina no creció lo suficiente diferenciándose el hibrido ZLP11 de la ZLP6 en que el ZLP11 **Figura 44(d)** presentan mayor aglomeración impidiendo la

diferenciación de los cristales, los cuales se presentan un poco más grandes en la ZLP6 **Figura 44(e)**.

Figura 44. Imágenes de SEM de (a) L3, (b) 4AU5, (c) IPF1, (d) ZLP11, (e) ZLP5.



Se realizó el análisis de EDS para los sólidos L3, SOD3, LTA4, FAU5, IPS1, IPL1, IPF1, ZLP9, ZLP11 y ZLP13 para calcular las relaciones molares Si/Al y Al/Mg en los sólidos después de cada uno de los procesos realizados.

La **Tabla 5** muestra los resultados del EDS en donde para el HDL L3 se encuentra una relación molar Al/Mg de 0,364 muy cercano al utilizado para la síntesis calculado estequiométricamente para x=0,33 para las zeolitas SOD4, LTA4 y FAU5 se encontraron relaciones molares de Si/Al de 1,005, 1,040 y 1,230 respectivamente lo que tiene concordancia con relaciones de las fases encontradas en el análisis cualitativo, las cuales presentan aluminosilicatos de relaciones molares de Si/Al de 1 para la LTA y la Sodalita y alrededor de 1,2 para la faujasita.

Para las zeolitas luego del intercambio los valores variaron muy poco pero se mantuvieron alrededor de 1 para la LTA y sodalita y de 1,2 para la faujasita; en las intercalaciones se tomaron

las mediciones en dos partes donde se observaban las pequeñas láminas atribuidas al HDL y donde se observaban los cristales atribuidos a las zeolitas dando relaciones diferentes en los dos puntos como se observa en la **Tabla 5**,esto se debe a que el aluminio aumenta al agregarle las soluciones de cloruro de aluminio para la síntesis por coprecipitación a baja saturación.

Tabla 5.
Relación molar de los sólidos obtenidos medidos por EDS.

Muestra	Si/Al	Al/Mg
L3	No	0,364
SOD3	1,005	No
LTA4	1,040	No
FAU5	1,230	No
IPS1	0,948	No
IPF1	1,170	No
IPL1	0,959	No
ZLP9	0,852	0,737
ZLP11	0,926-0,645	0,643-0,958
ZLP13	0,922-0,676	0,2974-1,067

6.9.Determinación de la capacidad acida y/o básica de los híbridos HDL-Zeolitas

Se emplearon un ácido fuerte (HCl 0,01M) y una base fuerte (NaOH 0,01M), las cuales, se titularon hasta llegar a pH 7, el volumen gastado para llevar las soluciones a pH 7, se muestra en la **Tabla 6,** en la columna 5 y fila 1, para 15mL de la base, y en la columna 4 y fila 6 para 15ml del ácido.

Basados, en el volumen gastado para cada una de las soluciones, se analizó, el efecto de mezclar, los mismos 15mL de ácido y base, con 0,01g de cada uno de los materiales descritos en la columna 1 de la **Tabla 6**; para ello, a las mezclas se les registró el pH inicial y el volumen de ácido o base gastado para llevar el pH final a 7, de acuerdo, a si el pH inicial había sido ácido o básico. De lo anterior, se estableció que la mezcla del sólido SOD3 con 15mL de NaOH, requirió 23 ml ácido, demostrando que el material tiene mayor carácter básico.

Para las mezclas de los sólidos IPS1, L3 y ZLP9 con 15 de NaOH 0,01M, se observó una disminución en la cantidad de ácido necesario para neutralizar la mezcla, lo cual, se puede atribuir a que los materiales presentan sitios ácidos que neutralizan la base, adicionalmente, se observó que el carácter ácido es mayor para la mezcla del sólido hibrido ZLP9 con 15mL de NaOH 0,01M, seguido de la mezcla que contenía los sólidos HDL L3, el sólido amorfizado IPS1 y la sodalita SOD3.

Para las titulaciones realizadas con la solución de NaOH 0,01M, se observó que la mezcla de la sodalita SOD3 con los 15mL de HCl 0,01M se emplearon 2ml de base para llegar a pH 7, mientras que las mezclas, compuestas de los sólidos IPS1 y ZLP9 el gasto fue de 11,0 y 4,9mL de HCL 0,01M. El HDL L3 no se tituló. Estos resultados nos permiten ordenar de mayor a menor basicidad a la sodalita SOD3, seguida del híbrido ZLP9 y finalmente el sólido amorfizado IPS1, lo anterior, se debe a que cada material presenta sitios básicos que neutralizan el ácido que se le adiciona para titularse posteriormente con la base NaOH.

La determinación de la capacidad acida o básica de los materiales mediante titulaciones demostró que luego de los tratamientos químicos de la zeolita SOD3, los sólidos presentaron mayor carácter ácido, lo cual se refleja en el menor gasto de HCl 0,01M para titular.

Tabla 6.
Titulación con HCL 0,01M y NaOH 0,01 M.

Muestra	*pH inicial*	*pH final*	*Vol NaOH*	*Vol HCl*
NaOH	11,83	7	----	18,2ml
SOD3 + 15ml NaOH	11,80	7	----	23 ml
IPS1 + 15ml NaOH	11,75	7	----	17,4 ml
L3 + 15ml NaOH	11,67	7	----	15,4 ml
ZLP9+ 15ml NaOH	11,59	7	----	11,5 ml
HCl	2,25	7	11,7 ml	----
SOD3+ 15ml HCl	4,74	7	2 ml	----
IPS1 + 15ml HCl	2,36	7	11 ml	----
L3+ 15ml HCl	7,58	No se tituló	No se tituló	----
ZLP9 + 15ml HCl	4,26	7	4,9 ml	-----

En la **Figura 45** se muestra una representación gráfica de como ocurriría la neutralización en la zeolita con los sitios básicos que esta presenta de igual manera se observa en la **Figura 46** la representación gráfica para la titulación con base de los sitios ácidos que presenta la zeolita.

Figura 45. Representación gráfica de la titulación con HCl de la sodalita.

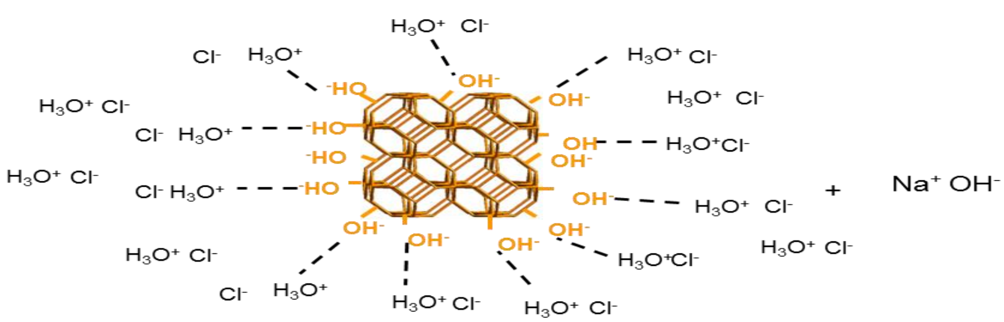
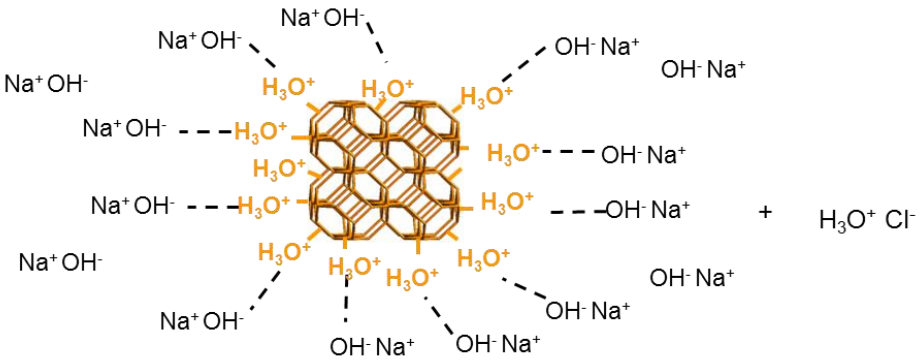


Figura 46. Representación gráfica de la titulación con NaOH de la sodalita.

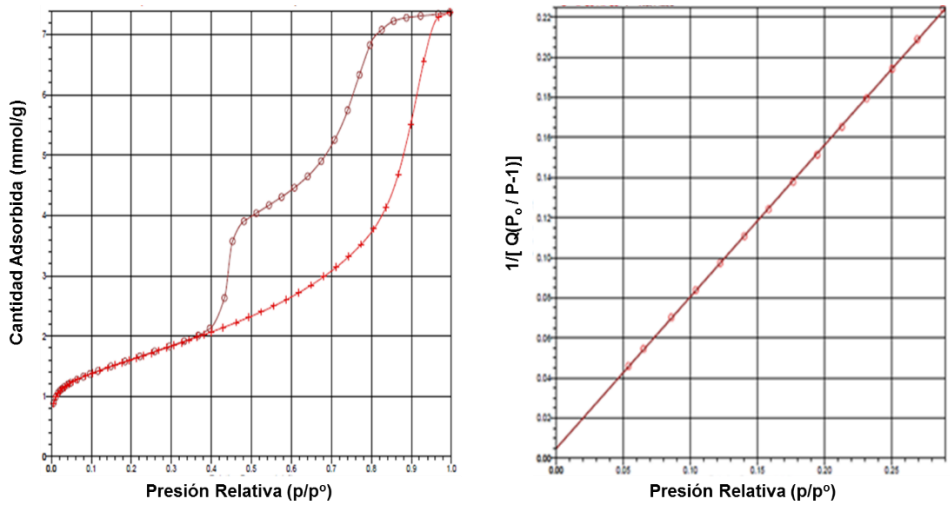


6.10. Medidas Texturales de los híbridos HDL-Zeolitas

Mediante análisis de adsorción/desorción de Nitrógeno (N_2) se realizó la caracterización de la textura porosa por adsorción física, de los materiales sintetizados. Se obtuvieron las isotermas de adsorción/desorción analizadas con el método BET y la técnica T- plot, para la determinación del área específica superficial total de los materiales, volumen de los microporos y tamaño promedio de los poros.

La **Figura 47** presenta la isoterma de adsorción/desorción de N_2 para el Hidróxido Doble Laminar L3, correspondiendo a una isoterma tipo IV caracterizada por un bucle de histéresis asociado a la presencia de mesoporosidad, este fenómeno es causado por condensación capilar, lo cual hace que se presente una adsorción limitada a altas presiones relativas.

Figura 47. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hidróxido doble laminar L3.



Las **Figuras 48 y 49** correspondientes a la sodalita SOD3 y la sodalita amorfizada IPS1 respectivamente presentan isotermas del tipo III asociadas a una baja interacción adsorbato-adsorbente atribuidos a materiales con baja porosidad o microporosidad.

Figura 48. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la zeolita sodalita SOD3.

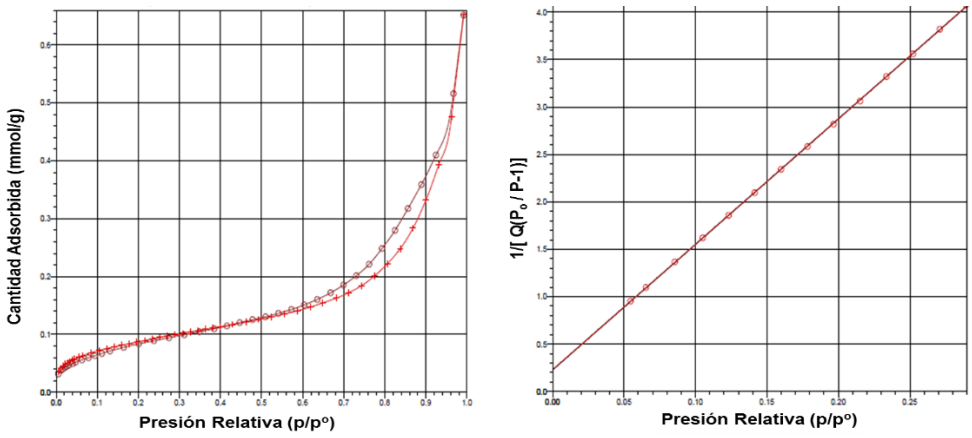
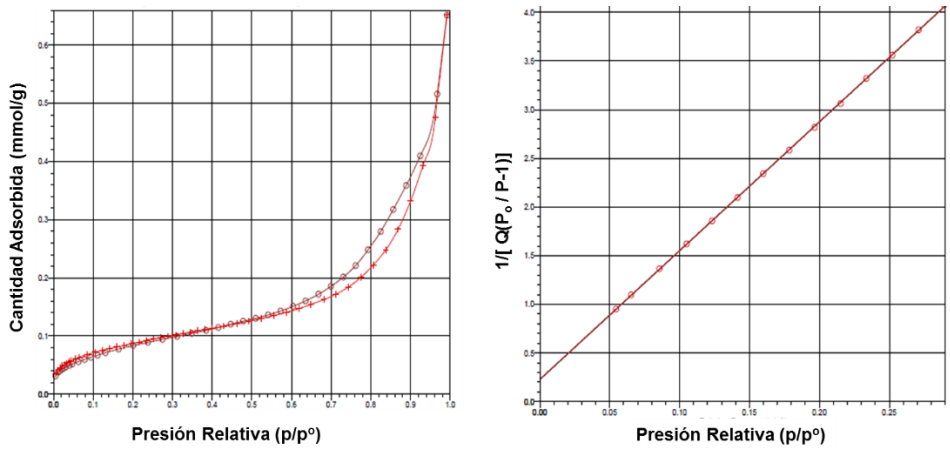


Figura 49. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la sodalita amorfizada IPS1.



Luego de las síntesis de los materiales para la obtención de los híbridos ZLP9 (**Figura 50**) y ZLP4 (**Figura 51**), se observó que las curvas de adsorción/desorción son de tipo IV cambiando su carácter de microporo a un carácter de material mesoporoso asociado al bucle de histéresis característico en estos casos. Esto nos permite concluir que para el caso de la sodalita la hibridación de los materiales aumenta la porosidad de los mismos.

Figura 50. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP9.

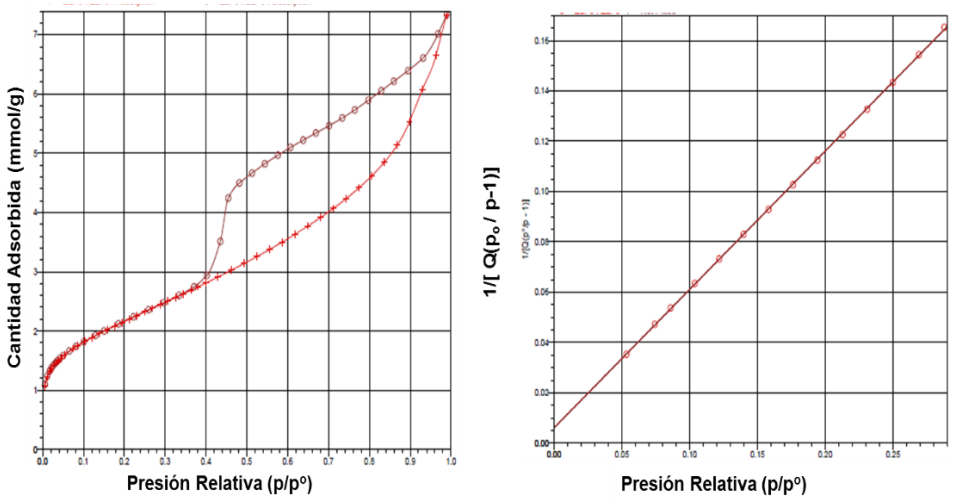
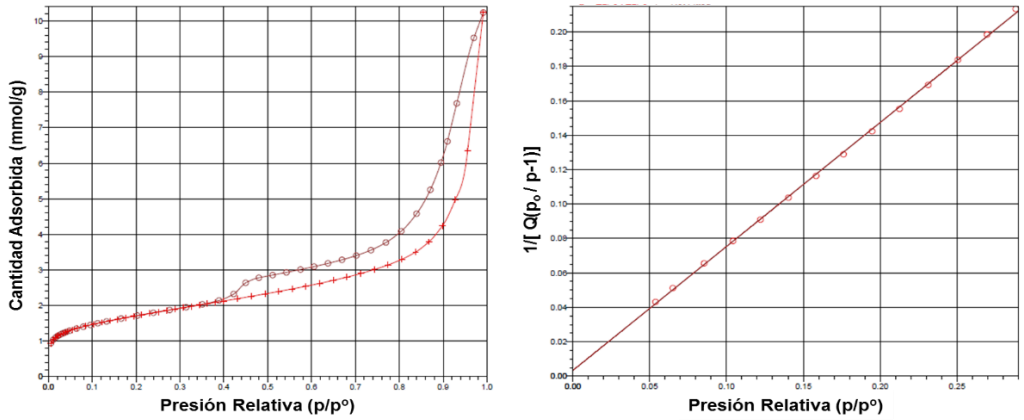


Figura 51. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP4..



Las isotermas de adsorción/desorción para la zeolita LTA4, la zeolita amorfizada IPL1 y el hibrido ZLP13 las cuales se muestran en la **Figuras 52**, **Figura 53** y **Figura 54** correspondientemente; son isotermas del tipo III, las cuales son atribuidas a materiales con baja porosidad y baja interacción absorbato-absorbente. En la **Figura 55** se presenta la isoterma de adsorción desorción del hibrido ZLP5 correspondiente a una isoterma tipo IV típico de un material mesoporoso. En este caso únicamente hubo cambios en la porosidad del material para el hibrido sintetizado sin amorfizar la zeolita.

Figura 52. Isotermas de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la zeolita LTA4.

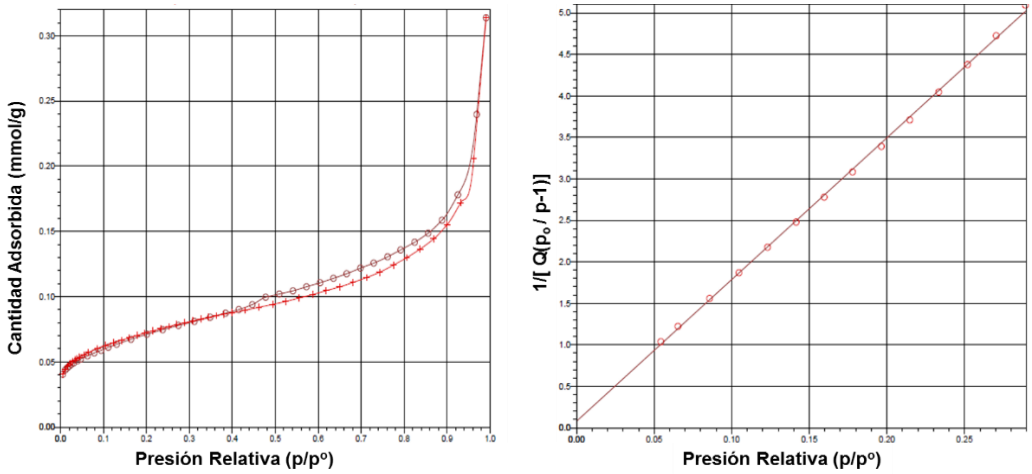


Figura 53. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la LTA amorfizada IPL1.

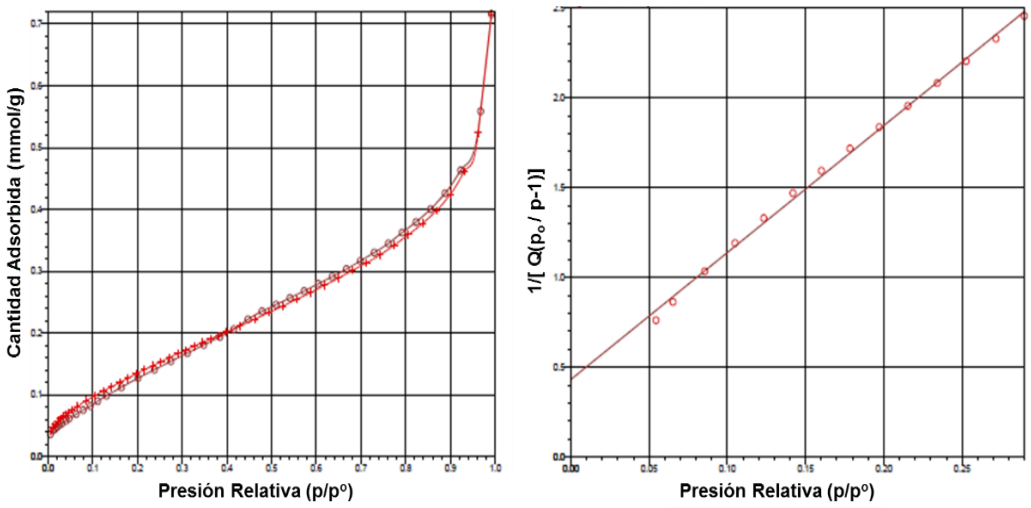


Figura 54. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP13.

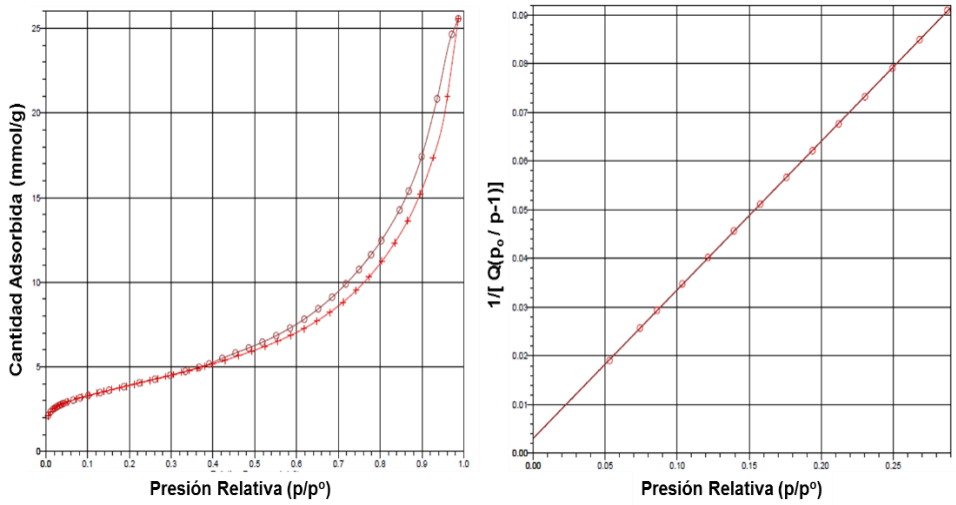
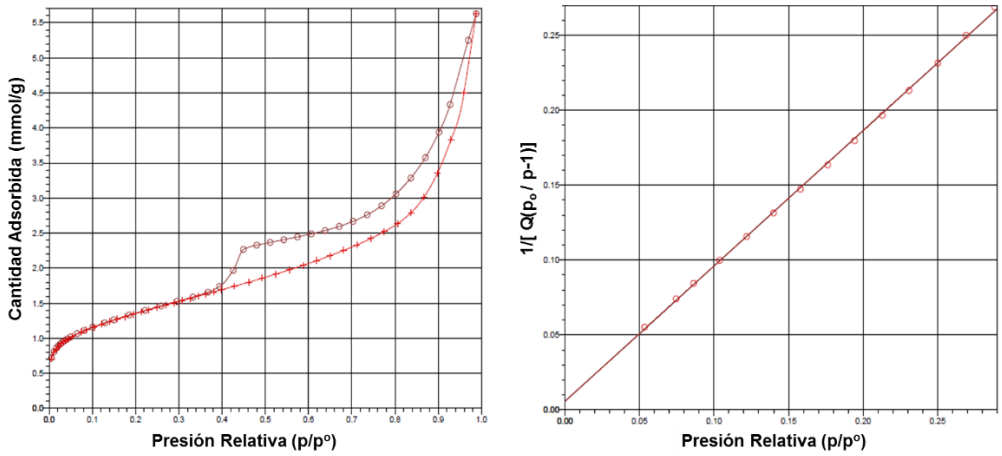


Figura 55. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP5.



En el caso de la zeolita faujasita FAU5, la isoterma de adsorción/desorción que se presenta en la **Figura 56** es del tipo I típico de una estructura predominante microporosa, atribuyéndose a que el relleno de microporos ocurrirá a presiones relativas por debajo de 0,1. El sólido amorfizado IPF1 presenta la isoterma de adsorción del tipo IV mostrada en la **Figura 57**, asociado a la presencia de mesoporosidad atribuido al bucle de histéresis dado por condensación capilar.

El híbrido ZLP11 presenta una isoterma adsorción/desorción del tipo III mostrada en la **Figura 58** característicos de materiales que presentan poca interacción adsorbato-adsorbente y baja porosidad. El hibrido ZLP6 presenta una isoterma de adsorción de tipo V **(Figura 59)**, la cual, es convexa al eje de la presión relativa y al igual que la isoterma tipo III son características de las interacciones débiles adsorbato- adsorbente. Este tipo de isoterma son usuales en materiales microporosos y mesoporosos.

Se presentaron tres tipos de isotermas caracterizándose principalmente la presencia de materiales microporosos y mesoporosos a medida que fueron sometidos a tratamientos de amorfización y síntesis de los materiales híbridos.

Figura 56. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la zeolita faujasita FAU5.

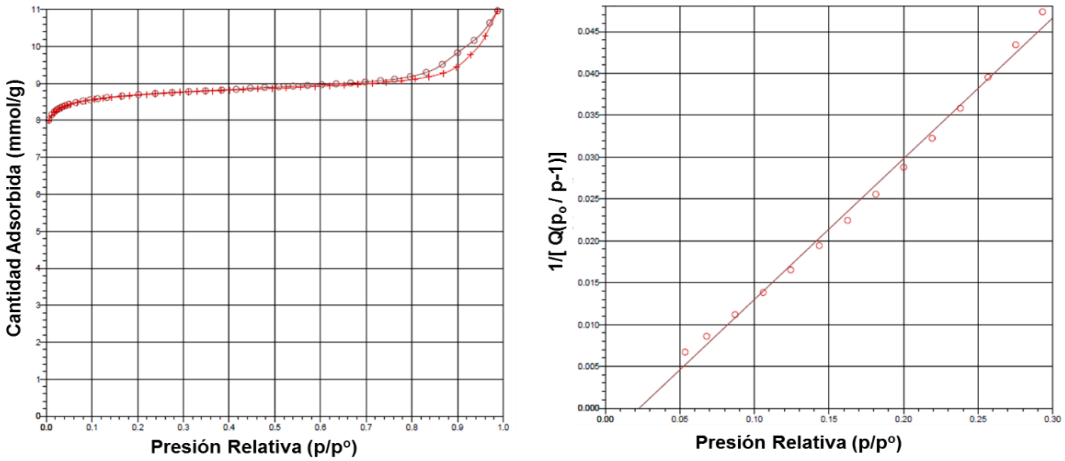


Figura 57. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para la faujasita amorfizada IPF1.

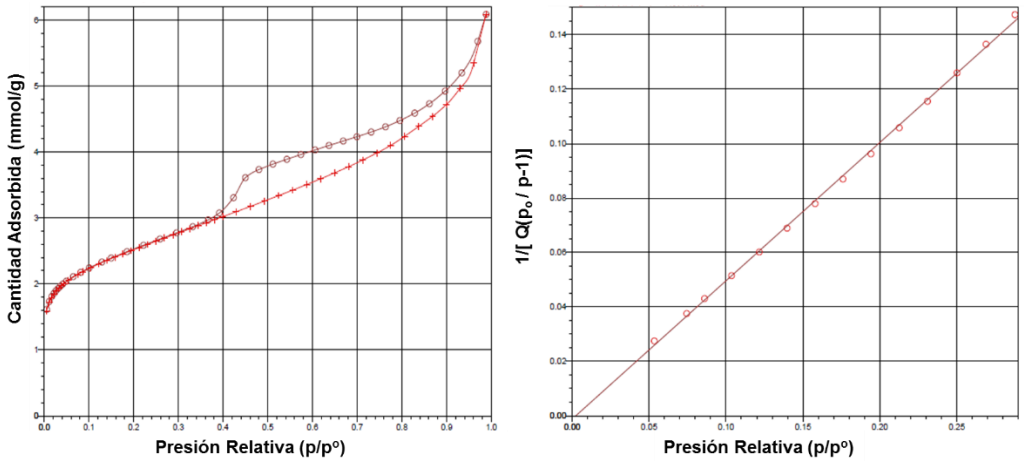


Figura 58. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP11.

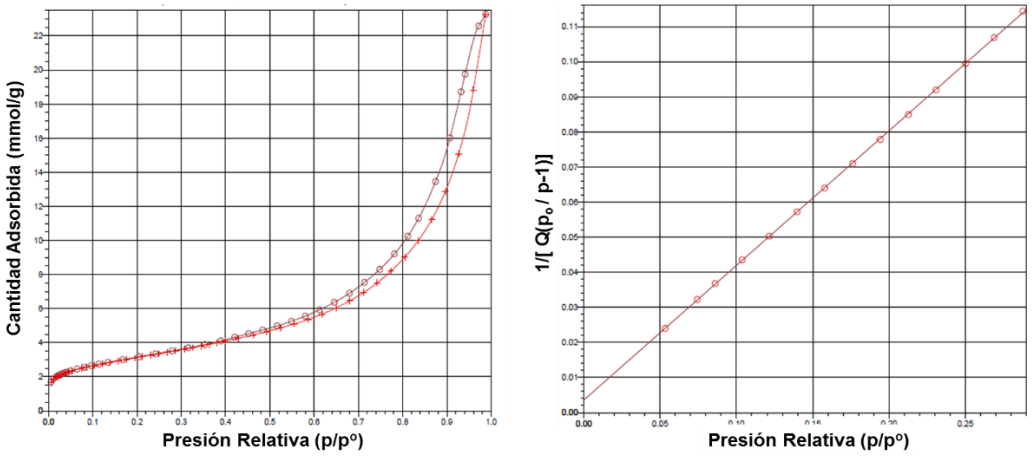
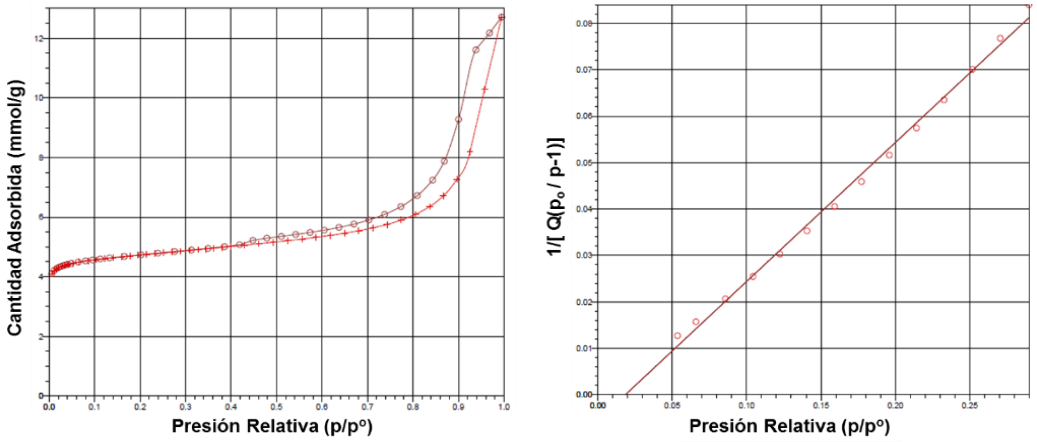


Figura 59. Isoterma de adsorción-desorción y T-plot de área superficial para el hibrido ZLP6.



El análisis de los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción/desorción arrojaron los valores de área Superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro promedio, para los materiales sintetizados los cuales se presentan en la **Tabla 7**. Los valores del tamaño de poro para todos los materiales, se encuentran en el rango correspondiente a materiales mesoporosos el cual es de 20-500 Å. El tamaño promedio de poro para el HDL L3 es de 75,70Å, el cual, es mayor que el tamaño de poro de las tres zeolitas, así mismo, el tamaño de poro es de 59,35Å para el SOD3, 43.24Å para

la LTA4 y 23.28Å para la FAU5. Lo anterior, se atribuye al método de síntesis por cooprecipitación empleado para obtener los hidróxidos doble laminares.

El empleo de agentes amorfizantes como el $AlCl_3$ para la obtención de los sólidos IPS1, IPL1 e IPF1 al ser un ácido de Lewis afectan los grupos hidroxilos causando defectos y alteraciones en la red porosa causando el desplazamiento de sodio por el aluminio extra-red, aumentando el tamaño de las esferas de hidratación, lo cual, provoca un aumento en los tamaños de poros para estos tres sólidos respecto a sus zeolitas originales correspondientes como se observa en la **Tabla 7**.

Los materiales híbridos presentan un aumento en el tamaño de poro para los sólidos ZLP4, ZLP13, ZLP5, ZLP11 y ZLP6 posiblemente por el método de síntesis por coprecipitación a baja saturación que permite la formación de poros de mayor tamaño. Se presentan valores de porosidad para estas muestras dentro de los valores del tamaño de poro de los HDL y las zeolitas, demostrando que no ocurre taponamiento de la zeolita del hibrido por la presencia del HDL en la superficie de los granos, al contrario se obtienen materiales potencializados en donde se logra aumentar el tamaño de poro. El sólido ZLP9 proveniente de la zeolita SOD3 amorfizada al contrario de los otros híbridos, presenta un tamaño de poro promedio menor, lo cual puede deberse a que la estructura terciaria de la sodalita presenta núcleos microporosos que pueden interactuar con los núcleos del HDL de esta misma naturaleza, lo cual cubre de manera más amplia los granos del HDL, evitando que la disponibilidad del poro sea observada.

Los valores negativos que se observan en algunos materiales para el volumen de poro arrojan una información no concluyente, debido a poros de dimensiones moleculares que conllevan a que el método BET no sea posible de emplear.

El área superficial BET para los materiales es mayor para el HDL L3 siendo éste de 127 m^2/g que para las zeolitas SOD 3 con un área de 6.9 m^2/g y la LTA de 5.68 m^2/g. El área aumenta a medida que se realizan los diferentes tratamientos de amorfización y la síntesis de hibridación de los materiales; presentando una mayor área superficial para los híbridos ZLP9, ZLP13, ZLP4 y ZLP5 corroborando una vez más que la síntesis del material hibrido permite obtener materiales con mayor área superficial aumentando la posibilidad de interacción en el caso de emplear a estos como catalizadores.

La zeolita FAU5 presenta un área superficial de 593.57 m^2/g siendo un área de contacto bastante amplio, al contrario de las otras dos zeolitas al realizarse los tratamientos de amorfización y la síntesis disminuye el área superficial, esto debido posiblemente a la estructura de la faujasita al cual al tener un armazón abierto el recubrimiento de las láminas del HDL no se da de forma homogénea y puede obstruir un poco la superficie, de igual forma los valores de área superficial siguen siendo mayor que las del HDL L3 y no tan bajos por lo que el material no está taponado en su totalidad.

Tabla 7.
Datos de las medidas texturales de los materiales sintetizados.

	Área Superficial				Volumen de poro			Tamaño de poro	
Muestra	Area Puntual p/p° (m^2/g)	BET Área superficial (m^2/g)	t-Plot Área micropo-rosa (m^2/g)	t-Plot Superficie externa (m^2/g)	Volumen de poro punctual odsorción, menor a 403.122 Å p/p° (cm^3/g)	Volumen de poro punctual desorción, menor a 403.122 Å p/p° (cm^3/g)	t-Plot Volumen de microporo (cm^3/g)	Adsorción Diáme-tro prome-dio del poro (Å)	Desorci-ón Diámetro promedio del poro (Å)
L	124.87	127.99	10.98	117.00	0.242	0.251	0.004	75.70	78.66
SOD	6.73	6.97	0.60	6.37	0.010	0.011	0.0002	59.36	64.60
IPS1	6.87	7.25	___	7.75	0.014	0.015	-0.0003	80.75	85.45
ZLP	169.41	175.33	1.31	174.03	0.219	0.232	-0.002	50.01	53.05
ZLP	130.94	134.84	16.95	117.88	0.199	0.296	0.007	59.31	88.08
LTA	5.49	5.69	0.73	4.96	0.006	0.007	0.0003	43.24	47.66
IPL	11.63	13.01	___	19.00	0.016	0.017	-0.004	50.39	51.54
ZLP1	308.18	316.64	5.89	310.75	0.665	0.769	-0.001	84.05	97.22
ZLP	103.92	107.33	9.81	97.51	0.144	0.166	0.004	53.79	61.78
FAU	603.88	593.57	538.23	55.34	0.345	0.354	0.273	23.28	23.87
IPF1	188.70	192.42	52.61	139.80	0.1769	0.184	0.025	36.68	38.23
ZLP1	244,80	251,90	8,91	242,99	0.599	0.712	0.001	95.2	113.17
ZLP	329,34	332,11	252,65	79,45	0,336	0,406	0,128	40,48	48,95

7. CONCLUSIONES

Se estableció que en la síntesis de las zeolitas por métodos hidrotermales influye la concentración, la saturación con base, la relación Si/Al del crudo de reacción, el tiempo de envejecimiento (Tiempo de Nucleación), y el tiempo de reacción. Se demostrando, que para zeolitas de baja relación como la LTA y sodalita no es necesario emplear tiempo de envejecimiento, para la sodalita se hace necesario saturar con base y aumentar el tiempo de reacción para su obtención, y que para zeolitas con estructuras más abiertas como la Faujasita X se hace necesario utilizar tiempo de envejecimiento y aumentar la relación Si/ Al para su obtención.

Se logró la disminución del tamaño del cristal de las zeolitas sintetizadas, sodalita, faujasita y LTA empleando como agente amorfizante cloruro de aluminio 0,01M.

Empleando titulaciones acido-base se determinó el carácter ácido y básico de los materiales sintetizados aumentando el carácter ácido cuando se realizó la síntesis por coprecipitación a baja saturación a partir de la zeolita amorfizada. De igual manera presenta sitios básicos que aumenta la basicidad cuando el material es amorfizado y para el hibrido zeolita-HDL por coprecipitación a baja saturación.

El análisis por RMN de ^{27}Al proporcionó las coordinaciones de lo aluminios en las zeolitas sintetizadas antes y después de los tratamientos químicos, mostrando los aluminios no estructurales que se forman luego de estos tratamientos, proporcionan sitios ácidos de Lewis.

Los materiales sintetizados que presentan menor relación Si/Al, al tener mayor contenido de aluminio aumenta la acidez de las zeolitas aumentando su actividad catalítica.

Se observó que al sintetizar materiales híbridos las propiedades texturales se vieron aumentadas presentando mayor tamaño de poro y área de superficie en la mayoría de los materiales híbridos, confirmando así una potencialización en las características de los materiales compuestos por hidróxidos doble laminares-zeolitas.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar los ensayos de caracterización acido-base de los sólidos sintetizados mediante el empleo de alquilaciones orgánicas sencillas.

9. PUBLICACIONES

Los resultados producto de este trabajo de investigación fueron presentados en el **9th Congress of chemical sciences, technology and innovation "QUIMICUBA 2015".** Octubre 13 al 16**.** La Habana, Cuba en modo de presentación oral. El trabajo fue titulado “intercalación de la zeolita tipo sodalita en hidróxido doble laminar mediante síntesis por coprecipitación a baja saturación”. El certificado de participación se encuentra en el **Anexo A**.

BIBLIOGRAFÍA

Aparicio, A. P., Quintana, J. H., & Henao, J. A. (2013). *Estudio de las propiedades microestructurales y su relación con el intercambio iónico en la zeolita tipo Faujasita NaX obtenida a partir de aluminio post-consumo y silicato derivado de tamo de arroz y diatomita.* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Aramburo, L. R., Karwacki, L., Cubillas , P., Asahina, S., Winter, M., Drury, M., . . . Weckhuysen, B. M. (2011). The Porosity, Acidity, and Reactivity of Dealuminated Zeolite ZSM-5 at the Single Particle Level: The Influence of the Zeolite Architecture. *Chem. Eur. J. 17,* 13773-13781.

Avendaño Cantor , L. R., Quintana Mendoza, J. H., & Henao Martínez, J. (2011). *Síntesis de zeolita LTA a partir de tamo de arroz caracterización y aplicación como suavizante de agua residuales.* Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander.

Braga, A., & Morgon, N. H. (2007). Descricoes, estrturais cristalinas de zeóitos. *Quim. Nova, Vol.*, 178-188.

Brister, F. W. (2004). *LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, ANDINTERACTION OF Mg-Al SYSTEMS WITH INTERCALATED TETRACYANONICKELATE(II).* TEXAs: UNIVERSITY OF NORTH TEXAS.

Britto, S., Thomas, G. S., & Kamath, V. (2008). Polymorphism and Structural Disorder in the Carbonate Containing Layered Double Hydroxide of Li with Al. *J. Phys. Chem. C ,112.*, 9510–9515.

Carja, G., Nakamura, R., Aida, T., & Niiyama, H. (2001). Textural properties of layered double hydroxides: effectos of magnesium substitution by copper or iron. *Microporous and Mesoporous*, 275-284.

Derouane, E., Védrine, , J., Ramos , R., Borges, P., Costa, L., Lemos , M., . . . Ramoa, F. (2013). The Acidity of Zeolites: Concepts,Measurements and Relation to Catalysis A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity. *Catalysis Reviews: Science and Engineering.*, 454-515.

Fan, W., Shirato, S., Gao, F., Ogura, M., & Okubo, T. (2006). Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters. *Microporous and Mesoporous Materials 89*, 227-234.

Gatta, G., & Lee, Y. (2014). Zeolites at high pressure: A review. *Mineralogical Magazine, 2014, Vol. 78(2).*, 267-291.

Goh, K.-H., Lima, T.-T., & Dongb, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *WATER RESEARCH 42*, 1343 – 1368.

Gomez Martin, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones cataliticas de zeolitas basicas. . *Universidad Complutense de Madrid* .

Henmi, t. (1987). Synthesis of Hydroxy-Sodalite ("Zeolite") from Waste Coal Ash. *Soil Sci. Plant Nutr., 33 (3).*, 517-521.

Iyi, N., & Yamada, H. (2012). Efficient decarbonation of carbonate-type layered double hydroxide (CO32-LDH) by ammonium salts in alcohol medium. *Applied Clay Science 65-66* , 121-127.

Leofanti, G., Tozzola , G., Padovan , M., Petrini, G., Bordiga, S., & Zecchina, A. (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today 34*, 307-327.

Liu, Z., Renzhi Ma, R., Osada, M., Iyi, N., Ebina, Y., Takada, K., & Sasaki, T. (2006). Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies. *J. AM. CHEM. SOC., 128.*, 4872-4880.

Kannan, S. (2006). Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and and their derived forms. *Catalysis Surveys from Asia, Vol. 10.*, 117-135.

Liebau, F. (1983). Zeolites and clathrasils- two distinct classes of framework silicates. *ZEOLITES, Vol3*, 191-193.

Liebau, F. (1986). Structural chemistry of silicates: structure, bonding,and classification. *Acta Cryst.*, 524.

Liebau, F., Gies, H., Gunawardane, R., & Marler, B. (1986). Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate typetectosilicates: a proposal. *ZEOLITES,Vol 6*, 373-377.

Mafra, L., Vidal-Moya, J. A., & Blanco, T. (2012). Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods. *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Volume 77.*, 260-276.

Meyn, M., Beneke, K., & Lagaly, G. (1990). Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem. 1990, 29.*, 5201-5207.

Mendoza, H. H., Baron Gonzalez, A. J., & Parra Vargas, C. A. (2007). Carácterización Composicional de Sílice de Ramiriquí Boyaca. *Scientia et Technica Año XIII, No 36*, 647-651.

Mielczarski , E., & Davis, M. E. (1990). Infrared investigations of the alkylation of toluene with methanol by alkali-modified zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.29.*, 1579-1582.

Moller, K., & Thomas , T. (2013). Mesoporosity – a new dimension for zeolites. *Chem Soc Rev*.

Pellejero Alcazar, I. (2012). Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y mebranas. *Universidad de Zaragoza*.

Ping Xu, Z., Zhang , J., & Adebajo , M. O. (2011). Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science 53*, 139-150.

Prinetto, F., Ghiotti, G., Durand, R., & Tichit, D. (2000). Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. B, 104.*, 11117-11126.

Quintana , J. H., & Henao, J. A. (2010). *Intercalación de fármacos basados en hidróxidos doble-laminares de Mg-Al e híbridos biomolécula-hidróxidos doble laminares.* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Quintana, J. H., Aparicio, A. P., Parra, L. K., Ríos, C. A., & Henao, J. A. (2014). Estudio de Parámetros de Síntesis de las estructuras zeolíticas Linde Tipo A (LTA) y Faujasita (FAU) X a partir de aluminio post-consumo y diatomita, para la remoción de metales pesados. *Rev. Acad. Colomb. Cienc., 38(Supl.)*, 167-180.

Quiñonez , J., Gauthier, G., Henao, J. A., & Quintana, J. H. (2013). *síntesis de hidróxidos dobles laminares del tipo [Ni2+1-xNi3+x(OH)2] CO3) x/2 mH2O como catalizadores para la producción de biodiesel a partir de aceite de palma refinado.* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Reddy, M. R., Xu, Z., Lu, G., & da Costa, J. D. (2006). Layered Double Hydroxides for CO2 Capture: Structure Evolution and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res. 45.*, 7504-7509.

Stixrude, L., & Bukowinski , M. (1990). Rings, topology, and the density of tectosilicates. *American Mineralogist, Vol 75* , 1159-1169.

Teixeira S. C. G., Mathias, L. & Canela, M. C., 2003. Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. QUÍMICA NOVA, 26, 931-933.

Theiss, F. L., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2013). Removal of boron species by layered double hydroxides: A review. *Journal of Colloid and Interface Science 402.*, 114-121.

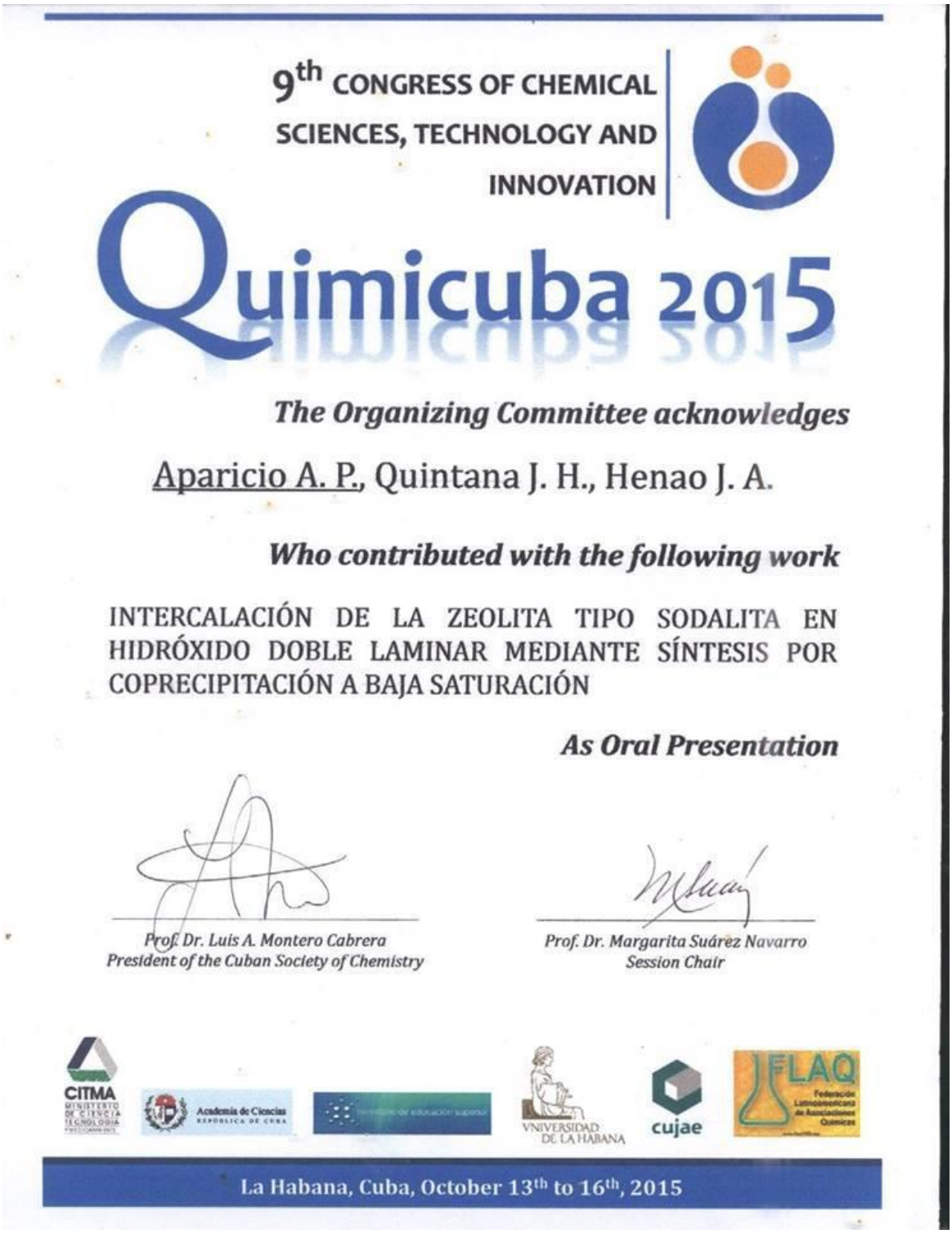
Williams, G. R., & O'Hare, D. (2006). Towards understanding, control and application of layered double hydroxide Chemestry. *J. Mater. Chem.,16.*, 3065–3074.

Yamada, H., Watanabe, Y., Hashimoto, T., Tamura, K., Ikomad, T., Yokoyama, S., . . . Moriyoshi, Y. (2006). Synthesis and characterization of Linde A zeolite coated with a layered double hydoxide. *Journal of the European Ceramic Society* , (26)463–467.

Zhang, J., Zhang, F., Ren, L., & Eva, D. G. (2004). Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. *Materials Chemistry and Physics 85*, 207-214.

ANEXOS

Anexo A. Certificado ponencia oral congreso internacional.



9th CONGRESS OF CHEMICAL SCIENCES, TECHNOLOGY AND INNOVATION

Quimicuba 2015

The Organizing Committee acknowledges

Aparicio A. P., Quintana J. H., Henao J. A.

Who contributed with the following work

INTERCALACIÓN DE LA ZEOLITA TIPO SODALITA EN HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR MEDIANTE SÍNTESIS POR COPRECIPITACIÓN A BAJA SATURACIÓN

As Oral Presentation

Prof. Dr. Luis A. Montero Cabrera
President of the Cuban Society of Chemistry

Prof. Dr. Margarita Suárez Navarro
Session Chair

CITMA · Academia de Ciencias República de Cuba · Universidad de La Habana · cujae · FLAQ Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas

La Habana, Cuba, October 13th to 16th, 2015