

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA Y
MEDIANTE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Yuncosa M., Ronald
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA Y MEDIANTE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Marta Mediavilla

TUTOR INDUSTRIAL: Prof. Delfín Moronta

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Yuncosa M., Ronald
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Noviembre de 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Ronald Yuncosa, titulado:

“Síntesis y caracterización de zeolita Y mediante calentamiento por microondas”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Alí Lara
Jurado

Prof. Joaquín Brito
Jurado

Prof. Marta Mediavilla
Tutor Académico

Dr. Delfín Moronta
Tutor Industrial

DEDICATORIA

Dedico todo mi trabajo a la mujer que cree en mí desde mi primer segundo de vida y me ha enseñado entre muchas cosas, la constancia. Para ti Madre.

A Diana Yuncosa, Víctor Guerra y Gerardo Díaz, para que también sea una meta para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Central de Venezuela por enseñarme y permitirme descubrir su universo.

A mis tutores Marta Mediavilla y Delfín Moronta por su apoyo.

A los jurados por su tiempo, disposición e ideas para construir un mejor trabajo.

A David Leal por sus soluciones oportunas.

A Alejandro García, Raul Sancán y Orlando Esparragoza por ayudarme siempre incondicionalmente

Yuncosa M., Ronald D.

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE ZEOLITA Y
MEDIANTE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS**

Tutor Académico: Prof. Marta Mediavilla. Tutor Industrial: Prof. Delfín

Moronta. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de

Ingeniería Química. Año 2008, 81 p

Palabras Claves: Zeolitas, Zeolita P, irradiación, cristalización.

Resumen. En los últimos años, se ha reportado el uso de calentamiento por microondas en la síntesis de catalizadores zeolíticos, obteniéndose buenos resultados especialmente en la disminución de tiempo y/o temperatura de reacción. Por esto en este trabajo especial de grado se propuso sintetizar y caracterizar zeolita Y mediante calentamiento por microondas y estudiar los factores que intervienen en su síntesis. Se utilizó un equipo en fase de diseño con control de temperatura y potencia fija, después de modificar la temperatura y el tiempo de síntesis, así como también el tiempo de envejecimiento del gel, pudo obtenerse la fase termodinámicamente más estable Zeolita P, optimizando su síntesis en comparación con el calentamiento convencional en trabajos anteriores, y también con lo referenciado en la literatura por otros autores mediante calentamiento por microondas.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	11
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	12
Introducción	12
Objetivo general	14
Objetivos Específicos	14
CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	15
Generalidades	15
• Introducción y Producción de Zeolitas	15
• Definición	16
• Estructura.	17
• Propiedades	22
• Características modificables	24
• Clasificación	25
• Zeolita Y	26
• Aplicaciones de las zeolitas en la industria	28
Síntesis de zeolitas	30
• Mecanismo de Síntesis	33
• Principales factores que intervienen en la síntesis de zeolitas	38
• Optimización de la síntesis de zeolitas	41
Calentamiento por microondas	43
• Mecanismo de polarización dipolar	43
• Mecanismo de conducción	44
• Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación	45
• Funcionamiento de los hornos de microondas	47
• Síntesis de materiales porosos vía microondas	48
• Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional	49
• Equipos Utilizados	50
Antecedentes	52

• Arafat et al.	52
• Guedes et al	53
• Taylor	54
Técnicas de caracterización	55
• Difracción de Rayos X	55
• Microscopia Electrónica de Barrido	56
• Fluorescencia de rayos X	57
CAPITULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	58
Preparación del gel	58
Preparación del sólido	58
Equipo Utilizado	59
Caracterización de las muestras	60
CAPITULO IV: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
Definición de los parámetros de síntesis e identificación del sólido	62
• Identificación del sólido	62
• Efecto de la temperatura de síntesis	64
• Efecto del tiempo de síntesis	65
• Efecto del tiempo de envejecimiento	66
• Efecto de la presión y la fuente de aluminio	68
Caracterización del sólido obtenido	69
• Morfología y tamaño de los cristales	69
• Relación Si/Al	73
CONCLUSIONES	76
RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Configuración tetraédrica de la unidad primaria de construcción. _____	17
Figura 2 Unión de tetraedros para generar las Segundas Unidades de Construcción. _____	18
Figura 3. Unidades Secundarias de Construcción. _____	19
Figura 4. Algunas Unidades Secundarias de Construcción Poliédricas Presentes en estructuras zeolíticas. _____	19
Figura 5. Comparación estructural de los centros ácidos de Bronsted y Lewis. _____	23
Figura 6. Unidades de construcción secundarias de la zeolita Y _____	26
Figura 7. Súper caja _____	27
Figura 8. Síntesis de zeolitas con soluciones acuosas típicas _____	31
Figura 9. Cristalización de las zeolitas a partir del gel de síntesis _____	32
Figura 10. Evolución del ordenamiento _____	34
Figura 11. Detalle del mecanismo de construcción por adición de unidades en solución _____	35
Figura 12. Progreso de una partícula de gel hasta la zeolita cristalina _____	36
Figura 13. Cristalización típica de la síntesis hidrotérmica de zeolitas _____	37
Figura 14. Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar _____	44
Figura 15. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico _____	45
Figura 16. Interacción de las microondas con diversos materiales _____	47
Figura 17 Componentes de un horno microondas _____	48
Figura 18 Comparación entre los sistemas de calentamiento por microondas y convencional _____	49
Figura 19 Equipo Synthos 3000, carrusel y reactores _____	51
Figura 20. Equipo CEM MARS 5000, reactor y protector _____	51
Figura 21. Descripción de reactor para microondas _____	52
Figura 22. Horno microondas y controlador _____	59
Figura 23. Reactor utilizado _____	60

Figura 24. Sólido obtenido a 90°C por 2 horas _____	62
Figura 25. Difractograma de rayos X de la zeolita Y patrón (Y43) _____	63
Figura 26. Difractograma de rayos X de una zeolita P patrón _____	64
Figura 27. Síntesis a 100°C por 2 horas _____	65
Figura 28. Síntesis a 110°C por 2 horas _____	65
Figura 29 Síntesis a 90°C por 30 minutos _____	66
Figura 30. Síntesis a 90°C por 1 hora _____	66
Figura 31. Sin envejecimiento con calentamiento de 1 hora a 90°C _____	67
Figura 32. Síntesis con envejecimiento de 48 horas _____	67
Figura 33. Síntesis con envejecimiento de 72 horas _____	67
Figura 34. Difractograma de zeolita P por calentamiento convencional _____	68
Figura 35. Microscopia del sólido Y49 con una magnificación de 1000 _____	68
Figura 36. Microscopia del sólido Y49 con una magnificación de 3000 _____	70
Figura 37. Microscopia electrónica de barrido con zeolita P como producto secundario _____	71
Figura 38. Microscopia electrónica de barrido con zeolita P como producto principal. _____	71
Figura 39. Microscopia electrónica de barrido de material amorfo _____	73
Figura 40. Puntos al azar en la microscopia del sólido Y49 _____	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Clasificación basada en unidades secundarias de construcción	21
Tabla 2 Características generales de las zeolitas	22
Tabla 3. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros	25
Tabla 4 Clasificación de las zeolitas de acuerdo a la relación Si/Al	26
Tabla 5 Aplicación industrial de las zeolitas.	29
Tabla 6 Factores de dispersión para algunos materiales.	46
Tabla 7 Microondas vs calefacción clásica.	50
Tabla 8 Porcentaje atómico de 4 puntos del material cristalino en la zeolita Y49.	74
Tabla 9 Resultados de análisis por fluorescencia de rayos X.	74

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos que contienen poros y cavidades de dimensiones moleculares. Usualmente las zeolitas son sintetizadas bajo condiciones hidrotérmicas en un período que va de varias horas a pocos días, dependiendo de la naturaleza de estas, composición del gel y temperatura de síntesis (Olguín, 1998). Su obtención por este método convencional implica una inversión considerable de tiempo y energía en su procesamiento, por lo cual se hace importante la disminución de estos parámetros en su preparación.

El uso más importante de la zeolita Y es como catalizador de craqueo. Se utiliza en su forma ácida en unidades de craqueo catalítico fluidizado en las refinerías de petróleo para la producción de gasolina y diesel a partir de gasóleo de vacío. La zeolita Y ha reemplazado a la zeolita X en este uso porque es más activa y más estable térmicamente. También se utiliza como soporte de catalizadores a base de platino ó paladio en las unidades de hidrocrqueo para aumentar la calidad de los destilados medios de las refinerías (Zhongmin y otros, 2006).

El calentamiento por microondas se ha venido utilizando en diferentes áreas de investigación principalmente en el secado de productos químicos y deshidratación de materiales sólidos. Recientemente y fundamentalmente debido a las ventajas que presenta, como es la de proveer un calentamiento uniforme y rápido, su utilización en síntesis de zeolitas se ha venido acrecentando ya que facilita la obtención de microestructuras con propiedades que, en ocasiones, son muy difíciles de alcanzar por otros medios (Lidstrom, Tierney, Wathey y Westman, 2001).

Al ser la temperatura y el tiempo los parámetros de síntesis más importantes, es necesario lograr una disminución de éstos utilizando métodos no convencionales de calentamiento para así obtener una mayor eficiencia que se refleja en una menor inversión en su procesamiento. En los últimos años, se ha reportado el uso de calentamiento por microondas en la síntesis de catalizadores zeolíticos, obteniéndose buenos resultados especialmente en la disminución de tiempo y/o temperatura de reacción (Cundy, 1998; Jang, 2006) Por esto en este trabajo especial de grado se propone sintetizar y caracterizar zeolita Y mediante calentamiento por microondas y estudiar los factores que intervienen en su síntesis.

Objetivo general

Definir los parámetros óptimos de síntesis mediante el calentamiento por microondas de la zeolita Y.

Objetivos Específicos

- 1.* Definir el tiempo de envejecimiento óptimo del gel de síntesis para la zeolita.
- 2.* Establecer las temperaturas óptimas de nucleación y cristalización en la síntesis de la zeolita Y, mediante el uso de un equipo de microondas con control de temperatura.
- 3.* Establecer los tiempos óptimos de nucleación y cristalización en la síntesis por vía microondas de la zeolita Y.
- 4.* Caracterizar fisicoquímicamente el gel de síntesis a través de las técnicas de Difracción de Rayos X y Análisis Químico Elemental.
- 5.* Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos obtenidos, a través de las técnicas de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido.
- 6.* Comparar las características fisicoquímicas del sólido obtenido en la síntesis de la zeolita Y, con un sólido comercial.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Generalidades

- **Introducción y Producción de Zeolitas**

En 1757, se descubrió el mineral que se le conoce como Estilbita el cual perdió agua al calentarlo con una llama de soplete. A este mineral se le llamó "zeolita", del griego "zeo" hervir y "lithos" piedra, ya que parecía hervir mientras se calentaba. Las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra. Hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies naturales (Olguin, 1998)

En 1857 Damour demostró la capacidad de hidratación de estos minerales, así como también Eichhorne en 1858 evidenció la capacidad de éstos de intercambiar sus componentes catiónicos. Paulatinamente se fueron descubriendo nuevas especies y mejorando sus utilidades en la adsorción y como tamices moleculares, hasta que en 1940 Breck y Milton comienzan un programa de síntesis de zeolitas. Ya para 1968 se habían sintetizado las zeolitas A, Chabasita, Mordenita, Faujasita X, Y y otras sin símiles en la naturaleza (Giannetto G., Montes A., y Rodríguez G., 2000)

Para 1988 la explotación de *zeolitas naturales* se estimó en unas 250.000 toneladas a nivel mundial, y el mercado estaba distribuido en la industria de materiales de construcción como principal consumidora, seguida por la industria del papel y la agricultura. Estas áreas consumían entre 80 y 90 % de la producción, el resto era utilizado en industrias que incluían procesos de intercambio iónico, absorción y catálisis. También para este año las *zeolitas sintéticas* eran producidas en 13 países con una manufactura anual de 500.000 toneladas, aproximadamente el 80% de ésta era para la producción de detergentes, un 10 % como adsorbentes y solo un 10% como catalizadores. Sin embargo nuevos procesos químicos y de refinación que

utilizaban zeolitas sintéticas como catalizadores se habían desarrollado para la época, lo que determinaría un rápido incremento dentro de este mercado (op. cit.).

En 1994, 68 compañías productoras de 20 países reportaban una capacidad de producción superior a los 2 millones de toneladas, de las cuales se ejecutaba un 70%, aunque para ese momento la industria mundial de catalizadores empleaba cerca del 14% de la producción total de zeolitas sintéticas, al ser ésta industria una de las más atractivas y rentables debido a su constante expansión y crecimiento acelerado, se esperaba de éste grupo de utilidad un mayor peso en el mercado de zeolitas (op. cit.).

El mayor consumidor de catalizadores es la industria de refinación de petróleo, siendo el proceso de craqueo catalítico el de mayor consumo y líder del mercado, constituyendo para 1997 el 43% del mercado total de catalizadores de refinación (op. cit.).

Ya mas cerca en el año 2004 la producción de *zeolitas sintéticas* se estimó en 1.8 millones de toneladas métricas a nivel mundial (Lauriente, 2004), siendo la industria de detergentes el mayor consumidor seguido de la refinación de petróleo, proyectándose para el año 2010 un consumo mundial de 3.8 millones de toneladas (U.S. Geological Survey, 2008).

- **Definición**

El término zeolita comprende un gran número de minerales naturales y sintéticos que exhiben características estructurales comunes. Estos minerales están constituidos por un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre otros) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno (Li, 2002). Esta estructura de tetraedros enlazados contiene canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran

cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbidos y sales. Igualmente puede estar interrumpida por grupos (OH^- , F^-) que ocupan los vértices de los tetraedros que no son compartidos con los tetraedros adyacentes.

Los canales y cavidades de la estructura hacen que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación con su superficie exterior, permitiendo esta porosidad la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea (op cit). El diámetro de los canales y cavidades representan la característica particular entre las zeolitas para su uso como tamices moleculares, ya que limitan la transferencia de moléculas con dimensiones superiores a éstos.

- **Estructura.**

La estructura cristalina se define como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos, es decir la distancia y ángulos interatómicos. Esta define en gran medida su posible utilización, ya que confiere el tamaño y forma de canales y cavidades (Olguin, 1998).

En las zeolitas la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central (TO_4), generalmente de silicio y aluminio. (fig 1).

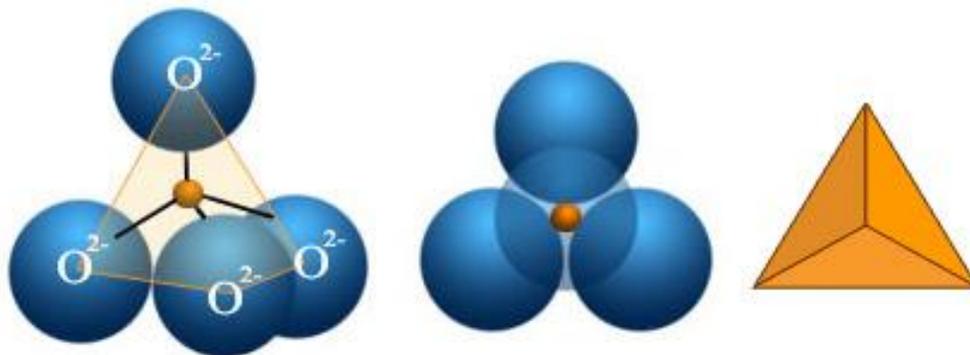


Figura 1 Configuración tetraédrica de la Unidad Primaria de Construcción.

Una estructura espacial continua se alcanza a través, de la existencia de unas segundas unidades estructurales, originadas por la unión de tetraedros al compartir sus átomos de oxígeno, que al combinarse conducirán a la estructura cristalina final de cada tipo de zeolita (fig 2).

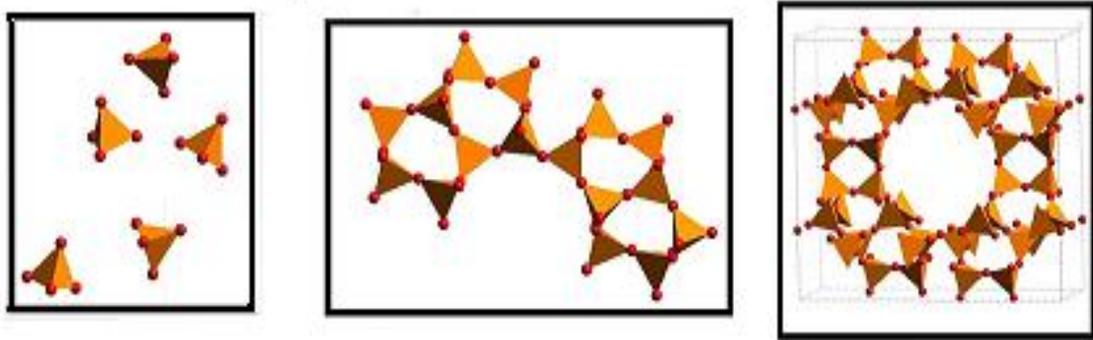


Figura 2 Unión de tetraedros para generar las Segundas Unidades de Construcción.

Muchas unidades secundarias diferentes han sido encontradas en las zeolitas, se derivan asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene de un solo tipo de unidad secundaria (fig 3). Estas unidades son no quirales y las celdas unitarias de las zeolitas deben contener un número entero de ellas. En algunos casos la estructura de una zeolita puede describirse más fácilmente a través de la unión de unidades secundarias poliédricas (fig 3) y por combinaciones de estas unidades secundarias (Giannetto y otros ,2000)

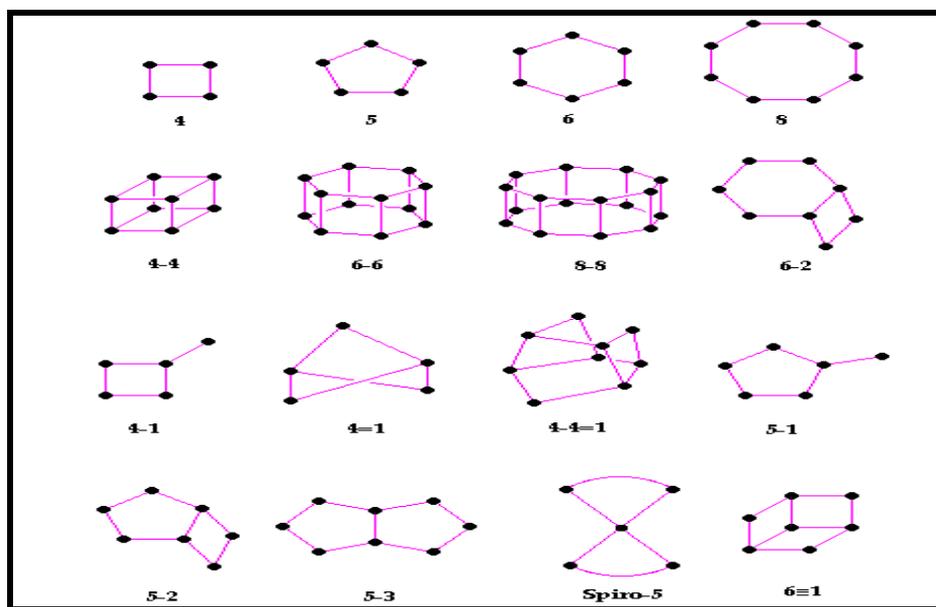


Figura 3. Unidades Secundarias de Construcción.

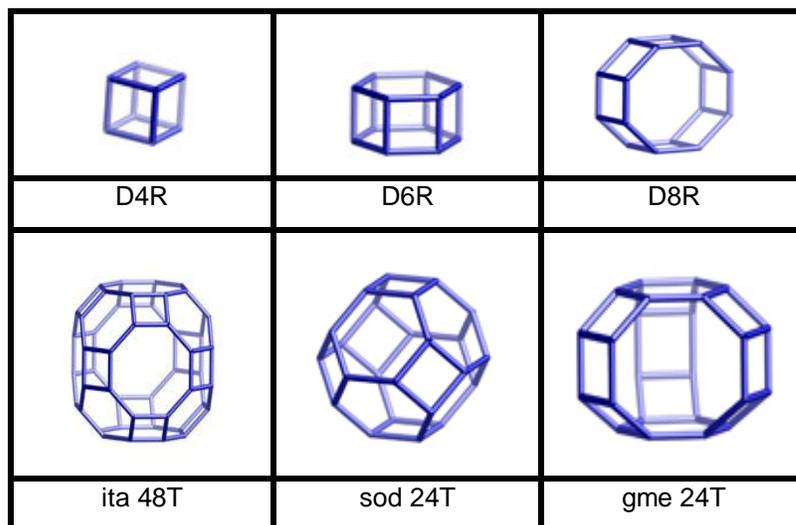
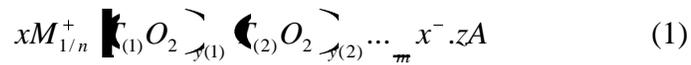


Figura 4. Algunas Unidades Secundarias de Construcción Poliédricas Presentes en estructuras zeolíticas.

La formula química general de la celda unitaria de una zeolita puede escribirse como:



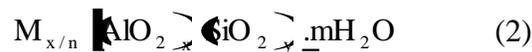
Donde:

M: catión de valencia n ($x > 0$)

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

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

En las zeolitas más comunes, T representa los elementos silicio y aluminio. El aluminio siendo trivalente, induce cargas negativas en la estructura de los tetraedros $(AlO_4)^-$. Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo Na^+ , K^+ y Ca^{2+} . Estos cationes son fácilmente intercambiables, lo que le confiere a estos materiales una elevada capacidad de intercambio catiónico. Estos junto con las moléculas de agua ocupan el espacio intracrystalino de los aluminosilicatos, siendo la formula química para una celda unitaria de este tipo de zeolitas la siguiente:



Donde:

M: es un catión de valencia n

m: es el número de moléculas de agua

y la suma de x e y indica la cantidad de tetraedros por celda unitaria.

En 1992 la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas aceptó una nueva forma de clasificar las zeolitas basándose solamente en la topología idealizada de la estructura, ignorándose la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos. (IZA Structure Comision, s.f.) Sin embargo, la gran mayoría de los investigadores emplea aún la clasificación basada en unidades secundarias de construcción (Giannetto y otros, 2000) (Tabla N° 1)

Tabla 1 Clasificación estructural basada en Unidades Secundarias de Construcción

ZEOLITA	TO4	Si/Al	ZEOLITA	TO4	Si/Al	ZEOLITA	TO4	Si/Al
C4 (GRUPO DE LA FILIPSITA)			C8-T1 (GRUPO DE LA MORDENITA)			C6-C6 (GRUPO DE LA FAUJASITA)		
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1 a 3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4 a7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amibita	16	1 a 3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
C4-C4 (GRUPO DE LA ANALCITA)			C6 (GRUPO DE LA CHABAZITA)			C4-C4-T1 (GRUPO DE LA HEULANDITA)		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1 a 3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2,5 a 5
Wairakita	48		Obrerita	18		Stilbita	72	
A	48		Losod	24	2.5- 4.0	Stellerita	72	
C4-T1 (GRUPO DE LA NATROLITA)			Gmelinita			Barretita		
Edingtonita	10			36			72	
Gonnardita	20		Chabazita	36				
Thomsonita	40	1 a 2	Mazzita	36		C-8 (GRUPO DE LA LAUMONTITA)		
Natrolita	40		Heroinita	36		Laumontita	24	1 a 2
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

- **Propiedades**

Las zeolitas presentan una serie de características que les provee de propiedades ideales e inmejorables en algunos casos, para su uso como adsorbentes, como intercambiadores iónicos y como catalizadores o soporte de catalizadores.

En la Tabla N° 2 se presenta las características generales de las zeolitas, éstas dependen básicamente de la estructura y de la composición de cada sólido.

Tabla 2 Características Generales de las Zeolitas.

Diámetro de Poro (Å)	2 a 12
Diámetro de Cavidades (Å)	6 a 12
Superficie Interna (m²/g)	Varios de cientos
Capacidad de Intercambio catiónico (meq/100g)	0 – 650
Capacidad de Adsorción (cm³/g)	< 0,35
Estabilidad Térmica (°C)	Desde 200 hasta más de 1000

De manera general, las propiedades de las zeolitas son las siguientes.

- **Capacidad de adsorción:** El uso de las zeolitas como adsorbentes selectivos dependen tanto del volumen de los poros, como de la relación carga/radio del catión de intercambio. Esta capacidad debe garantizar que entre a la estructura zeolítica un catión con carga y tamaño específico.
- **Capacidad de intercambio iónico:** Los cationes presentes en las zeolitas se pueden intercambiar por otros, modificando así sus propiedades estructurales; la capacidad de intercambio aumenta con el contenido de aluminio, ya que son

los que inducen cargas negativas en la estructura que se interrelacionan con los cationes de compensación.

- **Propiedades ácidas o básicas:** El carácter ácido o básico de una zeolita está relacionado con los cationes de compensación y el grado de hidratación del material. La acidez tipo Brønsted se debe a los protones que compensan la carga negativa originada por los átomos de aluminios tetraédricos, mientras que la basicidad Brønsted se genera por los grupos básicos hidroxilos. La acidez tipo Lewis aparece cuando se produce una vacancia por un aluminio estructural tricoordinado; mientras que la basicidad tipo Lewis es producto de la carga negativa de los átomos de oxígeno ligados a los aluminios tetraédricos. (fig 5).

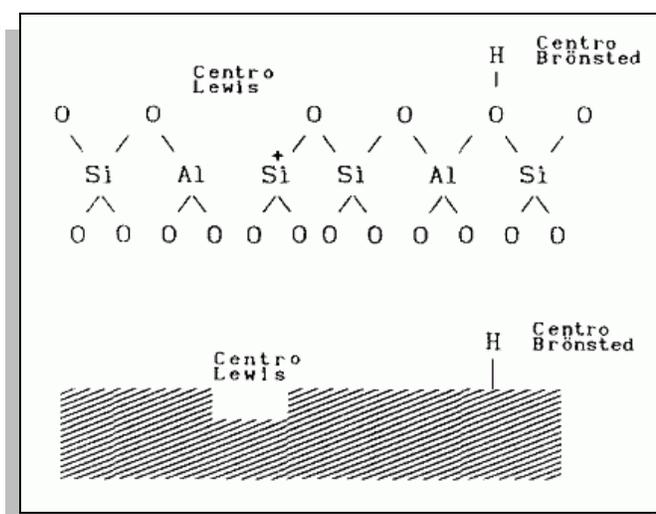


Figura 5. Comparación estructural de los centros ácidos de Brønsted y Lewis

- **Propiedades hidrofílicas:** Las zeolitas son hidrofílicas debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos

de la red aniónica y los cationes compensadores de cargas. El carácter hidrofílico por lo tanto disminuye al aumentar la relación Si/Al.

- **Características modificables**

Las características de interés que pueden ser modificadas en las zeolitas son las siguientes:

- **Elementos de la red:** La capacidad de introducir en la red diversos elementos permite ampliar el rango de propiedades catalíticas y obtener catalizadores bifuncionales o polifuncionales. Su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación (generalmente Na^+ y K^+) por otros cationes, conduce a modificaciones importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. El aumento de la estabilidad térmica de una zeolita se logra con el reemplazo de los átomos de Al por Si en las posiciones tetraédricas, siendo éste uno de los resultados más deseados.
- **Tamaño de poro:** La modificación del tamaño de poro puede conducir a efectos sobre la selectividad de forma o tamaño. Su variada estructura y su característica microporosa (diámetro de los poros, área superficial, etc.) le confieren una importantísima propiedad denominada selectividad geométrica tanto para los procesos de adsorción como para la catálisis.
- **Propiedades ácidas:** La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas o ácidas se atribuye a la presencia de los sitios activos debido a las unidades tetraédricas de AlO_4 en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis.

- **Hidrofobicidad:** Al aumentar la relación Si/Al es posible aumentar la hidrofobicidad, que puede tener una clara influencia en reacciones donde están involucradas moléculas de diferente polaridad. Si el contenido de silicio es muy alto entonces tiene un alto poder hidrófobo, es decir puede fijar iones poco hidratados; mientras que si es bajo tiene un alto poder hidrófilo y puede fijar o intercambiar iones más hidratados.

- **Clasificación**

De acuerdo a sus características y propiedades, las clasificaciones más utilizadas de las zeolitas son:

- **De acuerdo al tamaño de los poros**

Al tomar en cuenta la cantidad de átomos de oxígeno que forman los anillos a través de los cuales se ingresa al espacio intracrystalino, las zeolitas se pueden clasificar tal y como se muestra en la Tabla N° 3

Tabla N° 3. Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros.

ZEOLITA	ÁTOMOS DE “O” QUE FORMAN CAVIDAD	DIÁMETROS DE PORO (Å)
Poro extragrande	18	$9 < \theta$
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$

- **De acuerdo a la relación Si/Al**

Dependiendo de los valores que tome la relación Si/Al, las zeolitas se clasifican como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla N° 4. Clasificación de las zeolitas de acuerdo a la relación Si/Al.

Contenido de Silicio	Relación Si/Al	Ejemplos
Bajo	$1.0 < \text{Si/Al} < 2.5$	A y X
Intermedio	$2.5 < \text{Si/Al} < 10.0$	Erionita, Mordenita, Y, L
Alto	$10.0 < \text{Si/Al} < \infty$	ZSM-5, ZSM-11
Silicíficas	∞	Silicalita

- **Zeolita Y**

Esta zeolita pertenece al grupo de las faujasitas y presenta una estructura cristalina con una relación Si/Al intrarreticular superior a 1.5, además tienen parámetros de celda que varían entre 24.18 y 25.0 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. Esto hace que presenten 192 tetraedros por celda unitaria. Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de dos tipos de poliedros de las unidades secundarias de construcción; estos son en primer lugar uno formado por la unión de 2 anillos de 6 tetraedros y un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja β o sodalita. (fig 6)

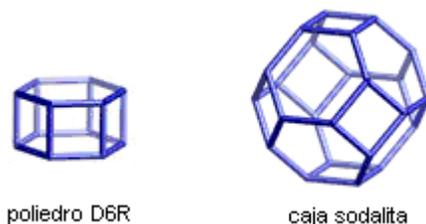


Figura 6. Unidades de construcción secundaria de la zeolita Y

La unión de estos poliedros D6R, con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas β forman, un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la súper caja α , con un diámetro interno igual 12.4 Å y a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8 Å. (fig 7).

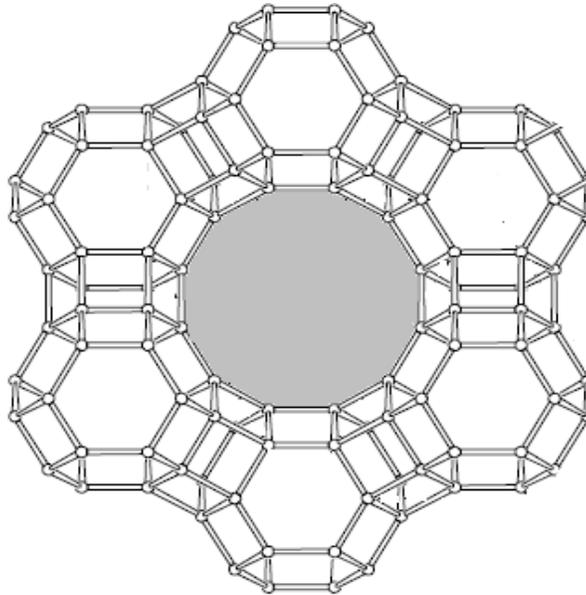


Figura 7. Super caja α

La combinación de las súper cajas α entre sí y con las cajas sodalitas origina la estructura final o superestructura de la zeolita, la cual se obtiene por un ordenamiento tetraédrico de las unidades sodalitas. La misma presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

- Un sistema formado por la unión de súper cajas α , y al cual se accede por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a 7.8 Å.
- Un sistema de canales formados por la conexión alternada de cajas sodalitas y súper cajas α , al cual se accede por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2.2 Å.

La característica estructural más importante de las zeolitas, que puede ser aprovechada para varias aplicaciones, es este retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o de la apertura del poro hacia el interior del canal; de ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo.

Si este segundo sistema de canales es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas debido a su pequeño tamaño de poro, el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. Esto último explica la gran utilización industrial de estas zeolitas como catalizadores en procesos de refinación.

La estructura de las zeolitas posee una carga negativa efectiva por celda unitaria, equivalente al número de tetraedros de aluminio pertenecientes a esta celda. Esta carga está parcialmente deslocalizada sobre la estructura, en cambio la posición que los cationes ocupan dentro de la estructura si es conocida.

- **Aplicaciones de las zeolitas en la industria.**

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales. A continuación se presentan las aplicaciones más importantes (Gomez J., 2001), estos usos están basados en la acidez y la estructura cristalina de las zeolitas; que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica.

- a) **Como intercambiadores iónicos:** la capacidad de intercambio que poseen estos materiales es aprovechada en procesos diversos como el ablandamiento de agua y la recolección de desechos radioactivos.
- b) **Como adsorbentes:** las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes viene determinadas por la cantidad de poros y el diámetro de los mismos, de esta manera son utilizadas en procesos de separación y purificación.
- c) **Como catalizadores o soporte de catalizadores:** numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina usan catalizadores a base de zeolitas.
- d) **Otros usos:** existen otras aplicaciones de las zeolitas, algunas de ellas son como complemento en alimentos para animales, tratamiento de suelos y control de malos olores.

En la tabla N° 5 se resumen las aplicaciones de estos materiales:

Tabla N° 5. Aplicación industrial de las zeolitas.

Adsorción	
Purificación	Separación
Endulzamiento de gases (eliminación del azufre del gas natural)	Parafinas lineales y ramificadas
Purificación de gases industriales (adsorción de CO ₂ y agua)	Xilenos
Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO _x y SO _x provenientes de la combustión de la gasolina)	Olefinas
Intercambio Iónico	
Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca ⁺² y Mg ⁺²).	
Eliminación de iones NH ₄ ⁺ de aguas servidas	
Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.	
Recolección de desechos radioactivos(Cs ⁺ y Sr ²⁺)	
Catalizadores y Soporte de Catalizadores	
Craqueo catalítico, Hidrocraqueo e Hidroisomerización.	
Transformación de metanol en gasolina.	
Alquilación, Isomerización de aromáticos C8 y Polimerización	
Síntesis orgánica y química inorgánica	

El uso más importante de la zeolita Y es como catalizador de craqueo. Se utiliza en su forma ácida en unidades de craqueo catalítico fluidizado en las refinerías de petróleo para la producción de gasolina y diesel a partir de gasóleo de vacío. El craqueo catalítico es el proceso de conversión mas ampliamente utilizado, en el cual con la ayuda de los catalizadores y altas temperaturas se rompen las grandes moléculas de hidrocarburos. También se utiliza de soporte de catalizadores a base de platino/paladio en las unidades de hidrocraqueo para aumentar la calidad de los destilados medios de las refinerías. El hidrocraqueo consiste en la ruptura de moléculas complejas de hidrocarburos de alto peso molecular seguida de la hidrogenación de las insaturaciones que se generan de dicha ruptura, lo que conduce a la formación de moléculas más livianas. y simples.

Síntesis de zeolitas

Las zeolitas sintéticas son obtenidas a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperaturas comprendidos entre 25° y 300°C (síntesis hidrotérmica). La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de operación es posible sintetizar diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas (Giannetto y otros, 2000)

La síntesis se realiza a partir de tres soluciones, una fuente de silicio como silicatos hidratados, polvos de sílica precipitados, soluciones de sílica coloidal, etc., una fuente de aluminio como sales de aluminio, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, etc., y la alcalinidad necesaria es proporcionada por hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, bases orgánicas o sus combinaciones.

El proceso de síntesis comienza, mezclando el álcali con la fuente de aluminio, luego se añade lentamente la solución de silicio, con lo cual se empezará a

formar una solución viscosa de aspecto turbio conocida como gel, esto se muestra en la figura N° 8.

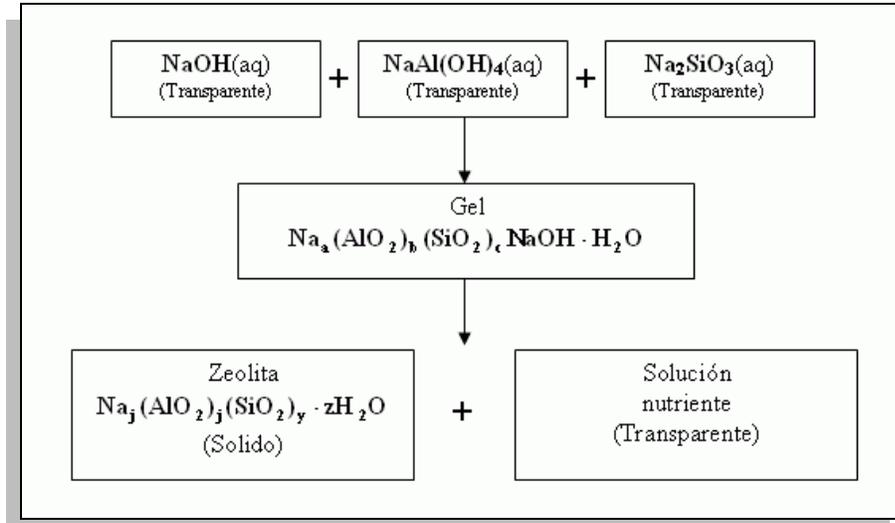


Figura 8. Síntesis de zeolitas con soluciones acuosas típicas

La síntesis hidrotérmica de zeolitas se puede describir simplemente por los siguientes sucesos (Cundy, 2005):

- Los reactantes que contienen silicio y aluminio son mezclados junto con una fuente de cationes, usualmente en medio básico.
- La mezcla acuosa de reacción es calentada, a menudo en un autoclave sellado.
- Durante algún tiempo, después de ascender a la temperatura de síntesis, los reactantes permanecen amorfos.
- Después de un período de inducción, el producto zeolítico cristalino puede ser detectado.
- Gradualmente todo el material amorfo es reemplazado por una masa aproximadamente igual de cristales de zeolita, la cual se puede recuperar por filtración, lavado y secado.

Durante la cristalización del gel, los cationes y los componentes aluminato y silicato se acomodan progresivamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal

(fig 9), lo cual es consecuencia de la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos presentes en la mezcla reactiva.

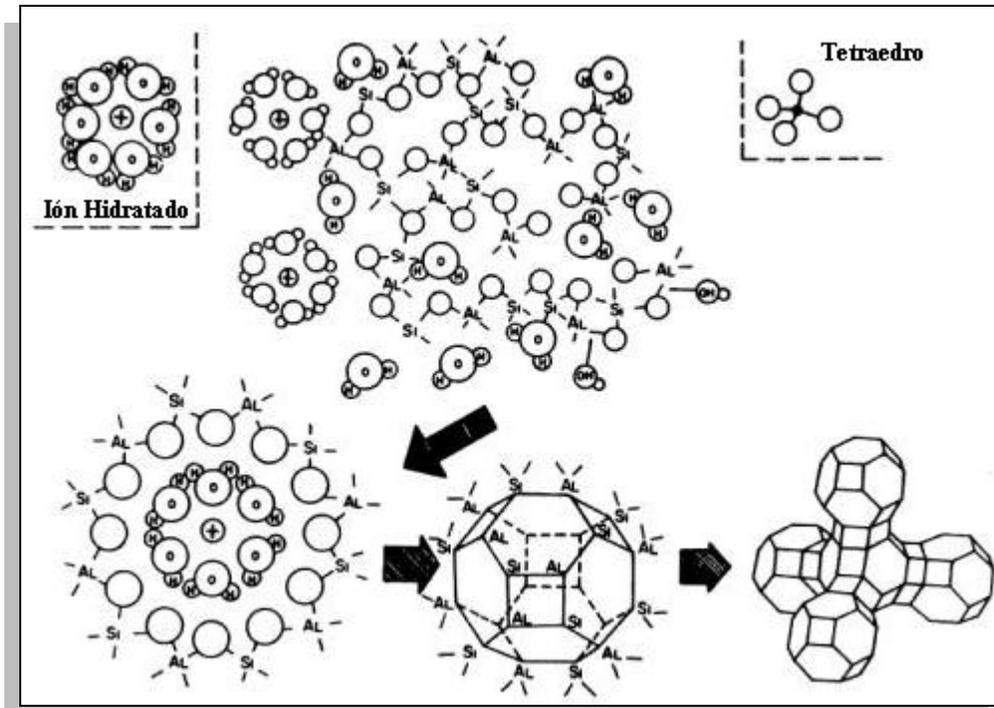


Figura 9. Cristalización de las zeolitas a partir del gel de síntesis

Los elementos (Si, Al) que caracterizarán la estructura microporosa son transportados en forma de óxidos. Estos óxidos y usualmente precursores amorfos contienen enlaces Si-O y Al-O. Durante la reacción hidrotérmica en presencia de un agente mineralizante (comúnmente un hidróxido de metal), el producto cristalino de zeolita que contiene enlaces de Si-O-Al es creado. Puesto que los tipos de enlace del producto son muy similares a los que se presentan en los precursores óxidos, ningún cambio significativo de entalpía puede ser derivado. En realidad, el cambio de energía libre total para una reacción de síntesis de zeolita es normalmente bastante pequeño, de modo que el resultado es frecuentemente controlado por la cinética (Giannetto y otros, 2000)

- **Mecanismo de Síntesis**

Desafortunadamente la síntesis hidrotermica todavía esta en una etapa empírica, o no bien entendida, por lo cual varias teorías especulativas han sido expuestas para explicar observaciones experimentales encontradas, algunos de los principales mecanismos propuestos son presentados por Cundy (2005). Uno de los más aceptados es el sugerido por Zhdanov quien supone que la formación de cristales de zeolita se produce en la solución. Esta hipótesis asume que la aparición de gérmenes cristalinos y su posterior crecimiento resultan de reacciones de condensación entre algunas especies presentes en la solución. Estas especies son suministradas a la solución por disolución de la fase sólida de la mezcla reaccionante, la cual actúa como un reservorio de reactivos.

En general los distintos mecanismos propuestos engloban dos períodos determinantes que generalmente son consecutivos y en menor grado competitivos, estos son; en primer lugar un período de inducción y nucleación, y por último un período de crecimiento de los cristales.

- **Periodo de inducción.**

El periodo de inducción es el tiempo entre el principio de la reacción y el punto en que se empieza a observar el producto cristalino, este período se compone de un tiempo de relajación y el tiempo en que se forman los núcleos. El tiempo de relajación es el requerido por el sistema para alcanzar un estado casi-estacionario de las reacciones de equilibrio que toman lugar en la mezcla, al estos alcanzar la temperatura de reacción. El tiempo de nucleación es el referido a la aparición de gérmenes cristalinos de un tamaño nuclear crítico y un grado de arreglo tal que una estructura periódica es capaz de propagarse.

Cuando se prepara el gel, la mezcla de reacción consiste en una combinación heterogénea de componentes en estado de no-equilibrio, y en el mejor de los casos parcialmente reaccionada (fase amorfa primaria). Sin embargo, sobre un período de tiempo, y especialmente en calentamiento, reacciones de equilibrio de silicato y aluminosilicato ocurrirán, llevando a una redistribución de especies y una repartición de los componentes de la reacción entre las fases sólida y líquida a medida que se aproximan al equilibrio (fase amorfa secundaria). Los cationes juegan un rol de estructuradores en la organización de la fase sólida, lo cual es generada como un material nuevo o reconstruido que tiene una composición química similar a la de un eventual producto zeolítico, pero carente de un amplio rango y organización periódica. (Fig N° 10)

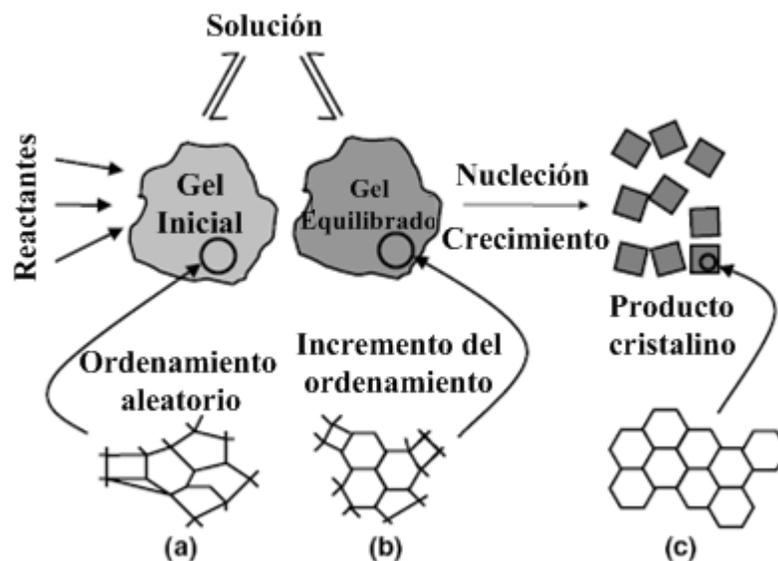


Figura 10. Evolución del ordenamiento, a) de la fase amorfa primaria, a través de la fase amorfa secundaria (b) hasta el producto cristalino (c).

Los cambios en la fase amorfa suponen un aumento en el arreglo estructural pero sin el establecimiento de la red zeolita periódica. Para esto, un evento de formación de núcleos tiene que ocurrir. Como se pueda ver el proceso completo de la formación de núcleos de zeolitas es la suma de una cadena compleja de eventos (Cundy, 2005).

- **Periodo de crecimiento de cristales.**

Por lo general, las partículas pueden crecer por dos vías: por la adición a las unidades de crecimiento, y por agregado, sin embargo se considera la primera la más predominante y la estructuración es lograda principalmente por la adsorción de cationes en la superficie y su reacción con las unidades pequeñas de crecimiento para construir regiones ordenadas. (Fig N° 11)

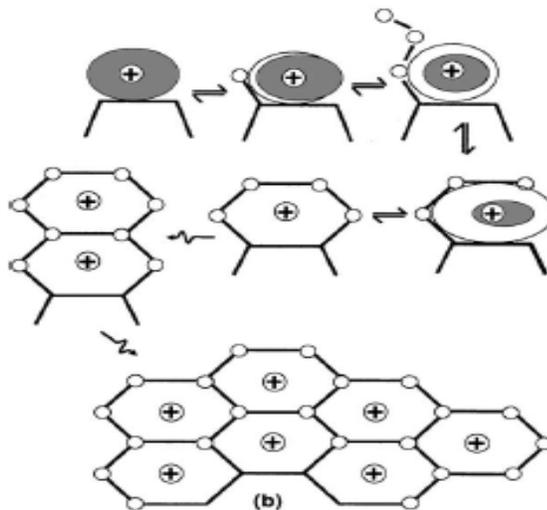


Figura 11. Detalle del mecanismo de construcción por adición de unidades en solución.

En una situación en que la fase amorfa es tanto depósito de nutrientes como anfitrión de sitios de nucleación (fig 12), alguna agregación en el gel puede llegar a convertirse también en el producto cristalino. Si existen varios sitios de nucleación en una partícula de gel sencilla, debe ocurrir inevitablemente que 2 o más áreas de crecimiento converjan y se unan (Cundy, 2005).

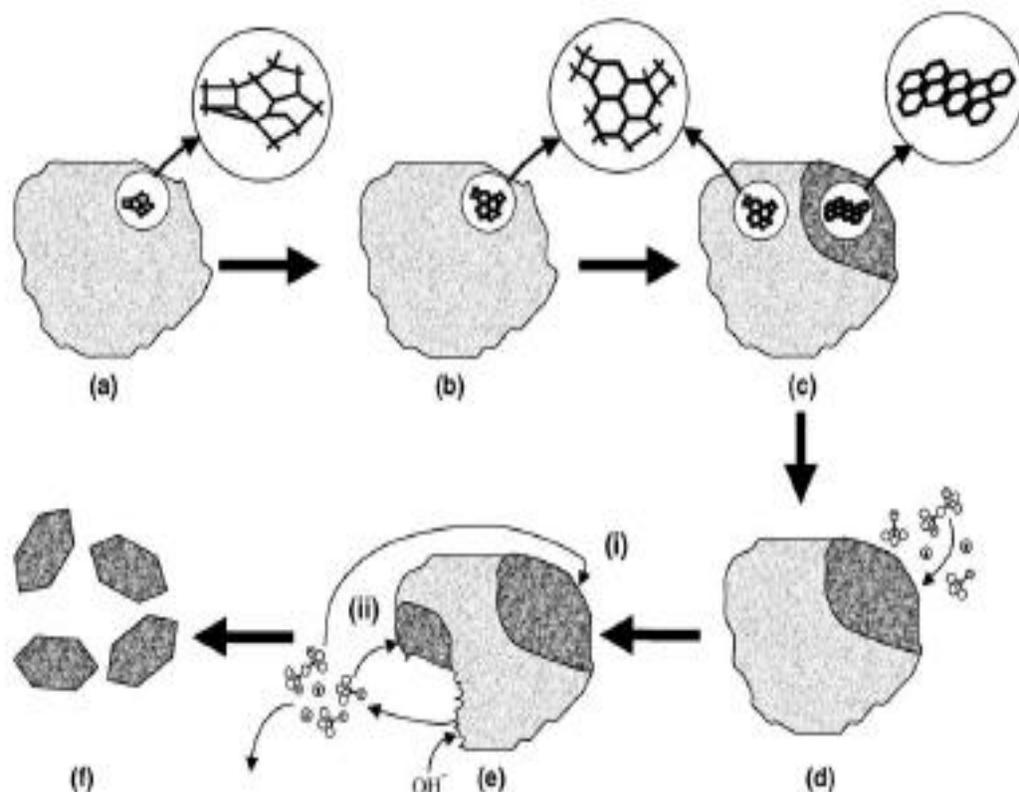


Figura 12. Progreso de formación de una partícula, desde el gel hasta la zeolita cristalina.

La figura 12 muestra las etapas que transcurren para la obtención de la zeolita cristalina a partir del gel de síntesis. La etapa (a) representa el gel de síntesis en su fase amorfa primaria. En la etapa (b) comienza el ordenamiento en el gel, conocida esta como fase amorfa secundaria. En la etapa (c) ya empiezan a aparecer sitios de nucleación (zona sombreada). La etapa (d) muestra el crecimiento de los núcleos, por adición de unidades de construcción, desde la solución. La etapa (e) explica cómo hay disolución de la fase amorfa, para proveer de unidades de construcción a la zona en crecimiento en la misma partícula (e_i), así como también a otras partículas (e_{ii}). Y como último la etapa (f) donde todo el material amorfo ha cristalizado.

Estos materiales cristalizan en condiciones de no equilibrio, es decir, a partir de fases meta estables, el tipo de estructura zeolítica que cristaliza a partir de la

mezcla de reacción viene determinada por la naturaleza de los materiales de partida, los factores que afectan la nucleación y el tiempo de cristalización. De acuerdo a la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas, aparece en primer lugar una fase meta estable, de gran simplicidad estructural y con un elevado desorden, que luego será sustituida por fases de mayor complejidad y orden (Franco M, 1993).

En el proceso de cristalización existe un cierto período de tiempo en el cual la nucleación y el crecimiento de los cristales son simultáneos y competitivos, ya que ambos consumen las especies químicas nutrientes existentes en la mezcla de reacción. Así a medida que los cristales crecen, disminuyen las especies precursoras disponibles para la nucleación. De este modo, la velocidad de nucleación alcanza un valor máximo y posteriormente disminuye (fig 13)(op. cit.).

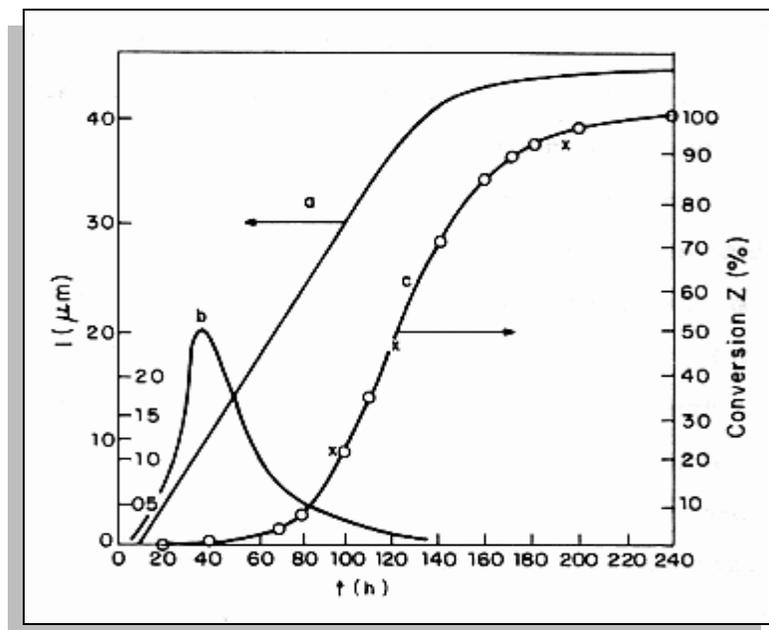


Figura 13. Cristalización típica de la síntesis hidrotérmica de zeolitas. Velocidad de crecimiento de los cristales (curva a), cinética de nucleación (curva b), cantidad total de cristales formados (curva c).

La síntesis hidrotérmica es un proceso polifásico de reacción y cristalización, que involucra comúnmente por lo menos una fase líquida y dos fases sólidas, una amorfa y otra cristalina. Aunque la complejidad del sistema subraya la necesidad de

una observación cuidadosa y análisis, no debe ser necesario invocar explicaciones más allá de las proporcionadas por las leyes físicas tradicionales (Morales y Rueda, 2007).

Principales factores que intervienen en la síntesis de zeolitas

- **Naturaleza de los reactivos**

- 1. Agua:** Es el constituyente esencial de la mezcla reaccionante, ya que es el medio que ayuda a desintegrar los componentes sólidos de los reactivos, facilitando el transporte y mezclado de los mismos para permitir la transformación de la fase amorfa en la fase cristalina.
- 2. Concentración de OH⁻:** Las zeolitas silícicas se preparan por cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción alcalina, con valores de pH superiores a 10. Se asume que en tales condiciones los iones OH⁻ aseguran la disolución de la sílica y la alúmina, produciendo así las especies solubles requeridas aniones aluminatos y silicatos para la cristalización de las zeolitas.
- 3. Naturaleza y fuente de los cationes de compensación:** Los cationes generalmente utilizados son los alcalinos, alcalinotérreos o cationes derivados de aminas e iones amonios cuaternarios. Son introducidos bajo la forma de bases o bajo forma de sales y determinarán el tipo de zeolita a formarse
- 4. Fuentes de elementos estructurales:** Frecuentemente se utilizan soluciones de silicatos y aluminatos, también pueden utilizarse sílices o aluminas sólidas o en suspensión coloidal, o pueden agregarse ambos elementos en combinación.

5. Agregado de aditivos (agentes templantes u orientadores): En ciertas síntesis la mezcla reaccionante se completa añadiendo sales minerales o moléculas orgánicas que complementan y en algunos casos reemplazan los cationes de compensación en su rol de orientadores de estructura.

- **Composición de la mezcla reaccionante:** Una vez fijada la naturaleza de los constituyentes de la mezcla reaccionante, el siguiente factor en importancia que determinará la naturaleza de la zeolita a sintetizar, es la proporción de los reactivos, esta proporción habitualmente se expresa por las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Las zeolitas no solo se forman a partir de un solo conjunto de valores, se puede encontrar un dominio de formación al interior del cual las variaciones de esas proporciones modifican la composición química sin alterar la estructura.
- **Modo de preparación de la mezcla reaccionante:** Puesto que la cinética juega un rol importante, las condiciones de preparación de la mezcla reaccionante influirán sobre la naturaleza y concentración de las especies intermedias y en consecuencia sobre el producto final. Dentro de estas condiciones se incluyen, el estado físico de los reactivos, el orden de introducción, la homogenización de la mezcla, etc.
- **Envejecimiento:** En algunos casos es necesario envejecer la mezcla reaccionante antes de llevarla a la temperatura de síntesis ya que para una misma composición molar de reactantes y condiciones de reacción pueden cristalizar zeolitas diferentes. Este envejecimiento radica en dejar el gel en reposo o agitación durante un cierto tiempo a una temperatura cercana a la ambiental. Durante este periodo de tiempo se produce una reorganización

química y estructural que involucra al mismo tiempo la parte sólida y la parte líquida del gel.

- **Naturaleza del reactor:** El material del reactor puede introducir contaminación no controlada al proceso debido a corrosión o dilución, por esto la utilización de reactores de teflón ofrece más resistencia e inactividad con respecto a la mezcla de reacción, así como también versatilidad para con distintos tipos de calentamiento.
- **Sembrado:** Consiste en añadir cristales de la zeolita a sintetizar en el gel de síntesis. El agregado de estos gérmenes permite reducir y en algunos casos eliminar el período de inducción, siempre y cuando existan otras condiciones apropiadas para la formación de la zeolita. Este además de incrementar la velocidad de cristalización, conduce a un producto más puro, ya que el mismo se ve favorecido desde el punto de vista cinético, en relación a otras zeolitas susceptibles de formarse. En algunas oportunidades en lugar de sembrar con cristales preformados, se puede utilizar como material de sembrado un poco de licor madre proveniente de una preparación previa.
- **Temperatura y Presión:** La temperatura está comprendida en un rango que va desde la temperatura ambiente hasta 300°C y es fijada según la zeolita a sintetizar. Mientras mayor es la temperatura de síntesis menor es el volumen poroso de la zeolita. Las zeolitas que presentan volúmenes porosos elevados ($0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$) son sintetizadas a temperaturas inferiores a 100°C mientras que las zeolitas con volúmenes porosos medianos y bajos ($0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$) son sintetizadas a temperaturas superiores a los 120°C. Por otro lado el efecto de la presión de síntesis es un parámetro poco estudiado, no obstante generalmente se trabaja a presión autógena.
- **Agitación:** La agitación durante la síntesis es necesaria para mantener una temperatura homogénea en el sistema reaccionante. Sin embargo en algunos

casos de esa agitación dependerá que se produzcan zeolitas distintas, posiblemente a que la agitación pueda conducir a una más rápida cristalización, o a una temperatura de reacción más baja.

- **Tiempo:** Dependiendo de la zeolita que se quiere sintetizar y de las condiciones de operación, el tiempo de cristalización puede variar entre minutos y meses. Por otro lado, si se deja evolucionar el medio de síntesis, aparecerán fases cristalinas sucesivas, pasando desde las menos a las más estables, tal como lo predice la ley de Ostwald, esto constituye una dificultad suplementaria en la obtención de fases puras, ya que una segunda o tercera fase pueden formarse antes que la primera termine de generarse.

Optimización de la síntesis de zeolitas.

En toda la historia de la síntesis de zeolitas se ha hecho un gran esfuerzo por establecer rutas de síntesis confiables y reproducibles para las distintas zeolitas, notoriamente se han manejado diferentes aspectos para alcanzar estas metas y se han conseguido un sin número también de acercamientos a tales objetivos. Últimamente se le ha dado énfasis a la productividad del proceso de síntesis, a la pureza y por supuesto a la reproducibilidad, todo esto sin descuidar condiciones adicionales como el tamaño de partícula y su comportamiento catalítico. Detrás de todos estos factores están tres parámetros fundamentales a tomar en cuenta a la hora de optimizar la síntesis, estos son la solubilidad de los componentes y las velocidades de nucleación y crecimiento.

Un método estándar para el mejoramiento de la síntesis de zeolitas es probar la sensibilidad de la reacción a la variación de los parámetros de síntesis y así optimizar el procedimiento. Por ejemplo la variable “tiempo” de una síntesis será alterada por los otros parámetros de reacción (temperatura, composición, envejecimiento), por ejemplo al variar alguna(s) condición(es) manteniendo la

temperatura fija, la reacción podría ocurrir mas rápidamente (optimizándose) o mas lentamente (alejándose del óptimo) dependiendo del punto de partida y los criterios aplicados. Estas medidas detalladas proporcionarán la evaluación objetiva de los cambios tomados.

Cualquier procedimiento que provoque la aceleración de la rapidez total de síntesis puede estar actuando en cualquiera de estos aspectos, acortando el periodo de inducción, moviéndose de un sistema no-ideal hacia uno mas optimo y/o alterando el balance entre la nucleación y crecimiento.

Además del método estándar mencionado, existen otros procedimientos que buscan igualmente optimizar la síntesis, tal es el caso del sembrado que busca disminuir el período de inducción y aumentar la velocidad de nucleación. Igualmente la adición de agentes orientadores que inducen la formación de una estructura específica. Hay otros que ponen énfasis en el método de calentamiento y en la forma de transferencia de masa, como son el calentamiento por microondas y la transformación por gel seco.

- **Transformación en estado sólido:** Las zeolitas a diferencia de la síntesis hidrotérmica común en que las etapas de disolución, transporte y cristalización se encuentran físicamente en el mismo medio, pueden sintetizarse por exposición de una cantidad adecuada de mezcla de precursor sólido a una fuente de vapor a una temperatura elevada. En esta técnica el precursor sólido es convertido en el producto zeolítico en ausencia de una fase líquida, esto puede implicar un re-arreglo interno del material amorfo hasta convertirse en un producto cristalino, sin embargo la naturaleza de esto aún no ha sido descrita ni detallada (Cundy, 2005).
- **Calentamiento por microondas:** La radiación de microondas es un método alternativo para dar energía térmica a una reacción. La calefacción dieléctrica

mediante microondas utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de convertir energía in situ tiene muchos atractivos en química ya que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas por lo que puede utilizarse para introducir una cierta selectividad. Las principales aplicaciones son; extracción, desorción de sólidos, descontaminación y recuperación de suelos, catálisis, síntesis, etc.

Calentamiento por microondas

La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda desde 1 mm hasta 30 cm. Para las aplicaciones comerciales y para la química la frecuencia usual es de 2450 MHz.

Tal como en todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación de microondas puede ser dividida en un componente eléctrico y un componente magnético, el efecto térmico en todos los tipos de materiales que puedan interactuar con las microondas es causado principalmente por el componente eléctrico y se efectúa a través de dos importantes mecanismos, los cuales se describen a continuación.

- **Mecanismo de polarización dipolar**

Una de las formas de interacción del componente eléctrico con la materia es el mecanismo de polarización dipolar. Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, ésta debe poseer un momento dipolar, como por ejemplo la molécula de agua. Si la frecuencia de la radiación y la frecuencia de la rotación molecular son iguales, se puede transferir energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez. La fricción que se origina por la rápida rotación de las moléculas provoca el

calentamiento. La frecuencia de 2.45 GHz es particularmente apropiada para aumentar la energía rotacional de las moléculas de agua.

En el siguiente diagrama se describe como ocurre la interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar (Chang, 1999).

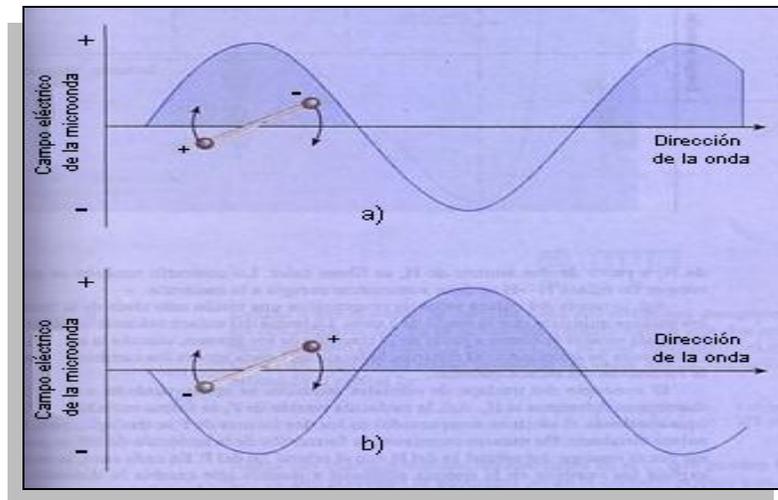


Figura 14. . Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar

En a), el extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en la dirección de las manecillas del reloj. b) Si, después de que la molécula ha girado a la nueva posición la radiación también se mueve a lo largo de su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá hacia la región negativa de la onda mientras que el extremo negativo es repelido. De esta forma la molécula gira más rápido. Esta interacción no ocurre en las moléculas no polares.

- **Mecanismo de conducción**

La segunda forma de interacción que experimenta el componente eléctrico con la materia se conoce como mecanismo de conducción. Si una solución que contiene iones es irradiada con microondas, las especies iónicas se moverán a través de la solución bajo la influencia del componente eléctrico, la velocidad de las colisiones

aumentará y la energía cinética se transformará en calor como ilustra la figura N° 15 (Dias, s.f.).

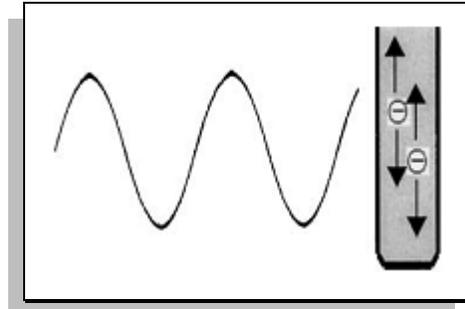


Figura 15. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico

Una situación que ejemplifica el mecanismo de conducción es el calentamiento del agua con microondas. Si dos muestras de agua destilada y agua del grifo (la cual contiene iones) se calientan con microondas a una misma potencia de irradiación y por un mismo periodo de tiempo, la temperatura final será mayor en la muestra de agua del grifo. En este caso, el calor generado por el mecanismo de conducción debido a la presencia de iones se suma al calor producido a través del mecanismo dipolar, resultando en una temperatura final más alta en el agua que contiene iones.

- **Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación.**

Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') y la constante dieléctrica (ϵ'). Su cociente $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$ es el denominado factor de disipación; valores grandes de este parámetro indican una buena susceptibilidad a la energía de microondas, como se aprecia en la tabla N° 6. (Diaz, s.f.). Como guía general, compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras

que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas.

Tabla 6. Factores de dispersión para algunos materiales.

Material	Factor de Disipación x 10⁴ (adimensional)
Teflón	2,1*10 ⁻⁴
Cristal	4,0*10 ⁻⁴
Benceno	14*10 ⁻⁴
Hielo	9*10 ⁻⁴
Agua	0.157
NaCl 0.1M	0.240
NaCl 0.5M	0.625
Metanol	0.640
Etanol	0.250

Si el material es un dieléctrico dipolar, la absorción de la radiación es máxima. Si son conductores del calor, disipan muy rápido la energía y por tanto, no permiten que haya calentamiento interno. En los conductores metálicos los electrones se mueven libremente en respuesta al campo externo, generando un campo propio, de ahí que reflejen las microondas, por lo que no se calientan tampoco. En los aislantes, los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica o distorsión de los dipolos inducidos o permanentes pueden llevar al calentamiento. Los materiales cerámicos de naturaleza dieléctrica (aislantes eléctricos) son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero por encima de una temperatura crítica, estos materiales comienzan a absorber la misma de manera más eficiente. Hay, además, otros materiales cerámicos capaces de interactuar con las microondas a

temperatura ambiente. En la figura N° 16 puede verse de modo general cómo es la interacción de las microondas con los distintos materiales (Jansen, s.f.).

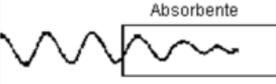
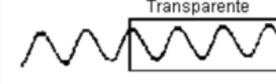
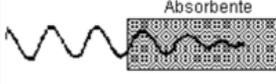
	Tipo de material	Penetración
	Dielectrico de cargas poco ligadas o muy polar	Parcial o total
	Dielectrico de cargas muy ligadas o poco polar AISLANTE	Total
	Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar Fibras, partículas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas, polar	Parcial o total
	Conductor	Ninguna (reflexión)

Figura 16 Interacción de las microondas con diversos materiales.

- **Funcionamiento de los hornos de microondas.**

Todos los dispositivos de microondas tienen dos componentes principales: Un generador de microondas o magnetron y un aplicador. La conexión de ambos componentes convierte la energía eléctrica en microondas. El magnetron consiste en un cátodo calentado y un ánodo separados por una diferencia de potencial elevada (4kV), los electrones se emiten desde el cátodo y se aceleran hasta el ánodo mediante el potencial entre ellos. El campo magnético hace que los electrones sigan trayectorias curvas espirales alejándose del cátodo. La eficacia del magnetron es del orden del 60 %. La guía de ondas o aplicador es un canal de sección rectangular construido con metal laminado. Sus paredes reflectoras permiten la transmisión de las microondas desde el magnetron hasta la cavidad del horno. Las paredes reflectoras de la cavidad de microondas son necesarias para prevenir fugas de la radiación y para incrementar la eficiencia del horno (Arias, s.f.).

La potencia de microondas que sale del magnetrón es constante y el horno se controla conectando y desconectando cíclicamente el magnetrón, la figura N° 17 ilustra los componentes básicos de un horno microondas (Franco, 1993).

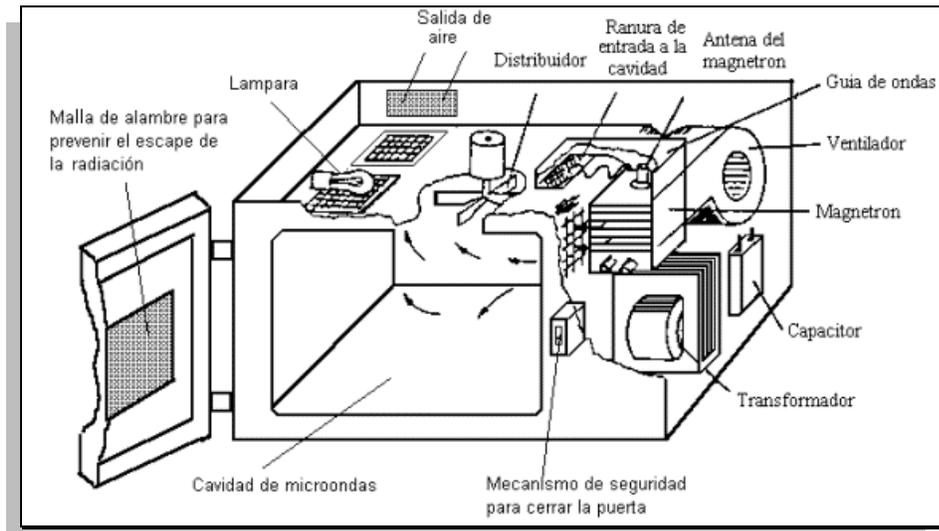


Figura 17. Componentes de un horno de microondas

- **Síntesis de materiales porosos vía microondas.**

La característica más conocida de la radiación de microondas es la rapidez de calefacción, que en muchos casos no se consigue con la calefacción clásica. El efecto de aceleración y por lo tanto los tiempos de reacción cortos hacen que sean aplicables para reducir el tiempo de reacción de muchos procesos, lo que es especialmente importante en compuestos sensibles a la temperatura.

Después de que se conocieron las primeras aplicaciones del calentamiento dieléctrico con microondas en la síntesis de zeolitas, este método se ha utilizado cada vez más en la síntesis de materiales porosos. Esta técnica tiene un gran potencial para una síntesis adecuada, produciendo generalmente productos de alta cristalinidad. Estudios recientes han demostrado que el uso de dicha radiación conlleva a una reducción significativa de los tiempos de cristalización, lo cual se debe a la relativamente rápida disolución del gel por el efecto de las microondas (Cundy, 1998).

- **Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional.**

Las microondas son radiaciones no ionizantes, que no modifican la estructura electrónica del material, por lo que el resultado de su interacción es de origen térmico o de conversión de una forma de energía en otra. Sus características ofrecen posibilidades en la síntesis de compuestos químicos que no se logran con las fuentes convencionales de calentamiento. Entre ellas están; penetración de la radiación, distribución de campo controlable, calentamiento rápido, calentamiento selectivo del material a través de una absorción diferenciada y reacciones autolimitadas.

En el sistema de calefacción convencional o clásico, el calentamiento se produce desde el exterior de la muestra hacia el interior por conducción, produciéndose una “cadena” de pérdidas energéticas, mientras que en la irradiación con microondas, el calentamiento se produce en toda la masa de muestra debido a la excitación de los dipolos en cualquier porción de la muestra. Es por ello que los procesos que se efectúan en hornos de microondas son mucho más rápidos y de menor consumo energético que los que se realizan en un horno convencional.

En la Figura N° 18 puede compararse el sistema de calentamiento por microondas con el sistema de calefacción convencional o clásico.

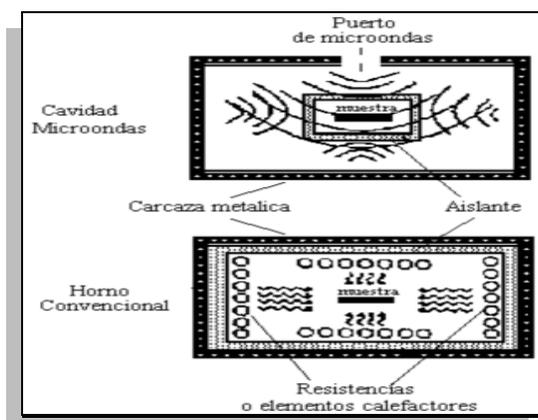


Figura 18. Comparación entre los sistemas de calentamiento por microondas y convencional

La velocidad de reacción puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius, donde el factor preexponencial describe la movilidad molecular y depende de la frecuencia de las vibraciones de las moléculas en la interfase de la reacción. Las microondas inducen e incrementan las vibraciones moleculares, por esto, algunos autores han planteado que dichas vibraciones hacen que el factor preexponencial se incremente y en consecuencia aumente la velocidad de la reacción. Sin embargo, otros autores han propuesto que la radiación de microondas produce una alteración en el factor exponencial al afectar la energía de activación

Con esto se pone de manifiesto que existen notables diferencias entre la calefacción con microondas y la calefacción clásica, que se pueden ver en siguiente tabla:

Tabla 7 Microondas vs calefacción clásica.

Microondas	Calefacción clásica
Acoplamiento energético	Conducción/convección
Calefacción a nivel molecular	Calefacción superficial
Rápida	Lenta
Selectiva	No selectiva
Dependiente de las propiedades del material	Menos dependiente de las propiedades del material
Tecnología emergente	Tecnología establecida
Menor consumo energético	Mayor consumo energético

Equipos Utilizados

Varios equipos se han ideado para el trabajo experimental con radiación por microondas, sin embargo las características de los siguientes equipos les ha permitido ser los mas utilizados a escala de laboratorio, para diferentes tareas incluyendo la síntesis. (Fig 19 y 20)(Larhed, 2006).

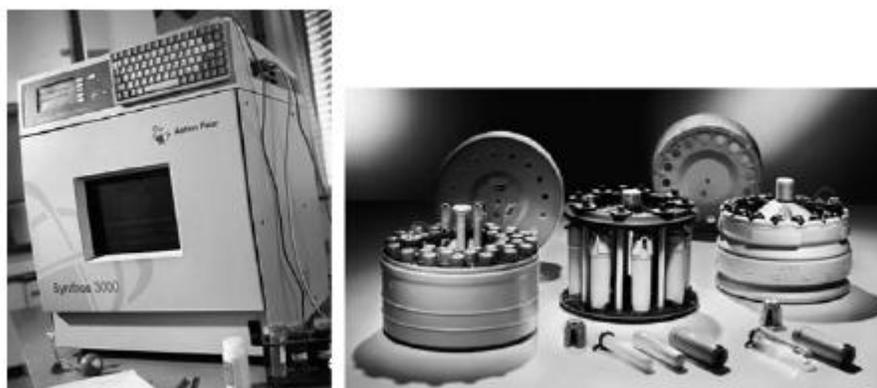


Figura 19 Equipo Synthos 3000, carrusel y reactores.

En general los equipos de laboratorio pueden controlar la potencia de irradiación, la temperatura, agitación y el tiempo con la capacidad de seguir un plan programado de experimentos en un amplio rango de éstas variables. Además de esto, es posible hacer ensayos en paralelo ya que poseen un carrusel para una cantidad de hasta 40 reactores, con un volumen máximo de 100 mL (Taylor, 2007).



Figura 20 Equipo CEM MARS 5000, reactor y protector.

Los reactores o autoclaves utilizados son de teflón, cubiertos con una chaqueta protectora de kevlar, éstos poseen un conducto en contacto con la solución capaz de suministrar información de temperatura y presión al equipo, adicionalmente poseen una válvula de seguridad para una presión máxima. (Fig 21)

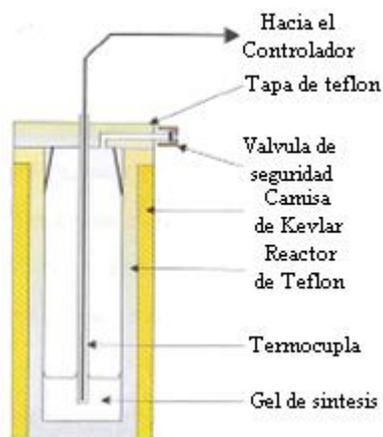


Figura 21 Descripción de reactor para microondas

Antecedentes

Giannetto y otros (2000) reportan síntesis de zeolita Y por calentamiento convencional entre 8 y 10 días. Los beneficios que posee el calentamiento por microondas se han comprobado al preparar diferentes tipos de zeolitas. Específicamente para la zeolita Y algunos autores han obtenido lo siguiente:

- **Arafat**

Arafat y otros (1993) obtuvieron zeolita Y en 10 minutos con 30 segundos,. El tiempo de envejecimiento del gel de síntesis fue de 24 horas, el calentamiento con microondas consistió en 30 segundos a 120 °C (etapa de nucleación) seguido por 10 minutos a 100 °C (etapa de crecimiento de los cristales), obteniéndose un producto con cristales de tamaño uniforme. Otras fases cristalinas tales como la zeolita P, la cual se forma frecuentemente con el calentamiento convencional, no se produjo con el calentamiento por microondas.

Los materiales de partida fueron Sílica (Aerosil 200, Degusa), Aluminato de Sodio (Riedel-De Haen AG), e Hidróxido de Sodio (Merck) como fuentes de silicio, aluminio y sodio, el gel fue preparado con la siguiente formulación 8-10 SiO₂: Al₂O₃:

3-4 Na₂O: 100-135 H₂O, equipo utilizado fue un microondas comercial para experimentos de laboratorio, el cual puede ajustar la rata de calentamiento y la potencia de irradiación, controlando la temperatura y la presión dentro del reactor, a través de un sistema de fibra óptica. El reactor o autoclave era de politetrafluoretileno (PTFE) y su diámetro interno de 2.5 cm.

La zeolita Y obtenida presentó relaciones Si/Al de 1 hasta 5 conforme se aumentaba la relación en el gel de síntesis, permitiendo un rango más amplio en comparación con la técnica de calentamiento convencional. El porcentaje de cristalinidad de la zeolita se vió afectado por el incremento de la relación Si/Al en el producto siendo su valor máximo el obtenido cuando la relación estuvo en el rango entre 1 y 2.

Para el producto con una relación Si/Al de 3.15 el área superficial fue de 482.4 m²/g, y el volumen de los microporos fue de 0.27 mL/g siendo estos de magnitud comparable a las obtenidos por calentamiento convencional. Para la zeolita con relación Si/Al de 5 el área superficial fue de 759.3 m²/g y el volumen de los microporos fue de 0.35 mL/g, explica Arafat que estos valores son debido a la presencia de mesoporos los cuales son atribuidos a la agregación de pequeños cristales en la síntesis.

- **Guedes**

Guedes y otros (1999) sintetizarón zeolita Y con un envejecimiento de 24 horas y un calentamiento total entre 18 y 25 minutos, la etapa de nucleación consistió en un calentamiento de 30 segundos a 120°C y el tiempo restante a una temperatura de cristalización de 100°C..

Los materiales de partida fueron Sílica (Aerosil 200, Degusa), Aluminato de Sodio (Riedel-De Haen AG), e Hidróxido de Sodio (Merck) como fuentes de silicio,

aluminio y sodio, el gel fue preparado con la siguiente formulación 16 SiO₂: Al₂O₃: 3 Na₂O: 400 H₂O, el equipo utilizado fue un horno microondas convencional (Panasonic modelo 7856 BA/K) con un sistema electrónico de control de temperatura, el cual modifica el tiempo de emisión de la radiación en forma de pulso on-off, a una potencia fija de 900 W. La temperatura fue continuamente monitoreada usando un termómetro convencional de alcohol, el autoclave o reactor fue de politetrafluoretileno (PTFE) y su diámetro interno de 2.5 cm.

Obtuvieron un producto puro sin fases de productos secundarios y consiguieron su máxima cristalinidad a los 25 min de calentamiento. Para este sólido el área superficial fue 340 m²/g con volumen de los microporos de 0.22 mL/g para una relación Si/Al en el producto de 2.28.

- **Taylor**

Taylor (2007) obtuvo zeolita Y en una hora a 100°C con un envejecimiento de 24 horas, sus experimentos se basaron en la síntesis en una etapa entre 90 y 100°C, modificando solo la fuente de silicio en los reactivos y el tiempo de síntesis.

El equipo utilizado fue un microondas de laboratorio CEM MARS 5000 con una potencia máxima de 600 W, éste equipo puede controlar la presión y temperatura del sistema modificando la potencia de irradiación según el programa de reacción que se desee.

Las fuentes de aluminio y sodio utilizadas fueron similares a los de Arafat y Guedes con la excepción de la fuente de silicio, estas fueron Metasilicato de sodio pentahidratado (Strem Chemicals), Sílica “fumed” (Cab-o-Sil M5, BDH) y sílica coloidal (Ludox HS 30 Dupont). La composición del gel fue 10-20 SiO₂: Al₂O₃: 4-10 Na₂O: 235-408 H₂O,

Taylor obtuvo zeolita Y en 2 casos, para el Metasilicato de Sodio alcanzó la formación de cristales a partir de 1 hora con un máximo de cristalinidad a las 4 horas, para la Silica coloidal fue a 3 y 4 horas y en el caso de la Silica “fumed” no consiguió reproducir los resultados de Arafat entre 15 minutos y 1 hora, sin embargo para este último caso al aumentar la composición de Hidróxido de Sodio pudo obtener la zeolita en 1 hora. En todos los casos, así como también en experimentos en calentamiento convencional obtuvo cristales de la misma morfología y tamaño (1 μm de diámetro).

Técnicas de caracterización

Para determinar el grado de pureza, cristalinidad y garantizar que los sólidos posean las características adecuadas para su utilización posterior, es necesaria una caracterización fisicoquímica del material zeolítico sintetizado. Algunas de las técnicas de análisis convencionales más utilizadas en la caracterización de zeolitas y que se utilizarán en este trabajo son: la difracción de rayos X, el análisis químico elemental, la microscopia electrónica de barrido, el análisis termogravimétrico, la adsorción y desorción de nitrógeno, la termodesorción programada de amoníaco y espectroscopia infrarroja.

- **Difracción de Rayos X**

Esta técnica es utilizada actualmente en diversos estudios de química analítica, tales como; equilibrio de fases, mediciones de tamaño de partícula, determinación de la orientación de un cristal o conjunto de orientaciones en un agregado policristalino, y fundamentalmente en la identificación de sustancias policristalinas.

La conformación de un material cristalino puede ser representada por un número infinito de celdas unitarias idénticas conectadas entre sí. Por ello para

describir la estructura de este tipo de materiales, es suficiente con la de esta celda unitaria. Como sus dimensiones son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la región de rayos X, la interacción de este tipo de radiación con la materia puede generar el fenómeno de difracción. Al registro que contiene la información sobre la posición de los máximos de difracción, sus formas e intensidades, realizado con una película o por medios electrónicos se le llama patrón de difracción (Yunes, 2000).

Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos X característicos que pueden ser utilizados tanto cualitativamente ya que existe un patrón único para cada zeolita y así poder identificarla y detectar la existencia de otras formas cristalinas, como cuantitativamente para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad, así como los parámetros de celda unitaria. Esto último se realiza seleccionando uno o más máximos del patrón de difracción, los cuales deben relacionarse con otra señal asociada a una especie cristalina determinada.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La microscopia electrónica es una técnica bien establecida y muy útil para realizar estudios para obtener información acerca de la morfología de los cristales, distribución de tamaño de los cristales, composición de las muestras sintetizadas, dimensión de las cavidades y dispersión de una fase en otra.

El principal aporte de una microsonda electrónica es la capacidad para barrer con un haz electrónico, de una manera controlada sobre un área preseleccionada en la muestra, cuya prioridad radica en la capacidad de análisis químico, con lo que se puede definir como un método de análisis químico no destructivo que permite conocer la composición química de partículas diminutas en la superficie de muestras sólidas.(Franco M, 1993).

Este análisis permite determinar los elementos presentes en una fase, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, establecer relaciones de elementos entre sí, afinidad de un elemento presente dentro de una misma fase, etc.

Para realizar el análisis se hace uso de un microscopio electrónico de barrido, el cual está constituido por un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. La interacción del haz de electrones acelerado sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos muy diversos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada (Gomez J., 2001).

- **Fluorescencia de rayos X.**

El análisis químico por fluorescencia de rayos X consiste en irradiar la muestra con radiación gamma o X, provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. El electrón expulsado es sustituido por otro, de una capa superior y este proceso genera la emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente.

Este análisis permite identificar un amplio rango de elementos, desde el sodio ($Z=11$) hasta el U ($Z=92$), en concentraciones cuyo orden de magnitud puede variar desde las ppb hasta porcentajes.

Esta técnica analítica se aplica a diferentes muestras sólidas o líquidas, orgánicas o inorgánicas, tales como minerales, fragmentos de cerámica, arcillas, sedimentos, huesos, textiles, líquidos, etc. Una de las características interesantes del Análisis por Fluorescencia de Rayos X es la rapidez con la que se puede obtener un resultado y la determinación simultánea de 25 o 30 elementos, además de su alta sensibilidad.

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología que se empleó en la síntesis y caracterización de la zeolita mediante calentamiento por microondas.

Preparación del gel

Para una relación estimada de $\text{Si/Al} = 3$ en el producto zeolítico, se preparó el gel de síntesis a partir de dos soluciones previas, metodología general aplicada en la síntesis de zeolitas, para esto se utilizó como referencia la síntesis de Giannetto y otros (2000) para la obtención de zeolita Y con una composición del gel SiO_2 : 0.1 Al_2O_3 : 0.4 SiO_2 : 16 H_2O .

- **Solución S₁**: Se diluyó una cantidad determinada de la fuente de Aluminio (Hidroxido de Aluminio o Aluminato de Sodio) y una cantidad determinada de Hidróxido de Sodio disuelto en agua des-ionizada a 60°C.
- **Solución S₂**: Se mezcló una cantidad determinada de la fuente de Silicio (Silica Coloidal, Ludox-40) en un volumen dado de agua des-ionizada a temperatura ambiente.
- Una vez enfriada la **Solución S₁** es agregada bajo fuerte agitación a la **Solución S₂** formándose inmediatamente el gel, la agitación se mantuvo por 30 minutos buscando homogeneidad en la mezcla.
- El gel formado se dejó envejecer por tiempos de 0, 24 y 48 horas a temperatura ambiente (25°C) y sin agitación.

Preparación del sólido

- El gel se colocó en un reactor cilíndrico de Teflón (25, 50 y 75% del volumen) el cual se introdujo en la cavidad de un microondas, que fue modificado para controlar la temperatura.

-
- El calentamiento se llevó a cabo en una sola etapa, variando la temperatura entre 90 y 110°C y el tiempo entre 10 minutos y 4 horas
 - El sólido obtenido se filtró y lavó con agua des-ionizada hasta pH neutro.
 - Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 horas.
 - Las muestras obtenidas fueron por ultimo caracterizadas por las técnicas respectivas.

Equipo Utilizado

Los experimentos realizados se llevaron a cabo mediante el equipo presentado en las figuras 22 y 23 en el Laboratorio de Paramagnetismo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias en la UCV.



Figura 22 Horno Microondas y controlador.

La figura 22 muestra el horno microondas marca SAMSUNG modelo MW1050STC el cual emite una potencia de 1000 w, esta potencia no es modificable a diferencia de los microondas comerciales de laboratorio utilizados en la literatura. Para administrar el calentamiento se utilizó un controlador ON-OFF diseñado en éste

laboratorio, el cual controla la temperatura mediante el encendido del magnetrón. El ancho de pulso se mantuvo en 3 seg ON y en 6 seg OFF (no modificable), obteniéndose así una rampa de calentamiento de 30°C/min. Luego para mantener la temperatura requerida para la síntesis, se modificó el pulso a 2 seg ON garantizando un desviación de +/- 2°C. Este controlador sensa la temperatura mediante una termocupla protegida que va al interior del reactor.



Figura 23 Reactor utilizado

La figura 23 muestra el reactor utilizado en los experimentos, éste consiste en un autoclave de teflón con una entrada para sensar la temperatura por medio de la termocupla, una rosca para su cierre y un chaqueta protectora de fibra de vidrio. Sus dimensiones fueron de 4.2 cm el diámetro exterior, 3 cm el diámetro interno y un volumen de 34 ml. La termocupla esta igualmente protegida por teflón alcanza una profundidad de 4 cm aproximadamente.

Caracterización de las muestras

- **Difracción de Rayos x:** Este análisis se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto Nacional de Geología y Minería

(INGEOMIN). El equipo utilizado fue un Xpert Pro, marca Philips, con un goniometro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20. Los análisis fueron realizados utilizando radiación de cobalto, a una velocidad constante de 0.02° teta/seg. Esta técnica ha fue empleada con el fin de identificar los sólidos zeolíticos con ayuda de los difractogramas correspondientes a la zeolita patrón, también esta técnica permitió determinar la cristalinidad y descartar la presencia de impurezas.

- **Microscopia Electrónica de Barrido:** Esta técnica permitió la determinación del tamaño y morfología de los cristales formados en los sólidos zeolíticos. Las muestras fueron sometidas a un recubrimiento con platino, luego fueron llevadas a un proceso de vacío utilizando un equipo marca HITACHI E102 Ion Sputter por 30min., con el fin de generar una muestra con características conductivas. Una vez realizado este tratamiento las mismas fueron estudiadas con el microscopio electrónico de barrido S-2400 HITACHI Scannig Electron Microscope. El equipo utilizado se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Escuela de Metalurgia en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.).
- **Fluorescencia de rayos X:** Las muestras fueron analizadas en el Instituto de Superficies y Catálisis, de la facultad de ingeniería de la Universidad del Zulia. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, X Shimadzu EDX-700HS operando a 50kv y 30mA.

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en las experiencias realizadas para la obtención del sólido y los resultados de las distintas pruebas realizadas para su caracterización.

Definición de los parámetros de síntesis e identificación del sólido

- **Identificación del sólido**

La identificación del sólido se efectuó mediante el análisis por difracción de rayos X ya que es una de las técnicas fundamentales para la determinación de las estructuras cristalinas. Esta permitió identificar la zeolita sintetizada con apoyo de los difractogramas correspondientes a la zeolita patrón, así como también se utilizó como referencia para la variación de los parámetros de síntesis.

En la figura 24 se muestra del difractograma para la zeolita (Y49) obtenida con 24 horas de envejecimiento a temperatura ambiente y un calentamiento posterior de 2 horas a 90°C

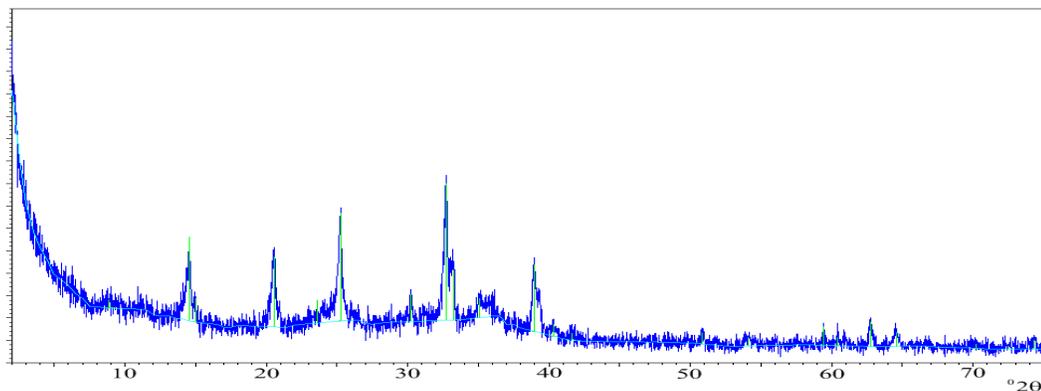


Figura 24 Sólido obtenido a 90°C por 2 horas

Se puede ver que presenta 5 picos de buena intensidad en 15, 21, 26, 33 y 39 2° teta, estrechos en su base los cuales nos señalan la obtención de una fase cristalina que puede compararse con la zeolita patrón.

En la figura 25 se presenta el difractograma de la zeolita Y patrón para comparar el sólido obtenido.

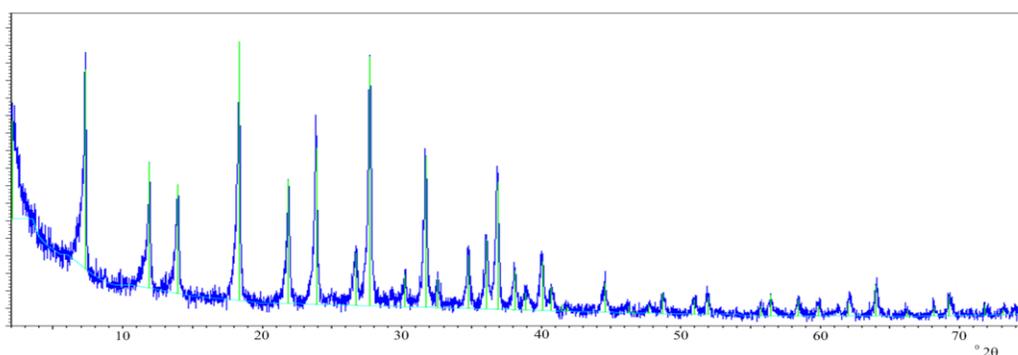


Figura 25 Difractograma de rayos X de la zeolita Y patrón (Y43).

La zeolita Y presenta 3 picos intensos en 7, 18 y 28 2° teta, así como también 6 picos menos intensos en 12, 14, 22, 24, 32 y 37 2° teta, al comparar ambos difractogramas vemos que los picos no coinciden, por lo que se deduce que el sólido obtenido no es zeolita Y.

La zeolita Y es una fase metaestable, en este caso pudo haberse formado la zeolita P ya que es la fase termodinámicamente más estable. Este resultado no es extraño, ya que es común la obtención de otras fases cristalinas tales como la zeolita P cuando se emplea el método hidrotérmico para sintetizar la zeolita Y.

Por consiguiente se verificó esto con los difractogramas reportados para la zeolita P en la bibliografía.(Morales y Rueda, 2007; Richter, 2007; Shibata, 2001; Weitkamp, 2005)

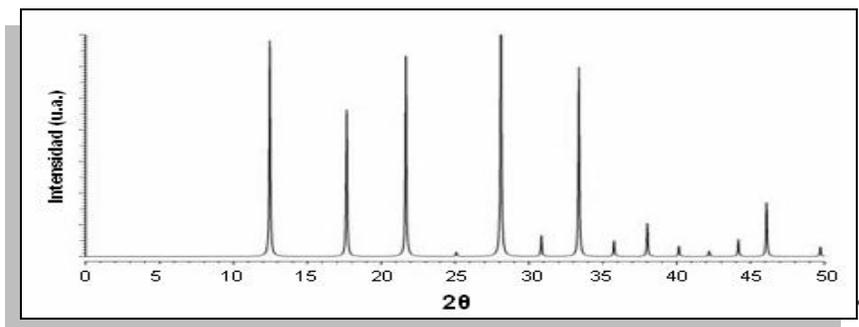


Figura 26 Difractograma de rayos X de una zeolita P patrón

Uno de estos difractogramas es el presentado en la figura 26 (Morales y Rueda, 2007) el cual muestra principalmente 5 picos intensos en aproximadamente 13, 18, 22, 28 y 34 $2^{\circ}teta$, La zeolita Y49 mostró 5 picos en posiciones $2^{\circ}teta$ de 15, 21, 26, 33 y 39. La difracción de rayos X se lleva a cabo generalmente en equipos que utilizan radiación de cobre, en los experimentos realizados la difracción de rayos X se llevo a cabo con radiación de cobalto, influyendo esto en el traslado aproximadamente de 4 $2^{\circ}teta$ en los picos del sólido Y49 con respecto al difractograma patrón. Se concluye que el sólido sintetizado ha resultado ser la zeolita P.

Se ha reportado la obtención de zeolita P por calentamiento por microondas en investigaciones anteriores. Tatlier obtuvo la zeolita calentando 120°C por 5 horas y Ritcher (2007) logró su obtención por 5 horas a 140°C. Es evidente que utilizando este equipo de microondas modificado se pudo optimizar la síntesis de zeolita P por calentamiento por microondas tanto en tiempo como en temperatura de síntesis.

- **Efecto de la temperatura de síntesis.**

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a distintas temperaturas de síntesis.

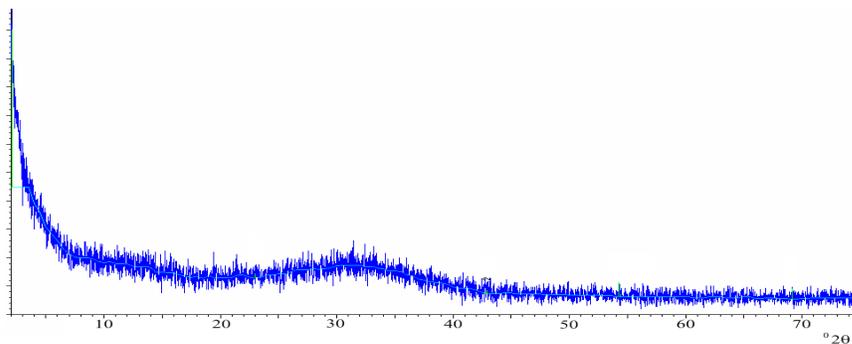


Figura 27 Síntesis a 100°C por 2 horas.

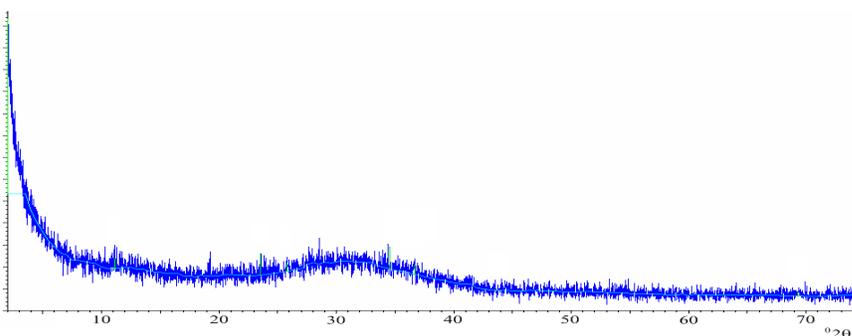


Figura 28 Síntesis a 110°C por 2 horas

El sólido obtenido representa un avance en la disminución de los parámetros de reacción para la síntesis de zeolita P por microondas, como se ha mencionado la temperatura de síntesis de los experimentos reportados es de 120°C, sin embargo aquí un aumento de la temperatura significó la no formación de fase cristalina alguna, puede considerarse entonces que el sobrecalentamiento conlleva a la no cristalización de zeolita P y por ende la no formación de la fase metaestable zeolita Y.

- **Efecto del tiempo de síntesis.**

Al igual que la temperatura de síntesis el tiempo también juega un papel esencial en la obtención de las fases cristalinas, a continuación se presenta los difractogramas correspondientes con la variación del tiempo de síntesis.

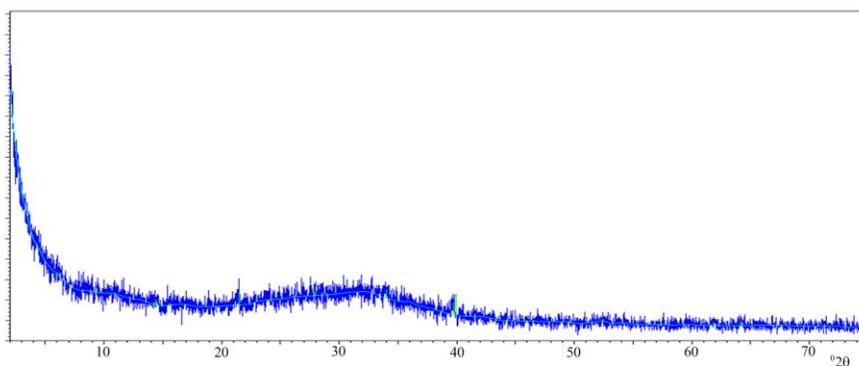


Figura 29 Síntesis a 90°C por 30 minutos 1

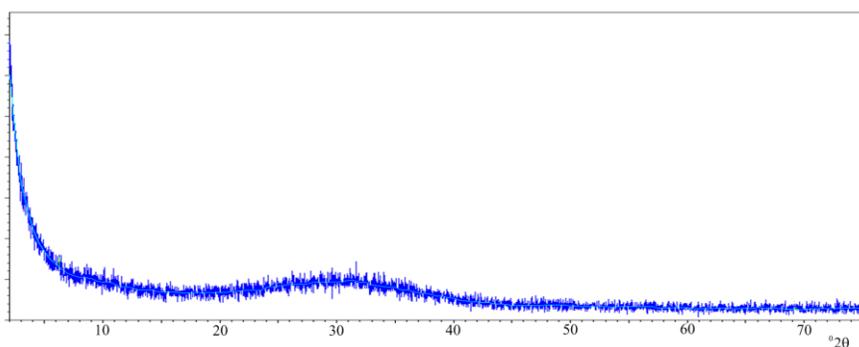


Figura 30 Síntesis a 90°C por 1 hora

En la figura 29 se muestra el difractograma para la síntesis de 30 minutos a 90°C, en este difractograma se puede observar la presencia de una fase amorfa en la cual todavía no se ha alcanzado la cristalización. Por su parte en la figura 30 que representa el difractograma para la síntesis por 1 hora, se observa también una fase amorfa de sin formación de cristales.

- **Efecto del tiempo de envejecimiento.**

El tiempo de envejecimiento puede ayudar en algunos casos a la formación de distintas zeolitas especialmente las metaestables, Arafat (1993), Guedes (1999) y Taylor (2007) reportaron la obtención de zeolita Y con 24 horas de envejecimiento por calentamiento por microondas, por otro lado Giannetto y otros (2000) propone el

envejecimiento de 48 a 72 horas por calentamiento convencional, debido a estas referencias se realizó la síntesis modificando el envejecimiento de 24 a 72 horas. En las figuras 31, 32 y 33 se presentan los difractogramas obtenidos al variar el tiempo de envejecimiento.

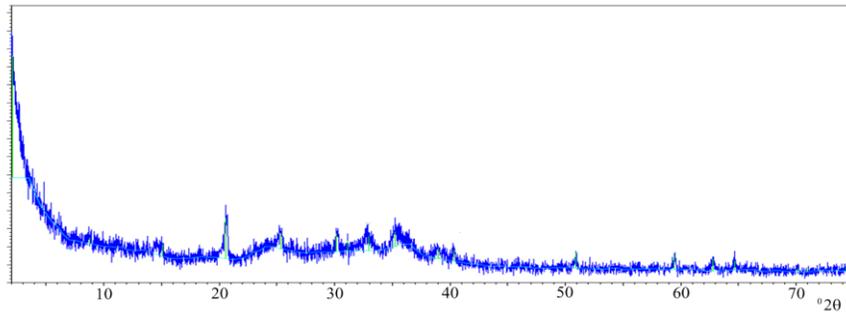


Figura 31 Sin envejecimiento con calentamiento de 1 hora a 90°C

Este difractograma nos presenta al parecer una fase cristalina en formación, con un pico resaltante en $21^{\circ}2\theta$, al comparar con la figura 1, se deduce que la fase en crecimiento sería la zeolita P.

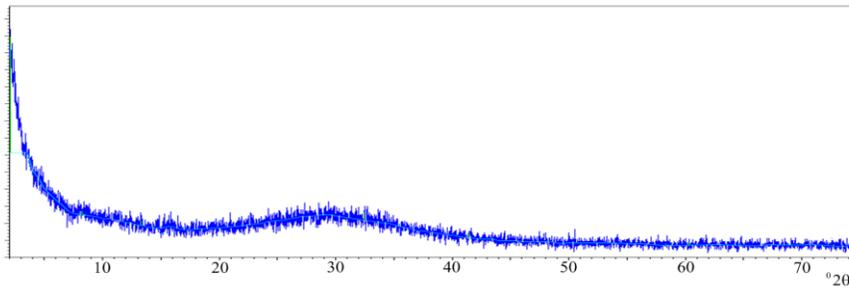


Figura 32 Síntesis con envejecimiento de 48 horas.

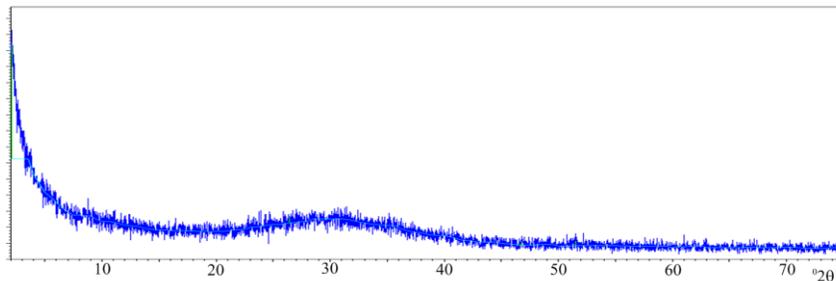


Figura 33 Síntesis con envejecimiento de 72 horas.

Las síntesis correspondientes a las figuras 32 y 33 se realizaron a las mismas condiciones de tiempo y temperatura del sólido obtenido (Y49). Se puede notar que un envejecimiento mayor a 24 horas no conduce a la formación de fase cristalina mediante estas condiciones de síntesis.

- **Efecto de la presión y la fuente de Aluminio.**

En la fase experimental también se intentó obtener el sólido zeolítico modificando algunas condiciones que las dictaba la dinámica del medio, en primer lugar la fuente de aluminio pudo en principio suplirse con Hidróxido de Aluminio y en segundo lugar por seguridad el volumen efectivo de reacción fue 25% del total. Para estas condiciones fueron modificados el tiempo, la temperatura y el envejecimiento como parámetros de síntesis, con lo cual no se obtuvo fase cristalina alguna. Posiblemente el Hidróxido de Aluminio contribuya a la disolución de los reactivos al igual que el Hidróxido de Sodio, más sin embargo este exceso de basicidad pueda estar disolviendo también lo que pudiera estar formándose. Por otro lado la presión generada dentro del sistema puede estar jugando un papel importante en la síntesis, este efecto ha sido poco estudiado sin embargo se sabe que la presión autógena es un parámetro importante en la síntesis convencional.

En resumen la obtención de zeolita Y por microondas no se pudo realizar bajo todas estas condiciones. En reportes de la literatura bajo condiciones similares de tiempo, temperatura, envejecimiento, reactivos y composición de gel de síntesis se pudo lograr satisfactoriamente. Para esta oportunidad la potencia de irradiación de las microondas por el equipo utilizado conlleva a un aumento de la velocidad de cristalización obteniéndose en muy corto tiempo la fase más estable Zeolita P.

Esta alta velocidad de cristalización dio como resultado una optimización de la síntesis de la zeolita P para esta composición del gel específicamente ya que en experimentos anteriores se pudo obtener zeolita P con 3 días de envejecimiento y calentamiento convencional a 95°C por 10 días.

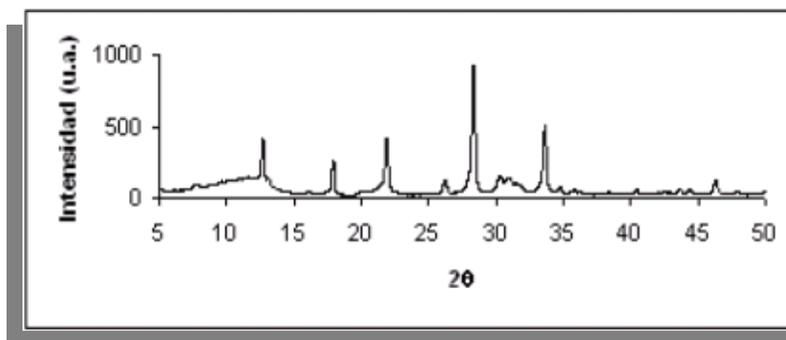


Figura 34 Difractograma de zeolita P por calentamiento convencional.

En la figura 34 se tiene el difractograma presentado por Morales y Rueda (2007) para la zeolita P obtenida por calentamiento convencional y composición del gel de SiO_2 : 0.1 Al_2O_3 : 0.4 SiO_2 : 16 H_2O , la misma utilizada en este trabajo. Comparando con el sólido Y49 de la figura 24 se concluye que es la misma zeolita. Esto demuestra las ventajas del calentamiento por microondas en el aumento de la velocidad de cristalización.

Caracterización del sólido obtenido

- **Morfología y tamaño de los cristales.**

Con el fin de estimar el tamaño y la morfología de la zeolita sintetizada, se muestran a continuación las microscopías electrónicas de barrido:

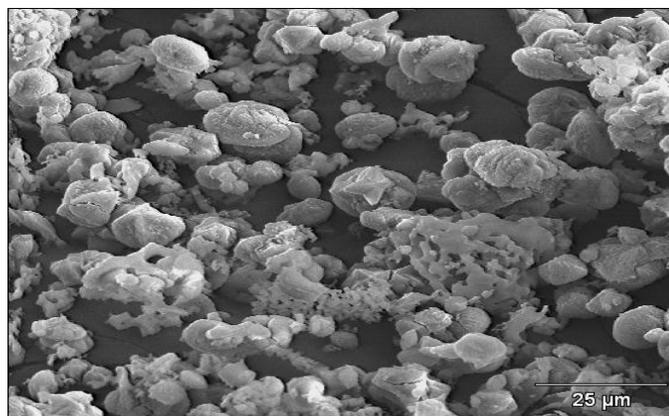


Figura 35 Microscopía del sólido Y49 con una magnificación de 1000.

La figura 35 muestra un gran numero de partículas de forma heterogénea de las cuales se puede diferenciar del material amorfo, otros 2 grupos de morfología particular y tamaño uniforme, el material amorfo puede indicar gel de síntesis sin formar la zeolita o disolución de la zeolita formada por efecto de la potencia de irradiación.

Seguidamente se muestran las microscopias electrónicas de barrido para los de morfología particular a una amplificación mayor.

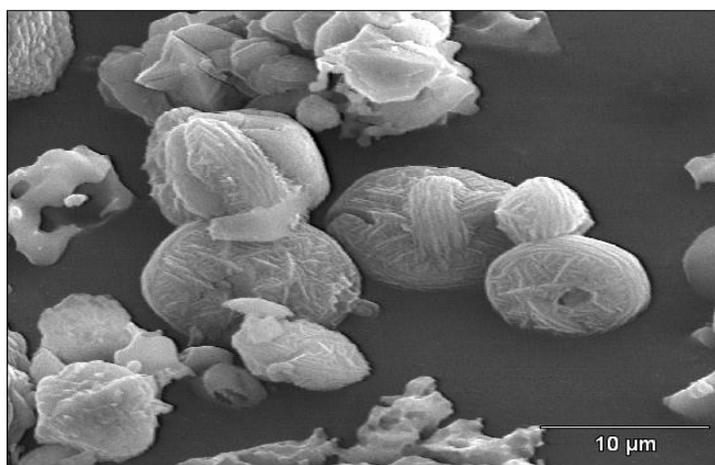


Figura 36 Microscopia del sólido Y49 con una magnificación de 3000.

En la figura 36 se muestran la conformación predominante con una morfología ovoide de aproximadamente 10 μm de longitud en su eje mayor y una conformación secundaria en cantidad con forma de estrella de 4 puntas o forma de diamante, también es posible la diferenciación de estas con el material amorfo presente.

En la bibliografía se han presentado morfologías similares para la síntesis y utilización de la zeolita P, para su identificación se presentan las figuras siguientes.

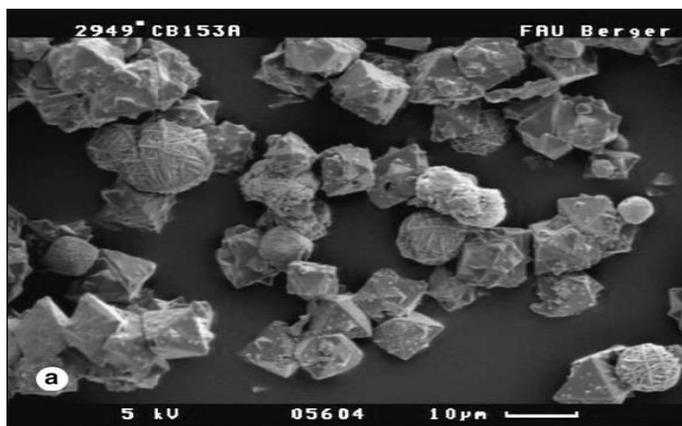


Figura 37 Microscopia electrónica de barrido con zeolita P como producto secundario.

En la figura 37 se presenta la síntesis de zeolita Y por calentamiento convencional hecha por Karim, Zhao, Rowlence y Dwyer (1995), en la cual se obtuvo como producto secundario zeolita P, puede notarse la aparición en menor cantidad que la zeolita Y cristales similares a los obtenidos en la figura 36, confirmándose así la obtención de zeolita P en el sólido Y49.

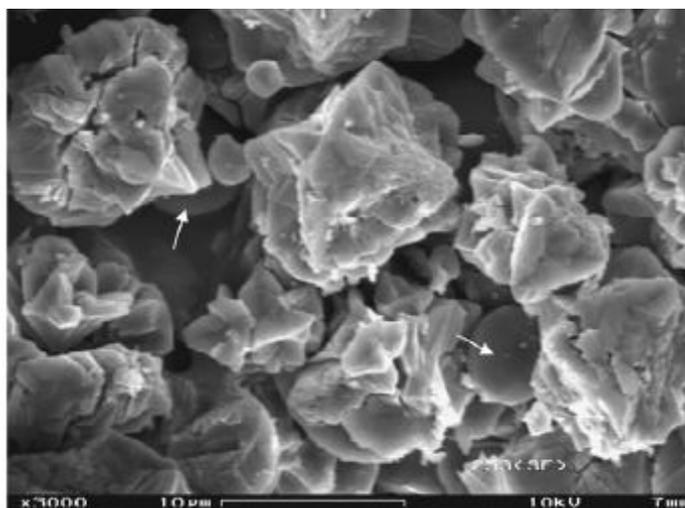


Figura 38 Microscopia electrónica de barrido con zeolita P como producto principal.

En la Figura 38 se muestra la microscopia presentada por Ritchher y otros (2007) en la obtención de zeolita P por microondas con impurezas de Analcima, en la

cual se encuentra la morfología encontrada en menor numero en el sólido Y49, confirmándose también la cristalización de zeolita P en éste.

La gran cantidad de cristales de zeolita Y en el sólido obtenido indica que el calentamiento homogéneo provocado por las microondas condujo a la uniformidad de tamaño en los cristales obtenidos, así como a la selectividad en la obtención de fases cristalinas, ya que como se muestra también en la Figura 24, el sólido obtenido es pura zeolita P sin productos secundarios.

El tamaño promedio estimado de los cristales de zeolita P aproximadamente 10 μm de longitud, es mayor en comparación con los obtenidos en la síntesis convencional de diversas zeolitas incluyendo la zeolita P, esto es porque la formación de núcleos fue rápida y la mayoría del material amorfo se dirigió entonces al crecimiento del cristal. El calentamiento en 2 etapas propuesto por algunos investigadores busca impulsar aún más la aparición de núcleos a través de temperaturas de nucleación superiores a la etapa de cristalización, lo cual les permitía la obtención de cristales de tamaño reducido. Para el sólido Y49, 90°C de temperatura de síntesis para la nucleación, se cree provocó una no tan rápida nucleación a pesar de la potencia de irradiación y rampa de calentamiento inicial. Para corroborar esto se propone el estudio del efecto del incremento de la temperatura de nucleación, así como también la variación de la rampa de calentamiento inicial para investigaciones posteriores bajo estas mismas condiciones.

La caracterización por microscopia electrónica también mostró un comportamiento interesante presentado a continuación.

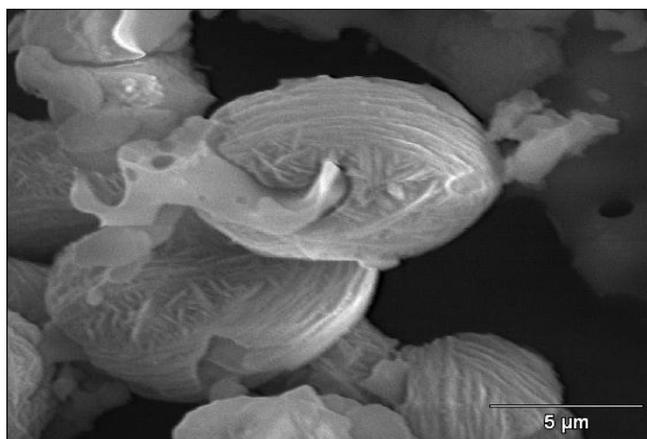


Figura 39 Microscopía electrónica de barrido de material amorfo.

En la figura 39 se muestra un comportamiento no fácilmente explicable, en el se presenta un cristal de zeolita P con al parecer material amorfo incrustado o saliendo de su interior. Quizás después de formada la zeolita, por efecto de la irradiación prosigue entonces una etapa de redisolución de los cristales. Es posible que a la fase metaestable zeolita Y también pueda estar ocurriendo una redisolución rápida de los cristales en formación. Se propone para estudios posteriores para no solo esclarecer este fenómeno sino para la obtención de zeolita Y, el calentamiento disminuyendo la potencia de irradiación.

- **Relación Si/Al en el sólido.**

La microscopía electrónica de barrido permite también estimar la composición en peso y atómica de elementos constituyentes de la muestra, la figura 40 presenta 4 puntos elegidos para este análisis, y la tabla 8 refleja los porcentajes atómicos estimados por esta técnica.

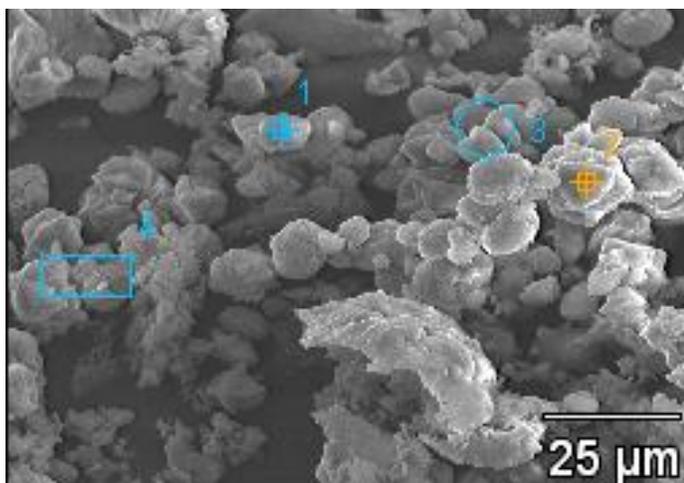


Figura 40. Puntos al azar en la microscopia de el sólido Y49

Tabla 8. Porcentaje atómico de 4 puntos del material cristalino en la zeolita Y49

	Na	Al	Si	Si/Al
Y 49_pt1	18.45 +/-0.21	22.06 +/-0.18	59.50 +/-0.35	2.70
Y 49_pt2	18.13 +/-0.20	22.70 +/-0.18	59.17 +/-0.35	2.61
Y 49_pt3	18.44 +/-0.21	22.34 +/-0.18	59.21 +/-0.35	2.65
Y 49_pt4	18.61 +/-0.21	21.70 +/-0.18	59.69 +/-0.35	2.75
Promedio	18.41	22.20	59.39	2.68

La tabla 8 presenta los porcentajes atómicos tomando en cuenta solo Si, Al y Na los cuales permiten promediar la relación atómica Si/Al para cada punto y el promedio de estos puntos en el sólido Y49, la relación Si/Al es 2.68.

El sólido también fue analizado por fluorescencia de rayos X para determinar su porcentaje en peso en base seca y así obtener la relación silicio-aluminio en toda la muestra, presentándose los resultados en la siguiente tabla.

Tabla 9 Resultados de análisis por fluorescencia de rayos X y relación Si/Al obtenida

	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%NA ₂ O	Si/Al
Y49	63,1	25,4	11,5	2.1

Morales y Rueda (2007) obtuvieron un sólido con relación Si/Al de 3.08. Este resultado obtenido en el sólido Y49 menor a la relación teórica estimada de 3 y menor a la obtenida por calentamiento convencional indica que el calentamiento por microondas permitió una mayor incorporación del Aluminio a la estructura zeolítica que el calentamiento convencional.

CONCLUSIONES

En éste trabajo especial de grado se trató de obtener zeolita Y, mediante calentamiento por microondas con un equipo en fase de diseño. Después de modificar la temperatura y el tiempo de síntesis, así como también el tiempo de envejecimiento del gel, pudo obtenerse la fase termodinámicamente más estable Zeolita P. La potencia de irradiación del equipo (1000 W) pudo producir la redisolución de las zeolitas formadas al aumentar el tiempo o la temperatura de síntesis. Para el caso de la zeolita Y la redisolución posiblemente no pudo permitir su formación.

Con este equipo pudo optimizarse la síntesis de zeolita P en comparación con el calentamiento convencional en trabajos anteriores, disminuyendo el tiempo de síntesis de 10 días a 2 horas y la temperatura de reacción de 95 a 90 °C.

Un tiempo de envejecimiento de hasta 72 horas no formó la zeolita Y, sin embargo pudo obtenerse zeolita P con 24 horas e incluso sin envejecimiento, parámetro de la misma manera disminuido con respecto a la síntesis convencional

También al comparar los parámetros de síntesis del sólido obtenido, con lo referenciado en la literatura por otros autores mediante calentamiento por microondas, se logró disminuir el tiempo de síntesis de 5 a 2 horas y la temperatura de 140 a 90°C

El aumento en las velocidades de nucleación y cristalización así como también lo homogéneo del calentamiento, produjeron abundantes cristales de tamaño uniforme y sin productos secundarios, además de una mayor incorporación de aluminio a la estructura cristalina, reflejado esto en una menor relación Si/Al que el producto de referencia por calentamiento convencional.

RECOMENDACIONES

En primer lugar se propone impulsar la investigación y la innovación en el país y principalmente en nuestra Universidad, en este trabajo especial de grado se ha querido alcanzar la obtención de zeolita Y mediante calentamiento por microondas (objetivo aún no realizado en nuestra Universidad), así como también mediante la utilización de un equipo en fase de diseño. La obtención satisfactoria de resultados coherentes indica que se va por buen camino y que vale la pena el riesgo.

Ya que este trabajo ha sido precursor tanto de la síntesis hidrotérmica de zeolitas mediante microondas, como también de la puesta en funcionamiento de un equipo en fase de diseño, se hace primordial especificar una serie de recomendaciones las cuales ayudarían y servirían de base a trabajos posteriores, tanto para optimizar y diversificar la síntesis de zeolitas como para certificar y perfeccionar el equipo utilizado.

Para el equipo en fase de diseño se propone la disminución de la potencia de irradiación de las microondas, y aplicarlo a nuevos intentos por alcanzar la obtención de distintas zeolitas especialmente la Y.

En el caso del sensor de temperatura, se propone utilizar otro distinto que sea inerte a las microondas, ya que la termocupla utilizada produjo chispazos causando múltiples inconvenientes, tanto en la exactitud de la medición como en el funcionamiento del controlador. Por esto hubo que utilizar una nueva termocupla cada 2 o 3 experimentos aproximadamente, lo cual también fue un gran problema debido a la escasez en el país de este tipo de componentes importados.

Para optimizar el trabajo experimental, sería oportuno trabajar con una serie de reactores dentro del microondas, lo cual daría la posibilidad de completar un

mayor número de experimentos a igual temperatura, pero extrayéndolos del microondas a distintos tiempos de síntesis

El reactor utilizado de dimensiones señaladas, es resistente a las condiciones desarrolladas en la metodología experimental, sin embargo sería más práctico si pudiese diseñársele un dispositivo de seguridad, para condiciones más extremas causadas por la presión autógena. Todo esto para evitar explosiones del envase que pudieran causar daños al equipo y principalmente a las personas.

Para la incursión en metodologías de calentamiento no convencionales en la síntesis de zeolitas, es importante la verificación inicial del método buscando la obtención de zeolitas termodinámicamente estables, como la zeolita P, y luego de esto, planificar la obtención de fases metaestables más difíciles de conseguir como la zeolita Y.

BIBLIOGRAFÍA

- Arafat, A. y Otros (1.993). Microwave preparation of Zeolite Y and ZSM-5, Zeolitas. Volumen 13.
- Arias, A, Métodos de síntesis orgánica. Universidad de la Habana. Disponible: http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/Aimee/sintesis_inor_web/conf_9.htm.
[Consulta: 2008, Enero 24].
- Chang, R. (1999) Química. Mc. Graw Hill. México. 447 p.
- Cundy, Colin. (1998). Microwave techniques in the síntesis and modification of zeolita catalyst. Collect. Czech. Chem. Común. Vol 63.
- Cundy, Colin. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Microporous and Mesoporous Materials 82. Pag 1–78
- Diaz, A. (s.f.). Fuentes de energía alternativas: microondas y ultrasonido en síntesis orgánica. Universidad de Castilla - La Mancha. Disponible: <http://www.unia.es/nuevoinfacademica/visualizarfileadjunto.asp?ID=1605>
[Consulta: 2006, Diciembre 05].
- Franco, M. (1993). Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- Giannetto G., Montes A., y Rodríguez G. (2000). Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, EdiT Facultad de Ingeniería, UCV. Caracas. 350 p.
- Gómez, J. (2001). Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- Guedes, I. y Otros. (1.999). Synthesis of cubic Y zeolite using a pulsed microwave heating system. Materials Reserch Vol 2 N°2. Pag 105-109.
- IZA Structure Comisión. Disponible: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
[Consulta: 2006, Noviembre 05].
- Iriarte C., y Villegas T,. (2006) Influencia del contenido de sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-
-

-
- [Al]ZSM5 en la reacción de transformación de acetona a metilisobutilcetona. Trabajo especial de grado. No publicado. Facultad de ingeniería. UCV.
- Jang, S.H., (2006). Synthesis of microporous and mesoporous molecular sieves using microwave heating, *Resources Processing* 53. Pag 12-17.
- Jansen, K. (s.f.) *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2^a Edición. Laboratorio de Química Orgánica Aplicada y Catálisis. Universidad de Tecnología de Deift. Los Países Bajos.
- Karim K., Zhao J., Rawlence D., y Dwyer J. (1995). Synthesis and characterisation of hexagonal Y (EMT) and cubic Y (FAU) Effect of template and fluoride ions on the zeolite product. *Microporous Materials*. 3(6) Pag 695-698.
- Larhed, Mats. (2006). *Microwave methods in Organic Synthesis, Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Lauriente, Donald, "Zeolites", SRI CONSULTING. Disponible: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/599.1000/> [Consulta: 2008, Octubre 01].
- Li, Qinghua. (2002). *Colloidal Zeolites*. Doctoral Thesis. Lulea University of Technology. Sweden.
- Lidstrom P., Tierney, J., Wathey B., y Westman J..(2001). Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron*. 57(45) Pag 9225-9283.
- Minerals Yearbook 2007, (2008). *Zeolites (advance release)*, U.S. Geological Survey, Julio.
- Morales Husley y Rueda Elda, (2007). Síntesis de catalizadores bifuncionales BM/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas. Trabajo especial de grado, No publicado. Facultad de ingeniería. UCV.
- Olguín, Maria, (1.998). *Zeolitas: Características y Propiedades*, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, México D.F.
- Richter M. y otros. (2008). Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22 type gel compositions under microwave radiation *Microporous and Mesoporous Materials*.109(1-3) Pag 542-548.
-

-
- Shibata J., Yamamoto H., y Murayama N. (2001). Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction". International journal of mineral processing. 64(1).Pag 1-17.
- Skoog D. y West, D. (1994). Análisis Instrumental. Nueva Editorial interamericana. 2ª Ed. México.
- Taylor, A. (2007). Microwave synthesis and occlusion reactions of zeolites, Doctoral Thesis, University of Birmingham, England.
- Vitale G. (2002). Difracción de rayos X de muestras en polvo en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores. Isla de Margarita. Venezuela.
- Weitkamp J., Berger C., Glaser R., y Rakoczy R. (2005). The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited. Microporous and mesoporous Materials. 83(1-3) Pag 333-344.
- Yunes S. (2002) Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes. CYTED, Mérida. Venezuela. 54 p.
- Zhongmin, Liu y Otros, (2006). Synthesis of small crystals zeolite NaY. Materials Letters. 60(9-10). Pag 1131-1133.