



Universidad de La Habana
Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales

Interacción de la mordenita con sales cuaternarias de amonio

Tesis para la obtención del título de:
Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales

Autor:

Lic. Yailen Costa Marrero
*Departamento de Ciencias Básicas,
Universidad de las Ciencias Informáticas
La Habana*

Tutora:

Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez
*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales
Universidad de La Habana*

La Habana, 2014

*para mi madre Zeida
para mi esposo Edisel y
para mi hija Edelyn*

AGRADECIMIENTOS.

Quisiera agradecer en primer lugar a mi tutora, la Dra. Mayra Hernández por su paciencia y tolerancia. Gracias por la oportunidad de haber realizado este trabajo con su ayuda y apoyo.

Al Dr. José Fernández Bertrán, por ser el principal gestor de los resultados de esta tesis, y por sus valiosos consejos y colaboración.

A los Doctores Jesús A. Díaz y Mario Farías, del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Baja California, México, por el apoyo brindado a la ejecución de esta tesis. Estos resultados son parte del proyecto IN111508-3 del programa PAPIIT-DGAPA UNAM.

A mi madre Zeida, por apoyarme incondicionalmente en todas las etapas de mi vida, por ser mi luz y mi guía.

A mi esposo Edisel, por el cariño y amor que me ha dado, por estar siempre, por cuidarme y haber estado a mi lado en todos estos años.

A mi hermana Jacque, por su apoyo, colaboración y sus consejos.

A mi niña Edelyn, por ser la alegría de mi vida.

A mi abuela, por todo su cariño y a mi abuelo, que en paz descansa.

Agradezco a todas aquellas personas que directa o indirectamente me han ayudado.

Yailen Costa Marrero

SÍNTESIS

Las zeolitas es un tema de gran interés en la actualidad, dadas sus diversas aplicaciones. El objeto de estudio en este trabajo de tesis es la interacción de la mordenita con las sales cuaternarias de amonio (Quats) en una reacción mecanoquímica. Las muestras se prepararon a través de la mezcla y la molienda de los reactivos en un mortero de ágata. El objetivo general es evaluar los efectos de la interacción de la mordenita con tres sales cuaternarias de amonio: Bromuro de Dodecil Trimetil Amonio, Cloruro de Tetradecil Trimetil Amonio y Cloruro de Octadecil Trimetil Amonio. Como cumplimiento a los objetivos específicos se obtuvieron los productos de la reacción de la mordenita con las Quats a partir de la mezcla y la molienda de ambos reaccionantes. A partir del estudio por Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX), se caracterizaron los productos de la reacción de la mordenita con las Quats. Se demostró que la molienda en un mortero de ágata no provoca cambios químicos, físicos y estructurales en la mordenita. La mezcla de surfactantes iónicos y la mordenita no produce desaluminación en el volumen pero si parcial en la superficie. La molienda en presencia de surfactantes iónicos produce desaluminación parcial en el volumen y total en la superficie. Tres sitios ácidos son localizados en la superficie. De la interpretación de los resultados se proponen dos mecanismos que describen la adsorción de las Quats en la superficie de mordenita. Intercambio de las Quats con el Al^{3+} en las muestras mezcladas, y el otro, es la adsorción de las Quats por el grupo silanol, mecanismo dominante en las muestras molidas. Los resultados expuestos son originales pues no hay referencias de estudios similares de los tratamientos mecanoquímicos en los sistemas zeolita – Quats para el desarrollo de estos tipos de materiales utilizando la mecanoquímica con un mortero de ágata, lo cual da la posibilidad de desarrollar nuevos materiales.

ÍNDICE.

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Características de la Zeolita.....	4
2.2 Sitios ácidos de la zeolita.	4
2.3 Desaluminación.....	5
2.3.1 Tratamiento térmico.....	6
2.3.2 Tratamiento químico.....	6
2.3.2.1 Tratamiento químico con enriquecimiento de Silicio.....	7
2.3.2.2 Tratamiento químico con ácidos.....	7
2.3.3 Mecanoquímica.....	8
2.4 Surfactantes.....	11
2.5 Mecanismos de adsorción.....	12
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
3.1 Introducción.....	15
3.2 Materiales. Mordenita y Quats.....	15
3.2.1 Quats	15
3.2.2 Mordenita.....	16
3.3 Preparación de las muestras.....	17
3.4 Técnicas de caracterización de los materiales.....	18
3.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	18
3.4.1.1 Efecto del Número Atómico (Z).....	20
3.4.1.2 Efecto de la Absorción.....	20
3.4.1.3 Efecto de Fluorescencia.....	20
3.5 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	21

3.5.1	Calibración del eje de la energía de amarre.....	22
3.5.2	Análisis semicuantitativo.....	23
3.6	Difracción de Rayos X.....	25
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
4.1	Introducción.....	26
4.2	Resultados.....	26
4.2.1	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	26
4.2.2	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	27
4.2.3.	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	29
4.2.3.1.	Análisis de los espectros de alta resolución del $Al2p$, $Na1s$, $Si2p$, $Cl1s$ y $O1s$	30
4.2.3.2	Análisis de los espectros de alta resolución del $N1s$	33
4.2.4.	Difracción de Rayos X (DRX).....	37
4.3	Discusión.....	40
	Conclusiones.....	44
	Recomendaciones.....	45
	ANEXO A.....	46
	REFERENCIAS.....	47

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos sintéticos y naturales. Las aplicaciones de las zeolitas, se encuentran en función de sus propiedades de adsorción e intercambio iónico bien conocidas [10]. Estos materiales encuentran aplicación en la industria agropecuaria, petroquímica, en la medicina, entre otras.

Diversos métodos han sido desarrollados en años recientes para alterar las propiedades físicas, químicas, estructurales y de superficie de zeolitas, desde el punto de vista de expandir o mejorar sus aplicaciones. Los tratamientos usados para este fin incluye tratamiento térmico [14,38]; tratamiento químico [50]; aplicación de surfactantes iónicos y/o polares para cambiar su hidrofobicidad [22,23,32,34,55,56]; amorfización por molida [40,41,42].; y combinaciones de los anteriores tratamientos [16,31,47,60].

La mecanoquímica está presente en muchos procesos de síntesis de nuevos materiales, también ha sido usada en las zeolitas, produciendo una amorfización de la estructura con consecuencias en las propiedades químicas y físicas. En particular, la molida mecánica de una zeolita que provoca pérdida de la cristalinidad, debida a la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, tienen un significativo impacto sobre la capacidad de intercambio iónico, adsorción, acidez, estabilidad y selectividad [40,41,42].

La modificación de su superficie de las zeolitas por surfactantes produce un incremento de la solubilidad. En particular, la zeolita modificada por medio de la adsorción de un surfactante catiónico en su superficie ha sido reportada por [56], durante el proceso se balancea las cargas de la superficie externa. Se reportan modificaciones con surfactantes de gran tamaño, tales como las sales cuaternarias de amonio (Quats). El tamaño de las moléculas de estos surfactantes impide que penetren los canales o cavidades de la estructura de la gran mayoría de las zeolitas y por esto, las moléculas del surfactante se intercambian cuantitativamente e irreversiblemente sobre los sitios catiónicos ubicados en la superficie externa. Las Quats tienen la capacidad de poder actuar como intercambiadores aniónicos, además de conferir propiedades hidrofóbicas a las superficies.

En los últimos años, se ha estudiado la adsolubilización de compuestos a partir de las sales cuaternarias de amonio y zeolitas, para el desarrollo de sistemas de soporte de drogas, un tema de gran interés para la

industria farmacéutica [33,34,35]. En nuestro país estos estudios han dado buenos resultados como sistema de soporte a las moléculas de interés farmacéutico, como el sulfametoxazol y metronidazol [23,56].

En este trabajo, una combinación de la molida de la mordenita con sales cuaternarias de amonio (Quats) se estudió detalladamente. Una motivación práctica de este estudio, es potenciar el uso del proceso mecanoquímico en el mecanismo de la incorporación de los surfactantes en la mordenita.

Nuestro trabajo tiene como objeto de estudio *la interacción de la mordenita con las Quats en una reacción mecanoquímica*. La hipótesis de trabajo es *la desaluminación mediante la reacción mecanoquímica entre la mordenita y las Quats*. Para la evaluación de las propiedades de la mordenita modificada se utilizó la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, del inglés Energy Dispersive Spectroscopy), la espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS, del inglés X-Ray Photoelectron Spectroscopy), y la difracción de rayos X (XRD, del inglés X- Ray Diffraction). Los EDS permitirán observar los cambios químicos y físicos en el volumen y los XPS en la superficie de la mordenita. Los efectos sobre la estructura cristalina del proceso de modificación de la mordenita fueron evaluados por XRD.

Objetivo general del presente trabajo:

Evaluar los efectos de la interacción de la mordenita con tres sales cuaternarias de amonio: bromuro de Dodecil Trimetil Amonio, cloruro de Tetradecil Trimetil Amonio y cloruro de Octadecil Trimetil Amonio.

Para el cumplimiento del objetivo general de la tesis fue necesario abordar los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener los productos de la reacción de la mordenita con las Quats a partir de dos procesos: mezclar ambos reaccionantes y moler la mordenita en presencia de las Quats.
2. Caracterizar los productos de la reacción de la mordenita con las Quats a partir de la mezcla y de la molida en un mortero de ágata.
3. Interpretar los resultados de las reacciones estudiadas a partir de mecanismos de adsorción de las Quats con la mordenita.

Consideramos que la novedad científica de nuestro trabajo consistió en poder realizar la modificación producida en la superficie de la mordenita por la presencia de las Quats en un proceso mecanoquímico, lo cual da la posibilidad de desarrollar nuevos materiales.

La tesis consta de Introducción, Capítulo II: Revisión Bibliográfica, Capítulo III: Materiales y Métodos, Capítulo IV: Resultados y Discusión, Conclusiones, Recomendaciones y Referencias. La Introducción contiene la importancia, actualidad y novedad del tema de la tesis, se formulan los Objetivos. Capítulo II dedicado a la revisión bibliográfica, presenta antecedentes del tema a través de un recorrido por los resultados reportados en la literatura científica. Capítulo III describe los materiales y las técnicas experimentales de caracterización de los materiales: EDS, XPS y DRX y el método de preparación de las muestras. Capítulo IV presenta los resultados y su interpretación a través de una discusión. Conclusiones recoge el alcance de los resultados. Recomendaciones plantea nuevas tareas para desarrollar en el futuro con vistas a dar continuidad al estudio de los tratamientos mecanoquímicos en los sistemas zeolita – Quats.

Estos resultados son parte del proyecto “Interacciones moleculares entre arcillas naturales y sales cuaternarias de amonio con aplicaciones útiles en campos industriales y ecológicos” IN111508-3 del programa PAPIIT-DGAPA UNAM.

Los resultados discutidos en esta tesis están avalados por:

Publicaciones: M. Hernández, **Y. Costa**, M. H. Farías, "Interacción de la Mordenita con Sales Cuaternarias de Amonio". Revista Cubana de Física (2014).

Eventos científicos:

- XIII Simposio y XI Congreso de la Sociedad Cubana de Física. Facultad de Física, UH, Marzo (2014): "Interacción de la Mordenita con Sales Cuaternarias de Amonio" (**Y. Costa**, M. Hernández).
- VI Taller de Física y Matemática Computacionales de la VI Conferencia Científica de la Universidad de las Ciencias Informáticas UCIENCIA. UCI, Febrero (2012): “Procesamiento de los datos experimentales de la interacción de la Mordenita con Sales Cuaternarias de Amonio” (**Y. Costa**, M. Hernández).

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Características de las Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos sintéticos y naturales, formados por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento. Estos materiales presentan propiedades de adsorción e intercambio iónico bien conocidas [10].

La unidad básica de construcción de las zeolitas es el tetraedro de silicio SiO_4 . La complejidad de las redes cristalinas se debe a que los tetraedros pueden estar asociados de muchas maneras ya que parte de los Si^{4+} pueden sustituirse por iones como el Al^{3+} y el Fe^{3+} entre otros.

La fórmula general de una zeolita es: $\text{M}_x / n [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [10]. El aluminio sustituye una fracción $x/(x+y)$ de los silicios en sitios tetraédricos. La presencia de AlO_2 provoca un desbalance de cargas, que requiere cationes de compensación intercambiables **M** de valencia n para mantener la neutralidad eléctrica de toda la estructura y está ocupado por m moléculas de agua en la celda unidad. Estos cationes participan en la actividad catalítica de las zeolitas, la cual es modificada según el tipo de catión. El sistema de poros y cavidades de la zeolita, donde se localizan los cationes, tiene variados tamaños dependiendo del número de tetraedros que lo componen.

2.2 Sitios ácidos de la zeolita.

Los mayores cambios químicos en las propiedades de catálisis y de adsorción pueden ser considerados como el resultado de la variación de la electronegatividad de los sólidos. Las zeolitas poseen sitios ácidos de Lewis y Brønsted en equilibrio (ver Figura 2.1). Los puentes OH ligan los átomos de silicio y aluminio, el enlace O-H es débil por la interacción del electrón del átomo de oxígeno con el orbital no ocupado del aluminio. Este enlace debilitado aporta un protón donador (ácido Brønsted) a la estructura [62]. El número y actividad de los sitios ácidos de Brønsted controlan el comportamiento catalítico de las zeolitas [17,18, 53]. En resumen, la actividad de protones asociada con los átomos de aluminio del enrejado cambia con el contenido de aluminio de la zeolita [53].

En los sitios ácidos de Lewis no hay una directa interacción entre los átomos de oxígeno y aluminio, dando una mayor fortaleza al grupo OH y la actividad de protones es mucho más débil que en los ácidos de Brønsted, como se muestra en la Figura 2.1 b).

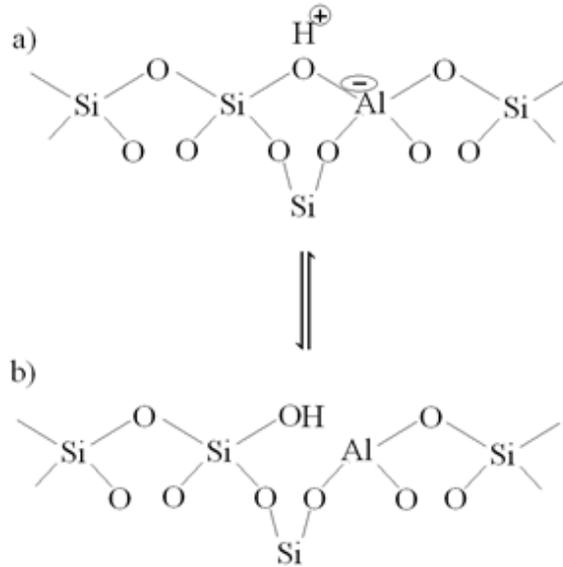


Figura 2.1. Sitios ácidos de la zeolita. a) Ácidos de Brønsted. b) Ácidos de Lewis.

Cuando el enrejado es muy pobre en átomos tetraédricos de aluminio, la actividad de protones es alta, entonces el equilibrio mostrado entre ambos tipos de ácidos sufre un corrimiento hacia la configuración de Brønsted.

2.3 Desaluminación.

Las características ácidas de los materiales zeolíticos pueden ser modificadas usando métodos que están vinculados con la eliminación del aluminio del cristal. La desaluminación produce la aparición de grupos silanoles, además aporta una nueva especie de aluminio extraenrejado y otros defectos en la superficie de la zeolita [67].

Las técnicas para desaluminación pueden ser: (i) tratamiento térmico; (ii) tratamiento químico con o sin enriquecimiento de Silicio; (iii) aplicación de surfactantes iónicos y/o polares para cambiar su hidrofobicidad; (iv) amorfización por molienda; (d) combinaciones de los anteriores tratamientos.

2.3.1 Tratamiento térmico.

La desaluminación por tratamiento térmico incluye la desaluminación hidrotérmica, el tratamiento térmico consiste en la calcinación de la zeolita por encima de 500°C. Por otro lado, la desaluminación hidrotérmica consiste en la calcinación en presencia de vapor de agua, no requiere de las altas temperaturas de la calcinación para obtener el mismo grado de desaluminación. En ambos procesos de desaluminación se beneficia la hidrólisis a altas temperaturas de los enlaces Si-O-Al, como se puede observar en la Figura 2.2, y se produce la eliminación de los átomos de aluminio y la formación de defectos estructurales, o grupos silanoles. El resultado es un incremento de la razón Si/Al. En el tratamiento hidrotérmico se ha demostrado que con el aumento de la temperatura y de la presión parcial de vapor de agua crece el grado de desaluminación [21].

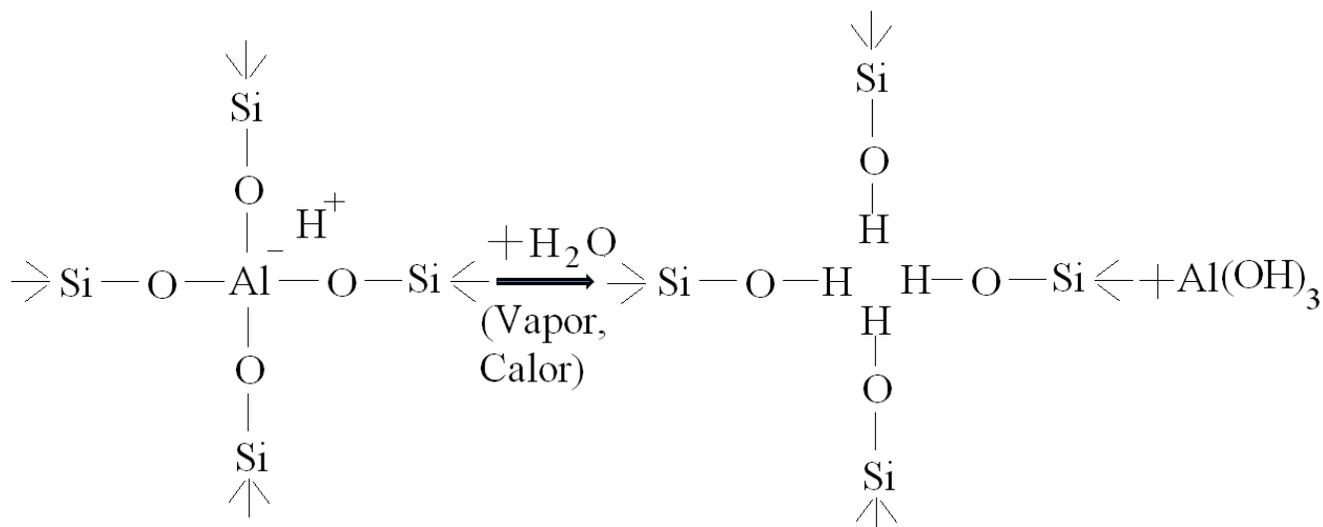


Figura 2.2. Desaluminación por tratamiento hidrotérmico.

2.3.2 Tratamiento químico.

2.3.2.1 Tratamiento químico con enriquecimiento de Silicio.

La desaluminación por tratamiento químico con enriquecimiento de Silicio debe ocurrir con incorporación de silicio a la estructura cristalina. Esta sustitución impide la formación de defectos y estabiliza la estructura zeolítica y es recomendado para zeolitas de alto contenido de aluminio. Un método frecuentemente usado en zeolita amoniacal es soluciones de hexafluorosilicato de amonio ((NH₄)₂SiF₆) [13], como se muestra en la Figura 2.3. Otro método utilizado es mediante la reacción de la zeolita con tetracloruro de silicio (SiCl₄) [32].

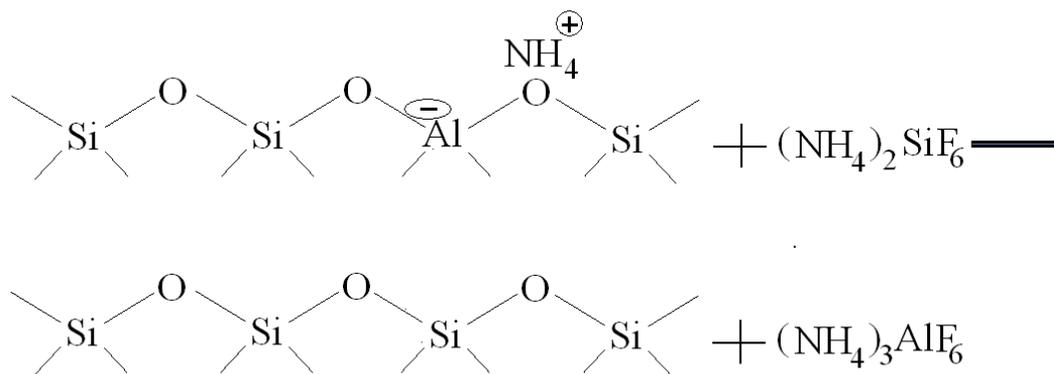


Figura 2.3 Desaluminación por adición de silicio.

2.3.2.2 Tratamiento químico con ácidos.

Los ácidos son fuertes agentes desaluminantes que provocan la eliminación de aluminio y la formación de defectos estructurales o grupos silanoles, como puede verse en la Figura 2.4. La desaluminación de las zeolitas con ácidos es satisfactoria en aquellas zeolitas con alto contenido de silicio, como la clinoptilolita, la mordenita y zeolita Y [16]. Para zeolitas con bajo contenido de silicio, como la zeolita X, su estructura es completamente destruida [44].

El mecanismo de desaluminación de la zeolita con ácidos implica la hidrólisis de los enlaces O-Al-O y la formación de aluminato soluble [16]. El tratamiento con ácidos ha sido acompañado con los métodos hidrotérmicos porque de esta manera se ha alcanzado mayor estabilidad en las zeolitas.

Patzelova y colaboradores reportaron que la modificación de la estructura por lavado con ácido depende del pH. Para pH de 3.8 comienza la extracción del sodio y entre 3.7 a 2.5, ocurre la extracción del hidróxido aluminio [50]. Sin embargo, Kerr reportó la eliminación del aluminio extraenrejado como aluminato soluble para un pH por debajo de 13.4. [38]. En un reciente trabajo de Srivastava, la desaluminación de la zeolita HBEA por distintos tratamientos ácidos a temperaturas de 400 y 500°, encuentra que el área de superficie y el volumen del poro aumentan suavemente con la disminución del pH [60].

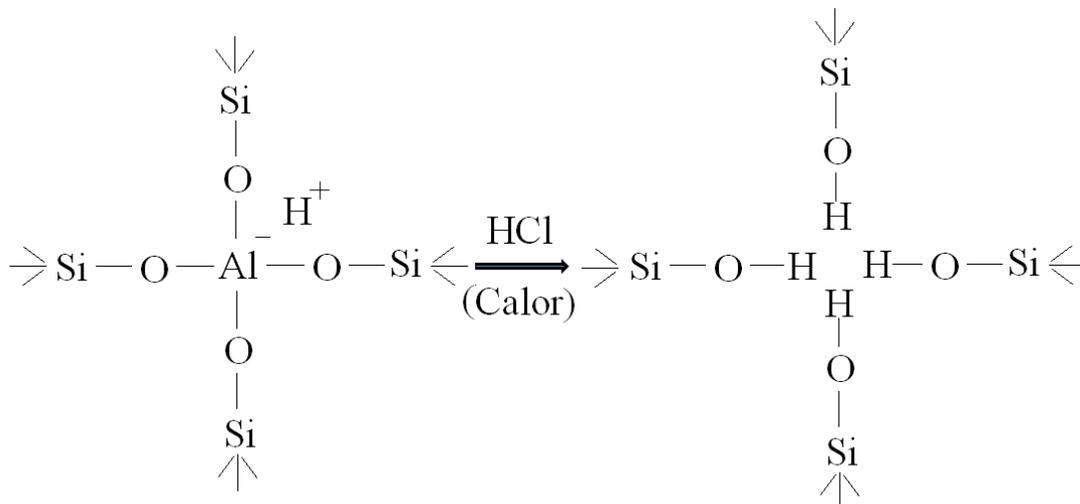


Figura 2.4. Desaluminación por tratamiento en presencia de un medio ácido.

La desaluminación más común es por hidrólisis de los enlaces Si-O-Al usando inmersión en un medio ácido y/o a través de tratamiento hidrotérmico [31,47]. Sin embargo, la ruptura de los enlaces Si-O-Al por medio ácido muy diluido, no solo provoca la extracción del aluminio, sino que también ocasiona pérdida de la cristalinidad, particularmente en aquellas zeolitas que presentan un bajo valor de la razón Si/Al.

2.3.3 Mecanoquímica.

El nombre de mecanoquímica se aplica a aquellas reacciones químicas causadas por la energía mecánica [26]. La gran mayoría de estas reacciones simplifican la síntesis de materiales produciendo una drástica reducción de los tiempos y las temperaturas de reacción.

Una gran variedad de procesos tiene lugar en la molienda de los sólidos, tales como: formación de partículas de pequeñísimo tamaño que producen una gran extensión de la superficie; generación de dislocaciones y puntos de defectos en estructuras cristalinas; transformación de fase en materiales polimórficos; reacción química: descomposición, intercambio iónico, oxidación-reducción y formación de complejos [25].

La molienda puede llevarse a cabo de varias maneras. El método más simple es moliendo a mano con un mortero, este proceso se usa cuando no se requiere de alta energía. Los molinos son generalmente sistemas automáticos que garantizan procesos repetitivos, son idóneos para reacciones en estado sólido que requieran de muy altas energías y cuando los tiempos de molienda son de horas o incluso días. La molienda con un mortero tiene un comportamiento semejante al molino, en ambos procesos lo fundamental es alcanzar la energía mecánica necesaria para lograr la reacción.

La mecanoquímica ha sido usada en las zeolitas, produciendo una amorfización de la estructura con cambios en las propiedades químicas y físicas. Otras técnicas, además de la amorfización por molienda, han sido desarrolladas en años recientes para alterar las propiedades físicas, químicas y estructurales de zeolitas desde el punto de vista de expandir o mejorar sus aplicaciones. Los tratamientos usados para este fin incluyen tratamiento térmico [14,38]; tratamiento químico [50]; aplicación de surfactantes iónicos y/o polares para cambiar su hidrofobicidad [22,23,32,34,55,56]; y combinaciones de los anteriores tratamientos [16,31,47,60].

Inicialmente, la ocurrencia de estas reacciones fue atribuida al calor generado en el proceso de molienda, favorecida por grandes áreas de contacto entre los sólidos [6, 36, 65]. Sin embargo, Carey Lee definió que los procesos mecanoquímicos son diferentes a los procesos térmicos [36]. Por ejemplo, el calentamiento de AgCl y HgCl permite fundir y sublimar estos sólidos, mientras que la molienda de ellos produce su descomposición en Cl₂ gaseoso y metal [25].

La molienda de sólidos genera una compleja serie de transformaciones, la energía mecánica rompe el orden de la estructura cristalina, produciendo grietas y nuevas superficies. Los puntos de choques entre las esquinas de los sólidos se deforman y se funden formando puntos calientes donde las moléculas alcanzan una alta excitación vibracional induciendo la ruptura de enlace. Este proceso estocástico puede ocurrir en un período muy corto de tiempo (10^{-7} s) en el que el equilibrio térmico no existe [36]. Este período llamado plasma, es seguido de un proceso de relajación que puede alcanzar un tiempo mayor que 10^{-6} s donde se disipa la energía [36]. Estas reacciones post-plasmática son responsables de muchas de las propiedades de los productos resultantes. Finalmente, la energía acumulada en los defectos de la estructura cristalina puede inducir las más variadas reacciones químicas.

La síntesis de nuevas estructuras de compuestos metal-orgánicos usando la molienda en un mortero de ágata ha sido reportada para obtener imidazolatos de metales de transición a partir de imidazol y óxidos metálicos [26,27]. La reacción del acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y ácido isonicotínico (INAH) usando un molino de bola, produce isonicotinato de cobre, $([\text{Cu}(\text{INA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, altamente cristalino [52]. Recientemente, se han explorado las reacciones en estado sólido para la preparación de compuestos de coordinación: el polímero $\text{Ag}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2[\text{CH}_3\text{COO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fue obtenido moliendo acetato de plata ($\text{Ag}(\text{OAc})_2$) y $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ [8] y el compuesto 1D $[\text{CuCl}_2(\text{dace})](\text{dace}=\text{trans-1,4-diaminociclohexano})$, a partir de cloruro de cobre (CuCl_2) y dace [9]. Klimakow y colaboradores produjeron los compuestos de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, (BTC=1,3,5-benzenetricarboxylato) y $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2$, (BTB=4,4',4''-benzenetribenzoato) a partir de la síntesis mecanoquímica del acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) con ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico (H_3BTC) y ácido 4,4',4''-benzenetribenzoico (H_3BTB) respectivamente [39].

Una novedosa aplicación de la síntesis mecanoquímica para la obtención de nuevos materiales, está en la formación de enrejados metal orgánicos (MOFs del inglés Metal–Organic Frameworks), que son materiales cristalinos basados en la combinación de metales unidos a ligandos orgánicos rígidos permitiendo un racional diseño de los tamaños de poros deseados. Frišćić y colaboradores han mejorado los procesos mecanoquímicos para la construcción de MOFs a partir de óxidos metálicos, agregando pequeñas cantidades de sales en una molienda en presencia de una fase líquida, esta posibilidad ha permitido la

obtención por este método de enrejados de imidazolatos metálicos (ZIFs del inglés Zeolitic Imidazol Framework) con diversas topologías [28]. Una de las topologías desarrolladas con este método es la zeolita RHO producto de la mecano-síntesis de 2-etilimidazol y ZnO con la sal $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y usando como fases líquidas: N,N-dimetilformamido (DMF), N,N-dietilformamido (DEF) o etanol (EtOH) [5,28].

La influencia de los tratamientos mecánicos sobre las propiedades de la zeolita no ha sido sistemáticamente estudiada. Algunos efectos del tratamiento mecánico en aluminosilicatos naturales y sintéticos son descritos en la literatura. En zeolitas con una razón de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31.8$, estos tratamientos, remueven los sitios ácidos externos cambiando la relación entre los sitios ácidos de los canales y los externos, este cambio produce una alta eficiencia de conversión de especies aromáticas [20]. Kosanovic y colaboradores, estudiaron la influencia del tratamiento mecánico en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas A, X, ZSM-5 y Mordenita, demostrando la pérdida de la cristalinidad y la formación de una fase amorfa, causada por la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al de la estructura de la zeolita [40-42].

2.4 Surfactantes.

Los surfactantes (también llamados tensoactivos) son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en el contacto entre dos fases. Sus propiedades más importantes son las lipofóbicas (que repelen al solvente) y las lipofílicas (que atraen al solvente). Cuando el disolvente es agua, los términos apropiados son hidrofóbica o hidrofílica.

La parte hidrofílica del surfactante es el responsable directo de sus propiedades eléctricas. Un surfactante es iónico si su grupo hidrofílico está cargado eléctricamente. Esto ocurre por la pérdida (surfactantes aniónicos) o por la ganancia de electrones (surfactante catiónicos). Un surfactante catiónico se caracteriza por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrofílica [48].

Las sales cuaternarias de amonio o sales de alquilaminas (Quats) son agentes catiónicos. La larga cadena es el grupo hidrofóbico, en tanto que el hidrofílico pequeño y altamente ionizado, lo constituye el nitrógeno tetravalente [19]. La presencia de la carga positiva provoca interacciones electrostáticas entre el surfactante y la superficie.

Las moléculas surfactantes en disolución acuosa se caracterizan por la concentración micelar crítica (CMC) que es aquella concentración que satura la fase acuosa en moléculas individuales (monómeros). Moléculas adicionales por encima de CMC son solubilizadas en forma de agregados de tipo coloidal llamados micelas [31].

Las Quats son potentes surfactantes industriales, ampliamente utilizados en varios campos como agentes antiestáticos, acondicionadores y suavizantes [1,2,4]. Una aplicación muy importante es la estabilización de los suelos por su asociación con las arcillas, debido a las fuertes interacciones moleculares, que alteran la hidrofobicidad de los suelos [43]. También se utilizan en aplicaciones domésticas, industriales, agrícolas, como conservantes de la madera, pesticidas, fungicidas, desinfectantes [63], son usadas en descontaminación de suelos y de aguas [58].

La adsolubilización de drogas por compuestos de tensoactivo y zeolita en el desarrollo de sistemas de soporte de drogas, es un tema prometedor para la industria farmacéutica. La adsolubilización de cloroquina y rodamina B por complejos de zeolitas con surfactantes: hexadecil-, tetradecil- y dodeciltrimetilamonio de bromo, ha sido reportada por Hayakama y colaboradores [33-35]. La clinoptilolita y cloruro de benzalconio han dado buenos resultados como sistema de soporte a las moléculas de interés farmacéutico: sulfametoxazol y metronidazol. [56,23].

2.5 Mecanismos de adsorción.

La adsorción de las Quats en las zeolitas ocurre exclusivamente en la superficie externa, debido a que su gran cabeza polar, diámetro $\sim 5.69 \text{ \AA}$, no puede penetrar al interior de los canales de algunas zeolitas. Hay dos tipos de interacciones que contribuyen a la adsorción de surfactantes catiónicos en las zeolitas: la interacción electrostática o intercambio iónico y la interacción hidrofóbica [22, 35, 45].

El intercambio iónico es una reacción química estequiométrica entre las dos fases con neutralidad de la carga para cada fase siendo mantenida a través de un proceso de intercambio, mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. El método puede ser simplemente considerado como un caso especial de

adsorción. El intercambio iónico también es controlado mayoritariamente por fuerzas de atracción coulombianas [28].

La interacción hidrofóbica es la tendencia que presentan las moléculas apolares a agruparse cuando se encuentran en un medio acuoso. Las cadenas de hidrocarbano en agua pueden asociarse entre sí, de tal manera que el contacto entre el agua y las regiones hidrofóbicas se reduce al mínimo. Similar fenómeno puede, por supuesto, ocurrir entre las cadenas y las superficies. La interacción hidrofóbica es controlado por las fuerzas de van der Walls. La Figura 2.5 presenta un esquema de intercambio iónico e interacción hidrofóbica.

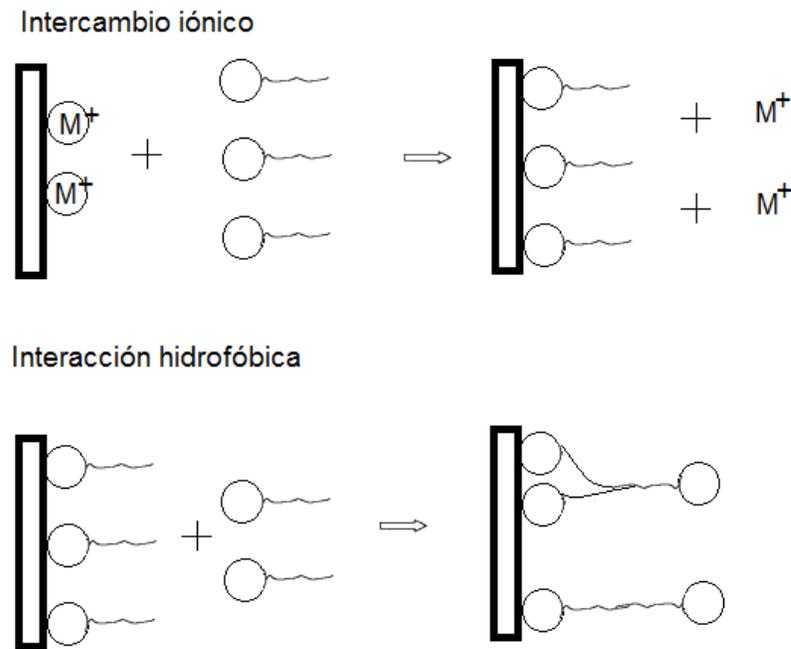


Figura 2.5. Esquema de los mecanismos de adsorción entre Quats y mordenita: Intercambio iónico e interacción hidrofóbica.

Hayakawa y colaboradores estudiaron la adsorción de surfactantes catiónicos en mordenitas desaluminizada con diferentes relación Si/Al. Estos estudios concluyen que un aumento de la relación Si/Al provoca la reducción de la densidad de carga aniónica en la mordenita y el incremento de los grupos silanoles. Este comportamiento conlleva a la reducción de las interacciones electrostáticas entre el catión del surfactante y

la mordenita. Los grupos silanoles no permiten mostrar ninguna interacción específica con los iones de las sales cuaternarias de amonio como un sitio ácido sino como un sitio aniónico disociativo. Estos autores demostraron que existe una mayor contribución de las interacciones hidrofóbicas con el incremento de la longitud de la cadena [35].

Otros autores también reportan los mecanismos de adsorción de surfactantes catiónicos con zeolitas y su dependencia con la longitud de la cadena [28,61]. El proceso de adsorción de surfactantes catiónicos sobre la clinoptilolita fue estudiado en dependencia de la concentración de surfactantes [28]. Las isothermas de adsorción presentan tres regiones, en aquellas regiones por debajo de la CMC se forman hemimicelas y una monocapa de monómeros de surfactante, y por encima de la CMC se forma las bicapas y multicapas o micelas. Los surfactantes con una mayor longitud de cadena tienen mayor adsorción que surfactantes con menor longitud de cadena [28]. El otro sistema también estudiado es surfactante y caolinita [61]. La adsorción por interacción hidrofóbica de surfactantes sobre la caolinita aumenta con la longitud de la cadena del surfactante [61]. Estos autores han obtenido resultados similares, demostrando que mientras más grande es la cadena del surfactante, éste se retiene mejor en la superficie.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Introducción

Con el objetivo de estudiar los efectos mecanoquímicos en el sistema zeolita-surfactante fueron escogidos la mordenita y las Quats con cadenas de 12, 14 y 18 átomos de carbono. La mordenita sintética presenta una relación Si/Al de 11.

En este capítulo se describe los materiales, destacando sus propiedades físicas y químicas, la preparación de las muestras y la denominación de cada una de ellas. Finalmente, son descritos los métodos de caracterización de materiales empleados en este trabajo. Los métodos utilizados son la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) [46], la Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos X (XPS) [7,37,49,54,61] y la Difracción de rayos X (DRX) [29,40,41,42].

Los EDS fueron utilizados para determinar la composición química de los materiales. Los XPS permitieron estudiar los cambios producidos por los tratamientos en la superficie. Y por último, la DRX posibilitó el análisis cristalográfico de las muestras.

3.2 Materiales. Mordenita y Quats.

3.2.1 Quats.

Las sales cuaternarias de amonio (Quats) de grado analítico fueron suministradas por la Fluka. Estas fueron bromuro de Dodecil Trimetil Amonio ($\text{NBrC}_{15}\text{H}_{34}$), cloruro de Tetradecil Trimetil Amonio ($\text{NCIC}_{17}\text{H}_{38}$) y cloruro de Octadecil Trimetil Amonio ($\text{NCIC}_{21}\text{H}_{46}$). Un esquema de su estructura simplificada se muestra en la Figura 3.1. Con el objetivo de analizar el efecto de la adsorción con la longitud de la cadena fueron escogidas estas tres sales cuaternarias de amonio.

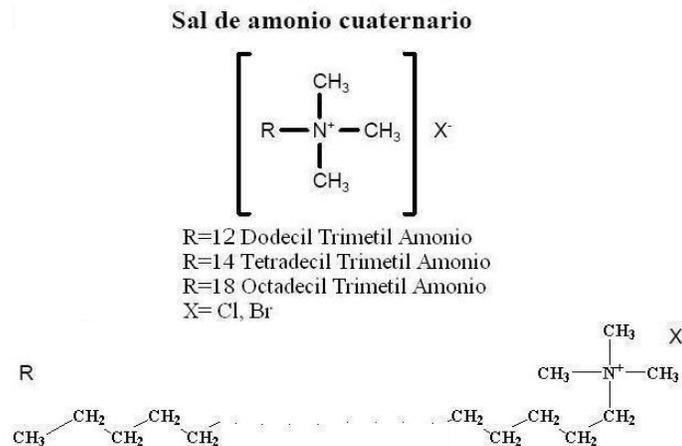


Figura 3.1. Esquema de Quats.

3.2.2 Mordenita

La zeolita seleccionada para este trabajo es la mordenita que está clasificada dentro de los aluminosilicatos con grandes poros y canales de dos dimensiones. La mordenita fue suministrada por la firma Merck, la composición de la celda unidad es, $\text{Na}_{4.6}\text{Al}_{4.55}\text{Si}_{43.45}\text{O}_{96} \cdot 8.36\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación $\text{Si}/\text{Al}=11$.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de la estructura de la mordenita. La estructura de esta mordenita es ortorrómbica cuyo grupo espacial es Cmcm , con $a= 18.1 \text{ \AA}$, $b= 20.5 \text{ \AA}$ y $c= 7.5 \text{ \AA}$. El sistema de poros posee intersecciones de canales de 12 y 8 anillos, los poros de dimensiones $6.5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$ están conectados por poros de $2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$. Los tetraedros de silicio o Al (T1-T4) están situados en los poros y los O son los puentes entre los tetraedros y están distribuidos en todo el enrejado [12].

La mordenita fue escogida por ser una zeolita de alto contenido de silicio que presenta estabilidad frente a tratamientos térmicos y con ácidos. Esta zeolita colapsa para temperaturas alrededor de los $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Estudios de los efectos de disoluciones de ácido clorhídrico y bases fuertes sobre la mordenita, basado en difracción de rayos X, indican que no existe afectación significativa en la estructura cristalina de las fases zeolíticas, poniendo de manifiesto su estabilidad ante ambos tratamientos [15]. Además, los canales y poros son

menores que las cabezas polares de las sales cuaternarias de amonio, facilitando así, una reacción solo en la superficie de la zeolita.

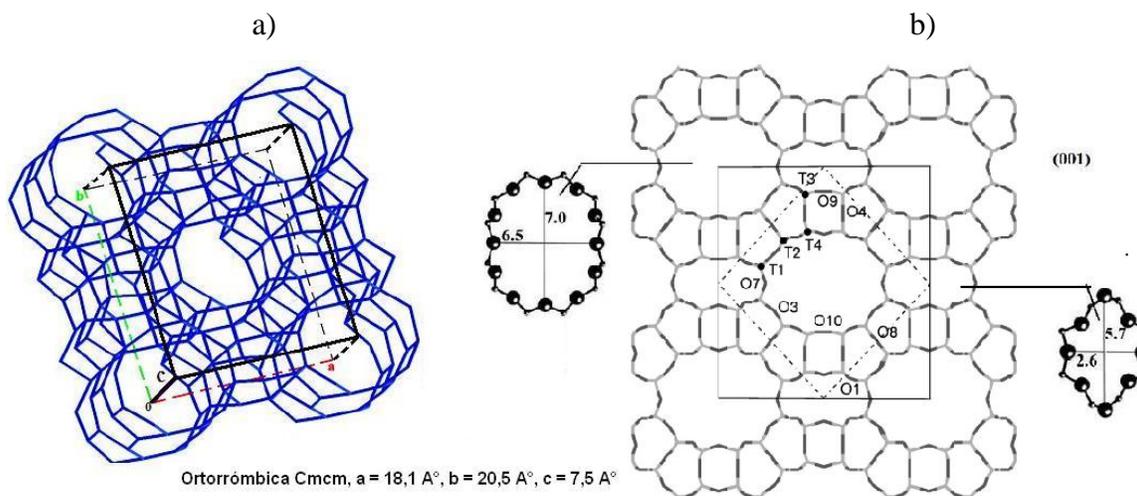


Figura 3.3. a) Estructura y canales de la mordenita. b) T1-T4 corresponde a los sitios de Al o Si, O1-O10 corresponden al oxígeno (O2, O5 y O6 están superpuestos en una proyección del eje c)

3.3 Preparación de las muestras.

Las muestras se prepararon a través de la mezcla y la molienda de los reactivos con una relación molar de 10 Mordenita por 1 de Quats (10:1). El proceso de mezcla consistió en poner en contacto la mordenita con las Quats en 15ml de agua, a 25°C durante 1 hora (ver Figura 3.4). El proceso de molienda de la Mordenita y Quats, reacción en estado sólido, se efectuó en un mortero de ágata durante 0.5 y 1 horas (ver Figura 3.3). La Mordenita Patrón (MOR_1H) también se molió durante una hora en el mortero de ágata, para evaluar el efecto del proceso mecanoquímico sin la presencia de Quats. Todos los productos de los tratamientos se lavaron con abundante agua, se filtraron y se secaron en una desecadora por varios días, antes de someterlo a los análisis espectroscópicos (Ver Anexo A).

La Mordenita de partida, MOR, no fue sometida a ningún tratamiento, pero si fue incluida en los análisis espectroscópicos como referencia para el resto de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

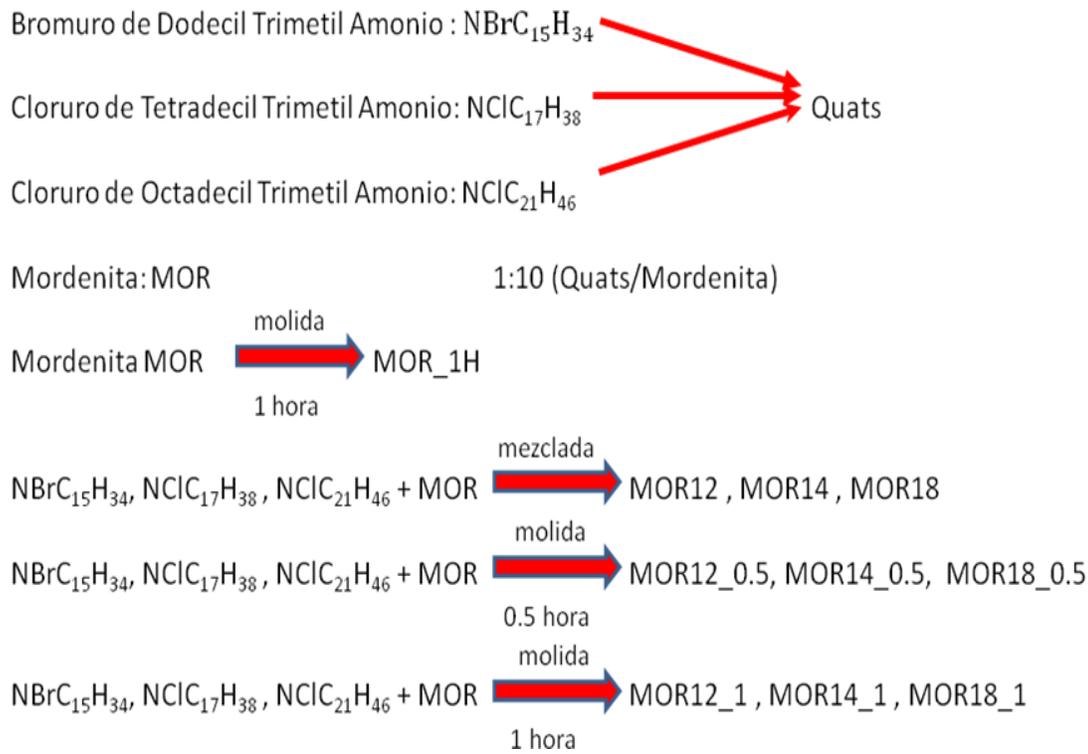


Figura 3.4. Esquema de preparación de las muestras con la correspondiente etiqueta.

3.4 Técnicas de caracterización de los materiales.

3.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés Scannig Electronic Microscope), está basada en la emisión de electrones secundarios de baja energía bajo el bombardeo de la superficie de la muestra por un haz de electrones. Estos electrones secundarios son recolectados y procesados. De esta manera, variaciones en la corriente de electrones son detectadas por un fotodetector que las procesa para obtener la imagen de la superficie [30].

La técnica de EDS determina la composición química de la muestra, permite seguir la evolución de los elementos sodio y aluminio para cada tratamiento. Esta técnica es no destructiva que proporciona información de la composición química del volumen del material. Un barrido de electrones incidentes sobre un área de la muestra genera un espectro de Rayos X. Aunque es una poderosa herramienta analítica, los

EDS tienen algunas limitaciones como puede observarse en la Tabla 3.1, la resolución espacial tiene dimensiones de micras. Esto es debido a que los rayos X son generados a partir de la interacción de los electrones con un volumen del material. El tamaño del volumen de la interacción depende del voltaje acelerador (15-20 keV).

Tabla 3.1 Propiedades de la EDS.

Resolución energética	130 eV
Límite de detección	1000-3000 ppm > 10% en peso
Elementos identificados	Elementos más pesados que el Be
Resolución espacial	1-5 μm^3 0.2-1 μm^3
Precisión	0.1 %
Exactitud	95 %

El análisis de EDS genera un espectro de rayos X a partir del área barrida por el haz incidente de electrones. En el espectro de rayos X emitido, el eje X corresponde a la energía de rayos X emitida y el eje Y a las cuentas (número de rayos X recibido y procesado por el detector).

Los EDS permiten un análisis cualitativo y cuantitativo. El análisis cualitativo consiste en la identificación de los elementos presentes y es un requisito previo para el análisis cuantitativo. El análisis cualitativo consiste en el reconocimiento del elemento, para lo cual el sistema debe estar correctamente calibrado con los estándares. Además, un programa realiza extracción de fondo y deconvolución del pico, y luego se aplica un método de identificación automático dentro de los límites establecidos por el operador. Sin embargo, el operador debe usar su conocimiento de los principios químicos de la muestra para comprobar manualmente los resultados.

En el análisis cuantitativo, las intensidades medidas de la muestra deben ser corregidas por una serie de efectos provocados por el número atómico, la absorción y la fluorescencia, estos elementos componen una matriz de corrección conocida como ZAF.

3.4.1.1 Efecto del Número Atómico (Z).

En el efecto del Número Atómico (Z) dos factores deben ser considerados: el coeficiente de retrodispersión y "poder de frenado". El coeficiente de retrodispersión aumenta con el número atómico y conduce a la pérdida prematura de los electrones del haz incidente que escapan desde la superficie de la muestra. El otro factor de corrección, el poder de frenado, ocurre debido a la pérdida de energía de los electrones que han penetrado el material debido a la interacción inelástica con diferentes elementos.

3.4.1.2 Efecto de la Absorción.

Este es el factor más importante que debe ser considerado en la medición de la composición por microanálisis de rayos X. El proceso de absorción de la radiación de rayos X emitida desde la muestra, ocurre cediendo su energía por completo a un electrón y produciendo la expulsión del electrón de su orbital. La probabilidad de que los rayos X sean absorbidos depende de su energía y de la energía con la que está unido el electrón a su núcleo. La probabilidad de absorción aumenta con la energía de rayos X.

3.4.1.3 Efecto de Fluorescencia.

Cuando los rayos X son absorbidos por un átomo, el átomo queda en un estado excitado. Posteriormente se relaja, emitiendo su propia característica de rayos X (fluorescencia secundaria). Puesto que los rayos X se puede absorber sólo en una interacción con un electrón que tiene una energía de enlace inferior a la energía de los rayos X, la energía de la fluorescencia secundaria es necesariamente menor que la energía de la radiación primaria de rayos X. Por ejemplo, en una muestra de Cu-Fe, la radiación K_{α} del Cu (8.04 keV) es de energía suficiente para excitar la radiación $K_{\alpha\beta}$ del Fe (7.11 keV). Como consecuencia, la intensidad del Fe sería mayor debido a la fluorescencia provocada por la K_{α} del Cu, mientras que la intensidad de Cu sería suprimida debido a la fuerte absorción del Fe. En la práctica, la fluorescencia secundaria sólo es significativa si su energía se encuentra dentro de aproximadamente 3 keV de la energía de ionización

crítica. El efecto de fluorescencia puede ser calculado con suficiente precisión y por lo general es el de menor importancia de los tres factores.

Los espectros EDS fueron obtenidos por un microscopio electrónico JSM-5300 equipado por espectrómetro ThermoNoran modelo Superdry II. El análisis de composición química fue realizado por el programa comercial Pi. Las muestras fueron colocadas en forma de polvo sobre un portamuestra de acero inoxidable.

3.5 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X es un método no destructivo para estudiar la estructura electrónica de los átomos, moléculas y sólidos. El fundamento teórico de esta espectroscopía es el efecto fotoeléctrico. [11].

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados en la superficie provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía cinética (E_k). Esta E_k depende de la función de trabajo del analizador de energía y de los parámetros atómicos que están asociados con el proceso de emisión de electrones (Φ) y la energía de electrón del nivel atómico (BE).

En la Figura 3.5 se muestra el diagrama del evento de la extracción de un electrón de las capas más internas por efecto fotoeléctrico. La energía $h\nu$ debe ser lo suficientemente grande para vencer el trabajo de extracción y producir la fotoemisión del electrón con la energía cinética.

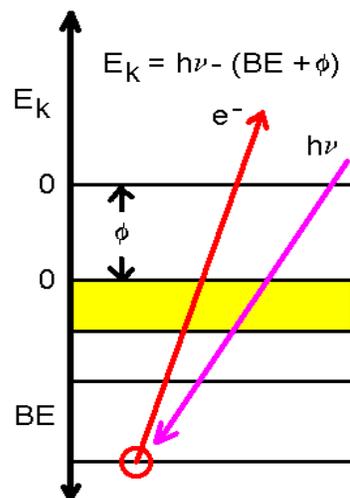


Figura 3.5. Diagrama del evento de la extracción de un electrón por efecto fotoeléctrico.

El método es muy sensible a la superficie, porque únicamente los fotoelectrones pueden ser emitidos sin pérdidas energía a partir de finas capas superficiales. En el espectro de fotoemisión, el eje X corresponde a la energía de amarre de los electrones al núcleo (BE) y el eje Y corresponde a la intensidad (número de electrones recibido y procesado por el detector).

La profundidad de salida caracteriza esta técnica superficial (escape depth), definida como la máxima profundidad donde los fotoelectrones son emitidos sin pérdida de energía, varía entre 2 a 20 Å, dependiendo de la energía cinética de los fotoelectrones. La fuente de excitación en los XPS es un haz de rayos X, frecuentemente Al-K α : 1486.7eV y Mn-K α : 1253.6 eV.

Los XPS determinaron la presencia de las diferentes especies de elementos en la superficie. El sistema de XPS utilizado es un Riber equipado con un analizador de energía de electrones tipo MAC-3, de CAMECA. Los datos fueron adquiridos usando la línea no monocromática Al-K α (1486.6 eV), la resolución fue de 0.2 eV y un paso de energía de 50 eV.

3.5.1 Calibración del eje de la energía de amarre.

Los dos puntos de calibración de la escala de la energía fueron oro (Au4f, BE=84.0 eV) y cobre (Cu2p3/2, BE=933.67 eV). C1s a 284.5 eV fue usado como energía de referencia para la substracción del corrimiento de la carga de MOR y MOR_1H. Para el resto de las muestras que involucran las Quats no fue usado el C1s ya que este pico está afectado por la posible presencia de los carbones de las Quats. Por esta razón, en las muestras del proceso de mezclar la mordenita con las Quats fue usada el pico de Si2p a 102.6 eV [61], el cual fue tomado de los espectros de XPS de MOR, mientras para las muestras desaluminadas fue usado el valor de Si2p de 103.4 eV, reportado para muestra de bajo contenido de aluminio [37]. Para la eliminación del fondo se utilizó el método de Touggard [66].

3.5.2 Análisis semi-cuantitativo.

La cuantificación de espectros XPS requiere de factores de sensibilidad, los cuales son encontrados usando compuestos con parecidos ambientes químicos. La razón de las concentraciones atómicas fueron medidas teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{A+B} = \frac{\frac{I_A}{S_A}}{\frac{I_A}{S_A} + \frac{I_B}{S_B}} \quad (1)$$

Donde:

$\frac{A}{A+B}$ es la concentración atómica relativa de las especies A y B.

I_A y I_B son las intensidades de los picos de la especie A y B respectivamente.

S_A y S_B son los factores de sensibilidad de la especie A y B respectivamente.

La intensidad de los elementos y el ancho del pico a la mitad de la altura, FWHM (FWHM siglas del inglés Full Width at Half Maximum) son resultado del ajuste del área de los picos mediante la suma de las funciones de Lorentz y de Gauss, después de sustraer el fondo del espectro con los métodos establecidos para esto.

Los factores de sensibilidad del aluminio y del silicio fueron calculados a partir de la muestra MOR. De esta manera, las intensidades I_{Al} e I_{Si} fueron extraídas de los picos mostrados en los espectros de alta resolución

del aluminio y silicio de MOR (ver Figura 4.3 y el espectro de alta resolución del Si2p en la Figura 4.5). La ecuación (1) permitió evaluar una relación de los factores de sensibilidad, $\frac{S_{Si}}{S_{Al}} = 1.68$. Un valor reportado para esta relación es de 1.60 [49], representa una diferencia de un 5 % con respecto al alcanzado en este trabajo.

La cuantificación de las especies de nitrógeno presentes en las muestras requirió de un patrón de mordenita amoniacal para determinar el factor de sensibilidad del nitrógeno, $\frac{S_N}{S_{Al}}$. La Figura 3.6 muestra el espectro del N1s de una mordenita amoniacal comercial suministrada por la Merck, la composición de la celda unidad es, $(NH_4)_5Al_{4.55}Si_{43.45}O_{96} \cdot 8.36H_2O$.

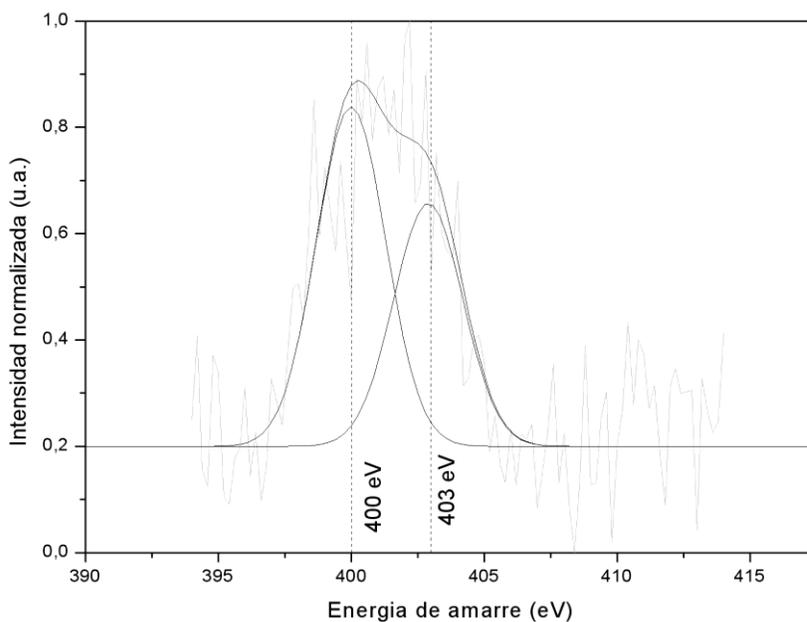


Figura 3.6. Espectro de alta resolución del N1s de la mordenita Amoniacal.

La banda correspondiente al N1s en la mordenita amoniacal fue ajustada a dos líneas de 400 eV y 403 eV con un FWHM de 2.6 eV. Ambas líneas han sido asignadas a sitios de Bronsted, la línea de mayor energía del N1s es asignada al canal principal de la Mordenita y en aquella de menor energía es ubicada en los poros

vecinos [37,54]. La intensidad de NIs fue tomada como la suma de las intensidades de ambas especies.

Utilizando la ecuación (1) se obtiene que la $\frac{S_N}{S_{Al}} = 5.9$.

3.6 Difracción de Rayos X.

Un difractograma brinda información precisa de la estructura del sólido cristalino. El grupo espacial, las dimensiones de la celda unitaria y la posición de los átomos dentro de esta son comúnmente encontrados mediante esta técnica.

Los métodos de búsqueda de picos del programa Win-Plotr [57] se utilizaron para la localización de los máximos de difracción. Los datos fueron indexados con el algoritmo de prueba y error en el programa TREOR [68]. La simetría del cristal y los parámetros de la red obtenidos a partir de TREOR se confirmaron mediante el método de Le Bail [3].

La aplicación del método de Le Bail se basa en las siguientes consideraciones: el nivel de fondo fue modelado por un polinomio de tercer orden; la forma del perfil se describe por una función pseudo-Voigt, la dependencia angular del ancho a la media altura (FWHM) de los picos observados en cada fase fue modelada por una función que depende de la $\tan(\theta)$ y $\tan^2(\theta)$. Los factores (R_p ; R_{wp} y R_e) se definieron de acuerdo a la referencia [57].

Las mediciones de difracción de Rayos X fueron hechas utilizando un difractómetro marca Philips Model X` Pert, usando radiación $CuK\alpha$, con $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$. Los difractogramas fueron tomados en el intervalo de 5 a 50 ° con un intervalo de 0.01° tomando 20 barridos en cada punto para un tiempo de 20 horas. A través de esta técnica pudimos analizar posibles cambios en la estructura cristalina de la zeolita, como consecuencia de los tratamientos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Introducción.

En este capítulo se describen los resultados de las caracterizaciones de los materiales y su interpretación. La composición química del volumen fue determinada por la Espectroscopía de Energía Dispersiva. Un minucioso estudio de la superficie fue realizado usando la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X. Las electronegatividades del nitrógeno permitieron identificar los sitios ácidos en la mordenita modificada. Los cambios estructurales provocados por el procesamiento de las muestras fueron evaluados por Difracción de Rayos X.

Las propiedades de la mordenita modificada por el proceso mecanoquímico de la mordenita con las Quats fue interpretado a través de posibles mecanismos de adsorción de las Quats en la mordenita

4.2 Resultados.

4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la Figura 4.2 se muestra dos micrografías para 1000X de la MOR y de la MOR_1H. Ambas imágenes presentan cúmulos de forma esferoidal. Una disminución del tamaño del grano después de la molido por 1h puede ser apreciada comparando ambas micrografías.

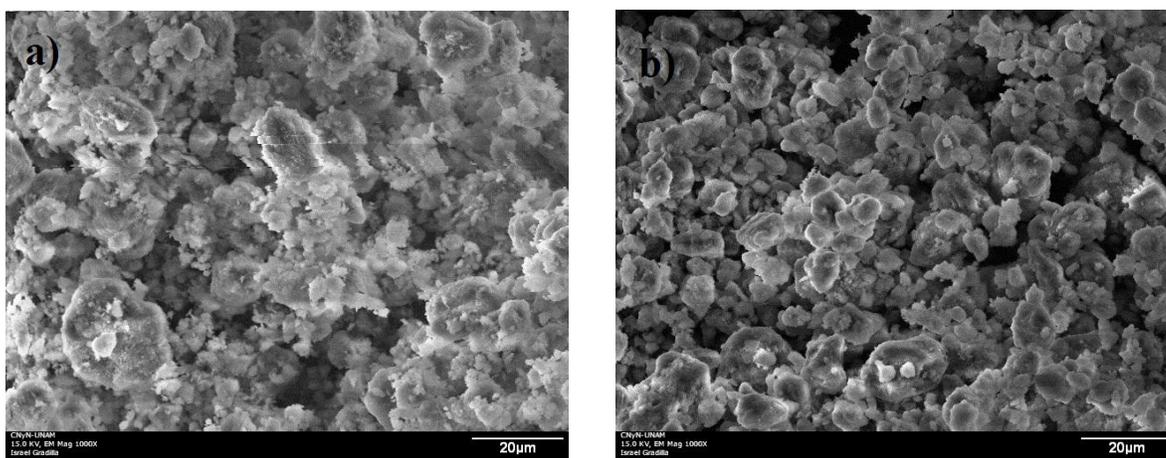


Figura 4.2. Micrografía 1000x de: a) MOR, b) MOR_1H

4.2.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

La composición química de las muestras fue estudiada detalladamente por EDS. La Figura 4.1 muestra los espectros EDS correspondientes a todas las muestras. Las intensidades de silicio y oxígeno en todas las muestras no presentan cambios apreciables, tampoco aparece variación en la intensidad del sodio y aluminio en las muestras correspondientes al proceso de mezclar la mordenita con las Quats. Sin embargo, el proceso mecanoquímico reduce drásticamente las intensidades del aluminio y sodio.

En la Tabla 4.1 se muestra la razón de las concentraciones atómicas de silicio y aluminio usando la relación $\frac{Al}{Al + Si}$ para el volumen y la superficie, como resultado del análisis por EDS y XPS, respectivamente. La composición química del volumen obtenida por EDS que se presenta en la Tabla 4.1 es el promedio de más de 10 mediciones en lugares diferentes de la muestra. Con estas, se pudo evaluar la homogeneidad de la composición química en el volumen, de esta manera se comprobó que la variación (error relativo) era menor que 3 %.

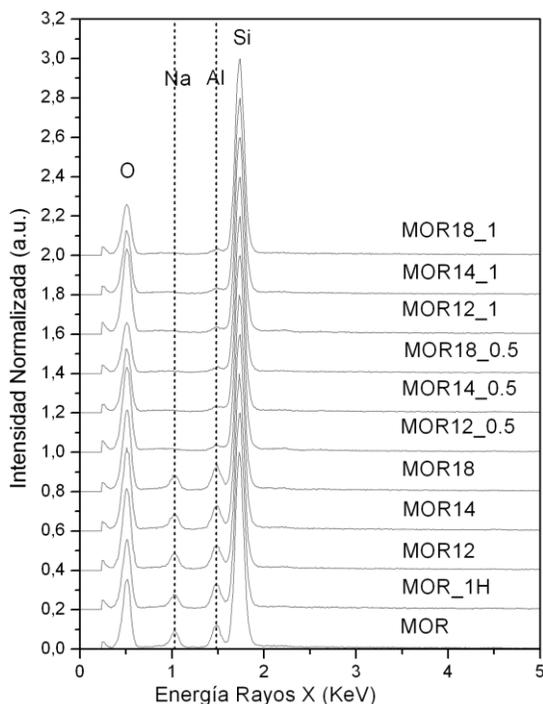


Figura 4.1. Espectro EDS de todas las muestras.

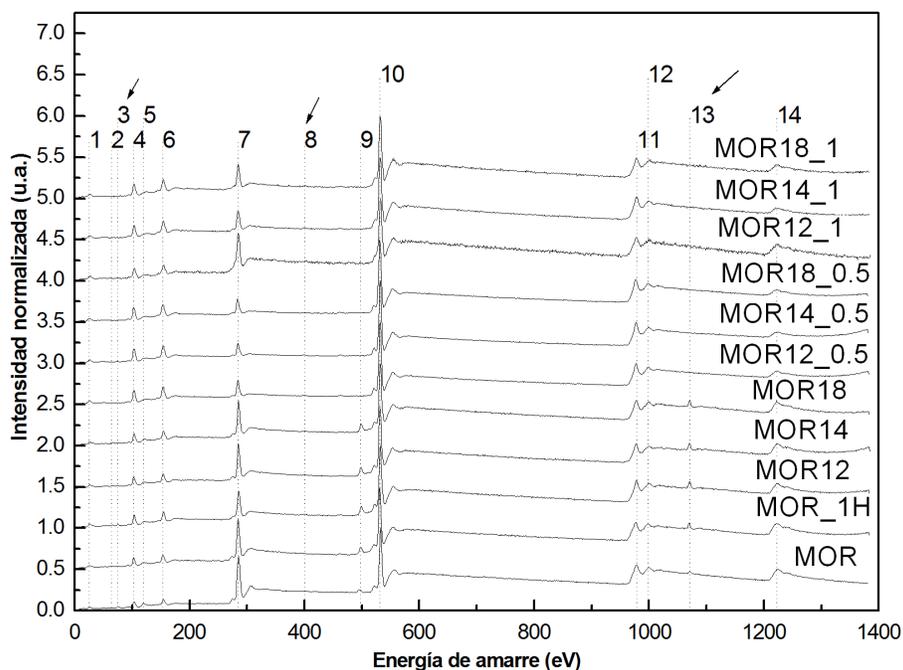
En la columna correspondiente al EDS se puede observar que el valor de $\frac{Al}{Al+Si} = 0.08$ no cambia para MOR, MOR_1H y las muestras del proceso de mezclar la mordenita y las Quats. Sin embargo, la relación $\frac{Al}{Al+Si}$ disminuye con el tratamiento mecanoquímico, debido fundamentalmente a las pérdidas de aluminio observadas en la Figura 4.1.

Tabla 4.1. Concentración atómica relativa del volumen y la superficie determinada por las técnicas EDS y XPS.				
	$\frac{Al}{Al+Si}$ (±0.01)	$\frac{Si}{Al}$ (±0.01)	$\frac{Al}{Al+Si}$ (±0.001)	$\frac{Si}{Al}$ (±0.01)
	EDS (volumen)		XPS (superficie)	
MOR	0.08	11.55	0.080	11.55
MOR_1H	0.08	11.55	0.080	11.55
MOR12	0.08	11.13	0.070	13.29
MOR14	0.08	10.81	0.069	13.53
MOR18	0.08	11.38	0.060	15.50
MOR12_0.5	0.03	38.51	-	-
MOR14_0.5	0.02	41.46	-	-
MOR18_0.5	0.02	45.59	-	-
MOR12_1	0.02	48.25	-	-
MOR14_1	0.02	54.57	-	-
MOR18_1	0.02	59.65	-	-

4.2.3. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).

En la Figura 4.3 se muestra el espectro extendido de los XPS de todas las muestras. Los picos de *O1s*, *Cl1s*, *Na1s*, *Al2p* y *Si2p* han sido identificados. En la tabla inscrita en la Figura 4.3 aparece la correspondencia entre las señales asociadas a un número y los niveles electrónicos de los elementos.

Las líneas 3, 8 y 13 señalan las energías de amarre del *Al2p*, *Na1s* y *Na1s*, respectivamente. Los picos del *Al2p* y *Na1s* no son observables en este espectro de baja resolución. Las señales del *Na1s* desaparecen a partir de las muestras que tienen tratamiento mecanoquímico en presencia de Quats. Para el estudio de la composición química en la superficie se hicieron los espectros de alta resolución de *Al2p*, *Na1s*, *Cl1s*, *O1s*, *Si2p* y *Na1s*.



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na2p	Na2s	Al2p	Si2p	Al2s	Si2s	Cl1s	Na1s	NaAuger	O1s	OAuger	OAuger	Na1s	CAuger

Figura 4.3 Espectro de XPS de baja resolución.

4.2.3.1. Análisis de los espectros de alta resolución del Al2p, Na1s, Si2p, Cls y O1s.

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran los espectros de alta resolución de Al2p y Na1s cuyas BE corresponden a 74.1 eV y 1072.4 eV, respectivamente. El valor de 74.1 eV corresponde a silicoaluminatos de bajo contenido de aluminio [61].

Los contenidos de sodio y aluminio en la mordenita son bajos ($\text{Na}_{4.6}\text{Al}_{4.55}\text{Si}_{43.45}\text{O}_{96} \cdot 8.36\text{H}_2\text{O}$) por lo que es de esperar que las señales de Na1s y Al2p sean poco intensas, como se aprecian en las Figuras 4.4 y 4.5. En estas figuras se comprueba la disminución drástica de la señal de Al2p y Na1s en las muestras sometidas al proceso mecanoquímico en presencia de las Quats.

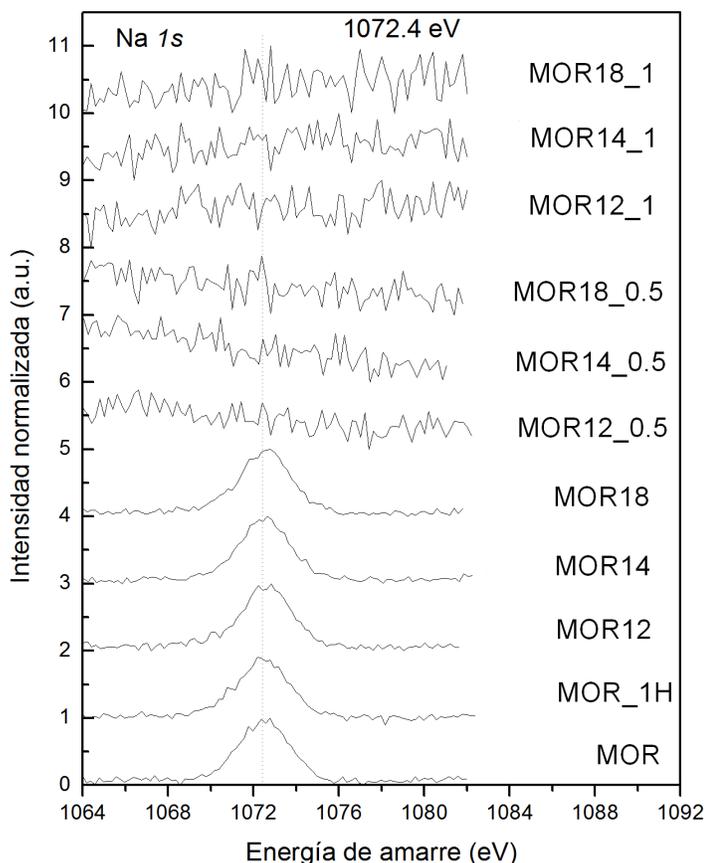


Figura 4.4. Ventana de alta resolución para el Na1s (1072.4 eV).

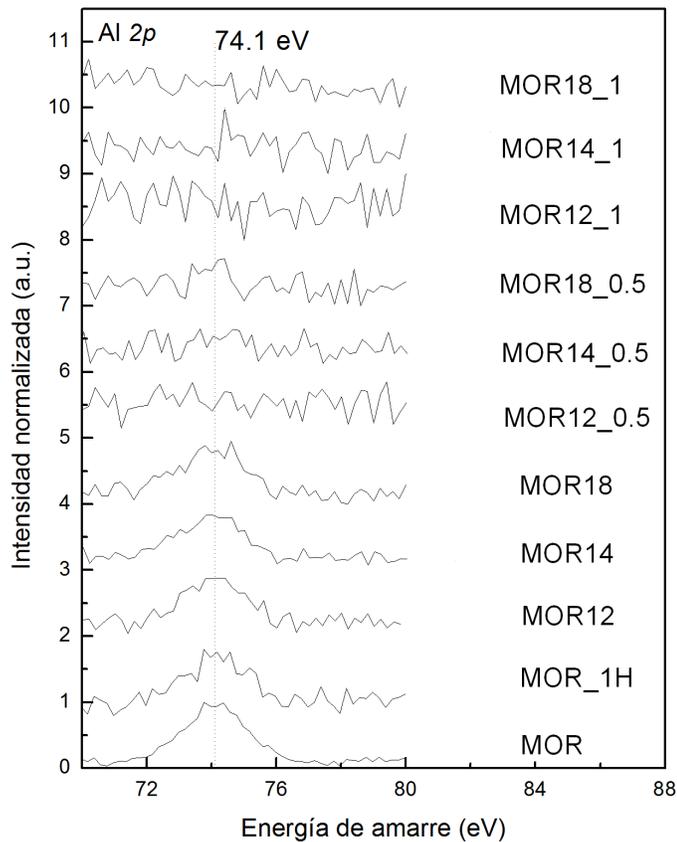


Figura 4.5. Ventana de alta resolución para el Al2p (74.1 eV).

La Figura 4.6 muestra los espectros de alta resolución de Si2p, Cls y O1s. Los picos de estos elementos presentan una gran simetría con respecto al centro. Sin embargo, los picos presentan corrimientos en dependencia con el tratamiento usado para modificar la mordenita.

Los corrimientos para el Si2p, Cls y O1s son observables en la Figura 4.6. La BE del O1s para MOR, MOR_1H y las muestras mezcladas es de 532.1 eV, para las muestras molidas en presencia de Quats durante 0.5h es de 532.9 eV, presentando un corrimiento de 0.8 eV, mientras que para 1h es de 533.2 eV, con un corrimiento de 1.1 eV. El aumento de BE para el O1s con el decrecimiento de la relación $\frac{Al}{Al + Si}$ ha sido reportado por otros autores, ellos han sugerido que este comportamiento es debido a la reducción de la

densidad de carga del oxígeno en la zeolita por la pérdida del enlace de coordinación Al-O por un proceso de hidrólisis debido a la desaluminación [49]. La BE del Si2*p* de 102.6 eV en las muestras MOR, MOR_1H y las muestras mezcladas, este valor era esperado teniendo en cuenta que son zeolitas con una relación $\frac{Si}{Al} \approx 11$ [61]. El valor de BE de 103.4 eV, recordemos que fue escogido para corregir el corrimiento debido a la carga, el cual es reportado para zeolitas con bajo contenido de aluminio. Este valor fue tomado teniendo en cuenta las pérdidas de aluminio apreciadas en los EDS para estas muestras [37].

La BE del C1*s* para MOR y MOR_1H de 284.6 eV, corresponde a la contaminación (C_{1sp2}). La señal de C 1*s* presenta ligeros corrimientos hacia mayores BE para aquellas muestras donde está presente las Quats, este comportamiento es debido a la posible presencia de los carbonos de las cadenas de las Quats.

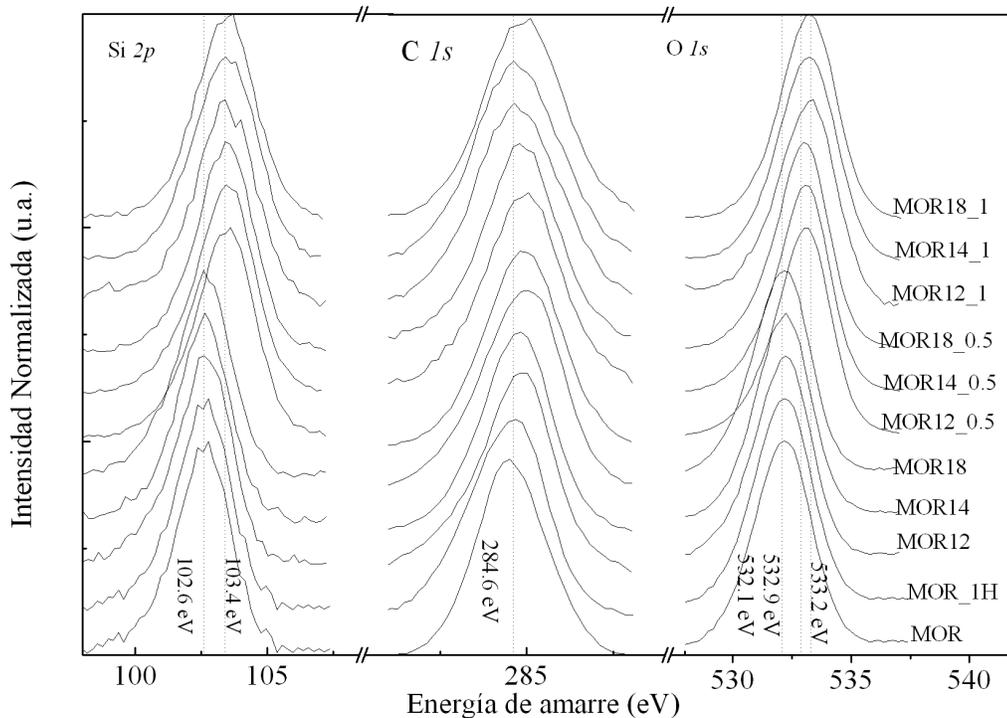


Figura 4.6 Ventana de Alta Resolución del Si2*p*, C1*s* y O1*s*.

Atendiendo al factor de sensibilidad encontrado $\frac{S_{Si}}{S_{Al}}$ a partir de MOR y que previamente fue reportado en el Capítulo 2, se pudo evaluar la relación de concentración atómica entre aluminio y silicio a través del parámetro $\frac{Al}{Al+Si}$, los cuales se presentan en la segunda columna de la Tabla 4.1. La relación $\frac{Al}{Al+Si}$ en la superficie, son los mismos valores observados en el volumen para MOR y MOR_1H (ver Tabla 4.1 primera columna), pero se reduce en la superficie con respecto al volumen en las muestras correspondientes al proceso de mezclar la mordenita con las Quats. La señal de aluminio no fue detectada por XPS en las muestras sometidas al proceso mecanoquímico en presencia de Quats, indicando un mayor proceso de pérdida de aluminio que el ocurrido en el volumen.

4.2.3.2 Análisis de los espectros de alta resolución del N1s.

El mecanismo de interacción de las sales cuaternarias de amonio con la superficie de la zeolita antes y después de un tratamiento mecanoquímico puede ser descrito a través del estudio de los espectros de N1s. Las energías de BE para el N1s identifican los sitios ácidos en la zeolita. Así, la BE de alrededor de 399 eV corresponden a un sitio ácido de Lewis, para BE cercano a 400 eV es un silanol y próximo a 402 eV es un Bronsted [50,71].

La Figura 4.7 corresponde a las ventanas de alta resolución del N1s de las muestras mezcladas y molidas durante 0.5 y 1 hora. En la Figura se puede observar que los picos son asimétricos y que los FWHM son mayores que 3 eV. La Tabla 4.2 (columna 1 y 2) resume las BE y los FWHM de los picos de N1s. La BE para el N1s de las muestras correspondientes al proceso de mezclar la mordenita con las Quats está alrededor de 399.4 eV y para las muestras sometidas al proceso mecanoquímico su valor está entre 400 y 401 eV. Por otra parte, el FWHM tiene valores siempre superiores a 2.6 eV, con una fuerte tendencia a incrementarse con el tiempo de tratamiento. El corrimiento en las energías de amarre y el amplio valor de FWHM observados indican que estas señales son el resultado del solapamiento de varios picos por la presencia de más de una especie de nitrógeno.

En los estudios de XPS de adsorción de nitrógeno en la superficie de las zeolitas, similares solapamientos han sido reportados y han sido descompuestos en tres componentes [7,53]. Teniendo en cuenta lo anterior, los picos de N1s fueron ajustados a tres componentes con aproximadamente la misma FWHM de 2.6 eV, la (figura 4.7). Las BE para cada componente están alrededor de 398.7-399.2 eV (N1), 400-400.4 eV (N2) y 402.1-403 eV (N3). El error aleatorio en los ajuste del pico de N1s no exceden en ningún caso a más de 9%.

En la Tabla 4.2 se muestran la BE, el FWHM de las tres componentes N1, N2 y N3.

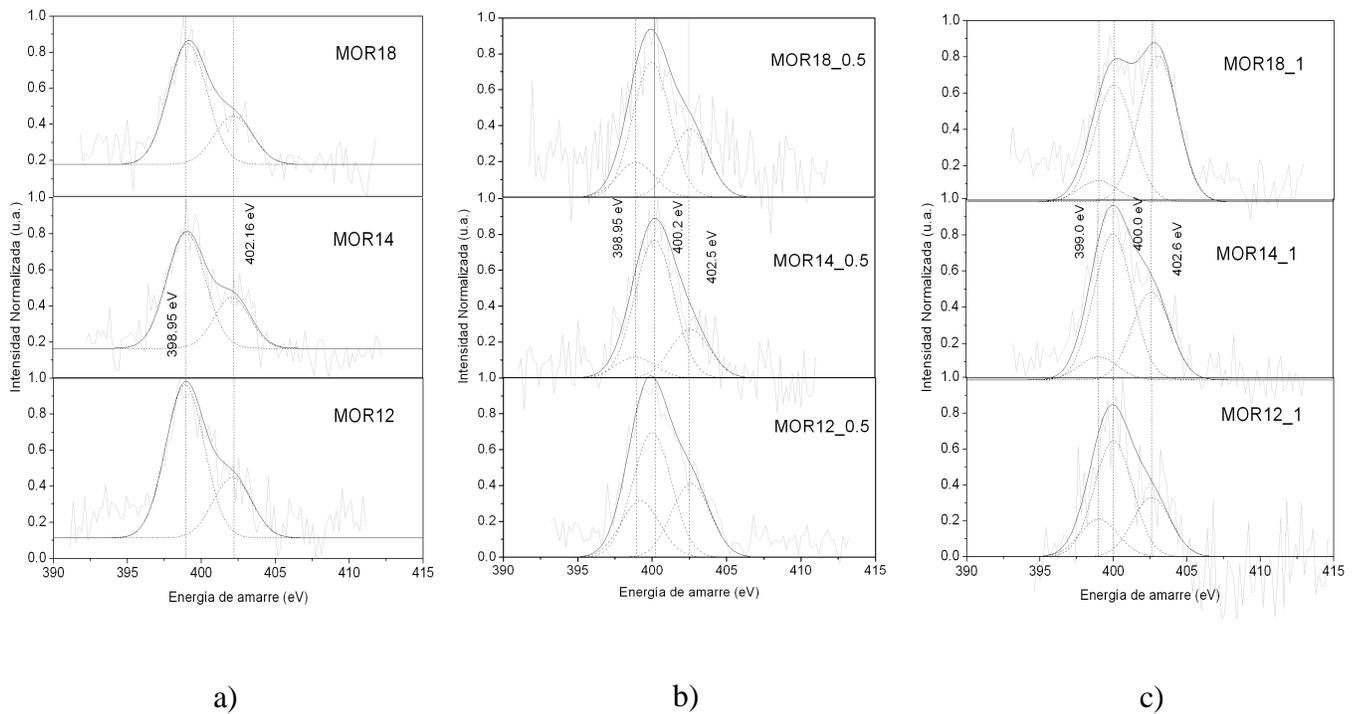


Figura 4.7. Ventanas de Alta Resolución de N1s con descomposición del pico en varias componentes asumiendo una función gaussiana con FWHM de 2.6 eV. a) Dos componentes del pico N1s para las muestras mezcladas. b) Tres componentes del pico N1s para las muestras molidas durante 0.5h. c) Tres componentes del pico N1s para las muestras molidas durante 1h.

Una estimación de la cantidad de sitios donde se encuentran las diferentes especies de nitrógeno puede llevarse a cabo, teniendo en cuenta la cantidad de nitrógeno de cada especie adsorbido por la superficie.

Para ello, es suficiente multiplicar la concentración total de $\frac{N}{Al + Si}$ por el porcentaje de cada especie en el pico de N1s.

Tabla 4.2. Energía de amarre ($\pm 0.1\text{eV}$), FWHM.

	N1s		N1 ácido de Lewis		N2 Silanol (Si-OH)		N3 ácido de Bronsted (Si-OH-Al)	
	Centro	FWHM	Centro	FWHM	Centro	FWHM	Centro	FWHM
MOR12	399.3	2.8	398.9	2.6	-	-	402.1	2.6
MOR14	399.4	3.3	399.0	2.6	-	-	402.1	2.4
MOR18	399.4	3.5	399.1	2.6	-	-	402.2	2.6
MOR12_0.5	400.2	3.7	399.2	2.6	400.0	2.6	402.6	2.6
MOR14_0.5	400.3	3.6	398.9	2.6	400.2	2.6	402.6	2.6
MOR18_0.5	399.9	3.7	398.95	2.5	400.0	2.5	402.6	2.5
MOR12_1	400.5	5.4	399.0	2.6	400	2.6	402.6	2.6
MOR14_1	400.3	4.0	399.0	2.6	400	2.5	402.6	2.6
MOR18_1	401.4	8.2	398.9	2.6	400	2.6	403.0	2.6

El resultado de la cuantificación de los sitios presentes en la superficie de la zeolita aparece en la Figura 4.8. Las muestras correspondientes del proceso mezclado no tienen la especie de N2, lo cual indica que no existen sitios silanoles. Por lo que las ligeras pérdidas de aluminio observadas para este proceso puede ser debida a un desplazamiento del aluminio por el nitrógeno y no por la conocida hidrólisis que acompaña en algunos procesos la desaluminación. En este proceso, la mayor concentración relativa está en $\frac{N1}{Al + Si}$, vinculada a los sitios de Lewis, los cuales presentan una mayor fortaleza del grupo OH y la actividad de protones es más débil.

En contraste, las mayores concentraciones relativas de la especie $\frac{N2}{Al + Si}$ están en las muestras sometidas al proceso mecanoquímico. Como puede observarse, la concentración aumenta con el tiempo de tratamiento. Teniendo en cuenta que el proceso de moler la mordenita no produce pérdidas de aluminio y que no hemos encontrado presencia de grupos silanoles en el proceso de la adsorción de las Quats sobre la mordenita, entonces puede afirmarse que solo la combinación de la molida de la mordenita con las Quats produce la aparición de los grupos silanoles. Por otra parte, la concentración de los sitios silanoles aumenta con el tiempo de tratamiento.

Ahora bien, las concentraciones relativas de la especie $\frac{N3}{Al + Si}$ están presentes en todos los procesos, esto es, los sitios ácidos de Bronsted aunque en menor concentración que los sitios silanoles aparecen en la mordenita modificada por el proceso mecanoquímico.

La Figura 4.8 muestra una ligera dependencia de la concentración de los sitios ácidos con la longitud de la cadena. Un incremento de la concentración de todos los sitios puede observarse para las muestras mezcladas con la longitud de la cadena, debido a una interacción hidrofóbica entre el surfactante catiónico y la mordenita [35]. Sin embargo, un comportamiento diferente tienen las muestras con tratamiento mecanoquímico, esto es, una disminución de la concentración relativa de los sitios ocurre con la longitud de la cadena tanto para 0.5 h como 1 h de tratamiento. Este comportamiento puede ser debido a que las pérdidas de Quats con el efecto mecánico del proceso fueron más efectivas con el incremento de la cadena.

La cantidad de surfactante adsorbido por la superficie (que se determinó de la señal de nitrógeno) es mayor en las muestras mezcladas con respecto a las muestras sometidas al proceso mecanoquímico, porque en estas últimas la cantidad de Al en la zeolita disminuye considerablemente, lo que conduce a una disminución de la densidad de carga negativa de la superficie y por consiguiente el intercambio o interacción electrostática entre la cabeza cargada positivamente del surfactante y los sitios con densidad negativa también disminuye. Aunque la concentración relativa de nitrógeno en las muestras molidas durante 1h es mayor que en las muestras molidas durante 0.5h, está por debajo de la alcanzada en las mezcladas.

En las muestras mezcladas la mayor intensidad de $N1s$ se ubica a la energía de amarre de 399 eV y para las muestras sometidas al proceso mecanoquímico corresponde a 400 eV.

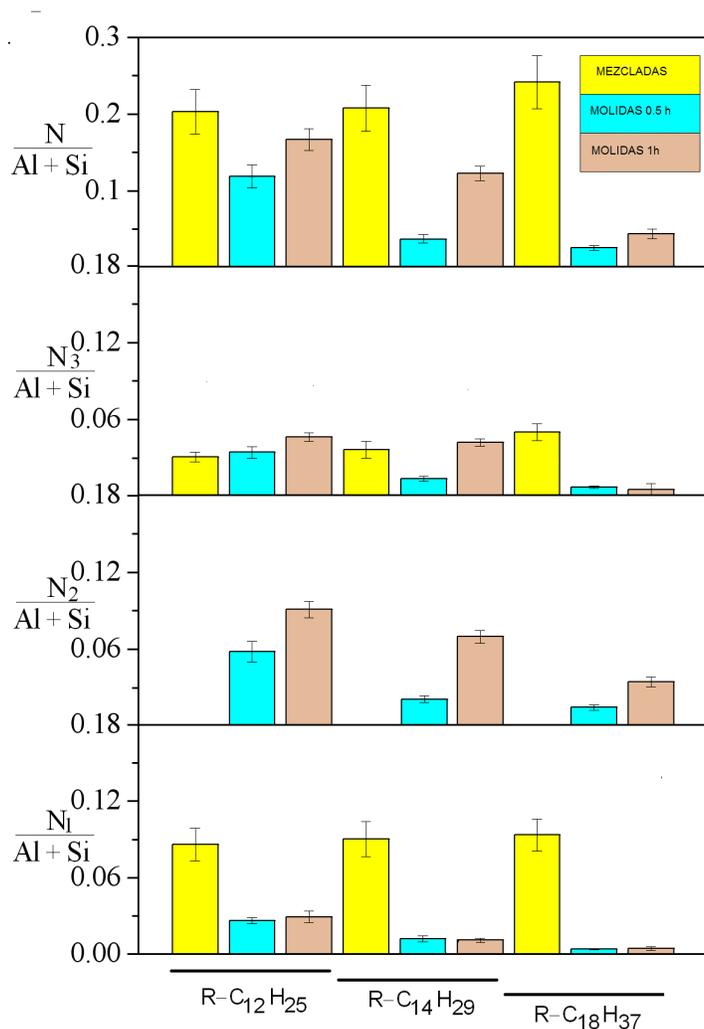


Figura 4.8 Concentración relativa de $\frac{N_i}{Al+Si}$ para $i=1, 2, 3$. N1 sitio de Lewis, N2 sitio silanol, N3 sitio de Bronsted

4.2.4. Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 4.2 se muestran los difractogramas de las muestras. Los picos característicos de los patrones de DRX fueron identificados usando para ello los principales picos de la mordenita (110), (111), (202), (511) correspondiente a los valores de 2θ de 6.51° , 13.46° , 25.65° y 27.72° respectivamente [51]. Las intensidades fueron normalizadas con respecto al pico más intenso, para MOR y las muestras MOR₁₂, MOR₁₄ y MOR₁₈ es la reflexión (202) y para las tratadas mecanoquímicas es el (200). En esta Figura se

puede observar que existen cambios en las intensidades de los picos entre las muestras sometidas al proceso mecanoquímico con respecto a las muestras donde han sido mezcladas la mordenita y las Quats.

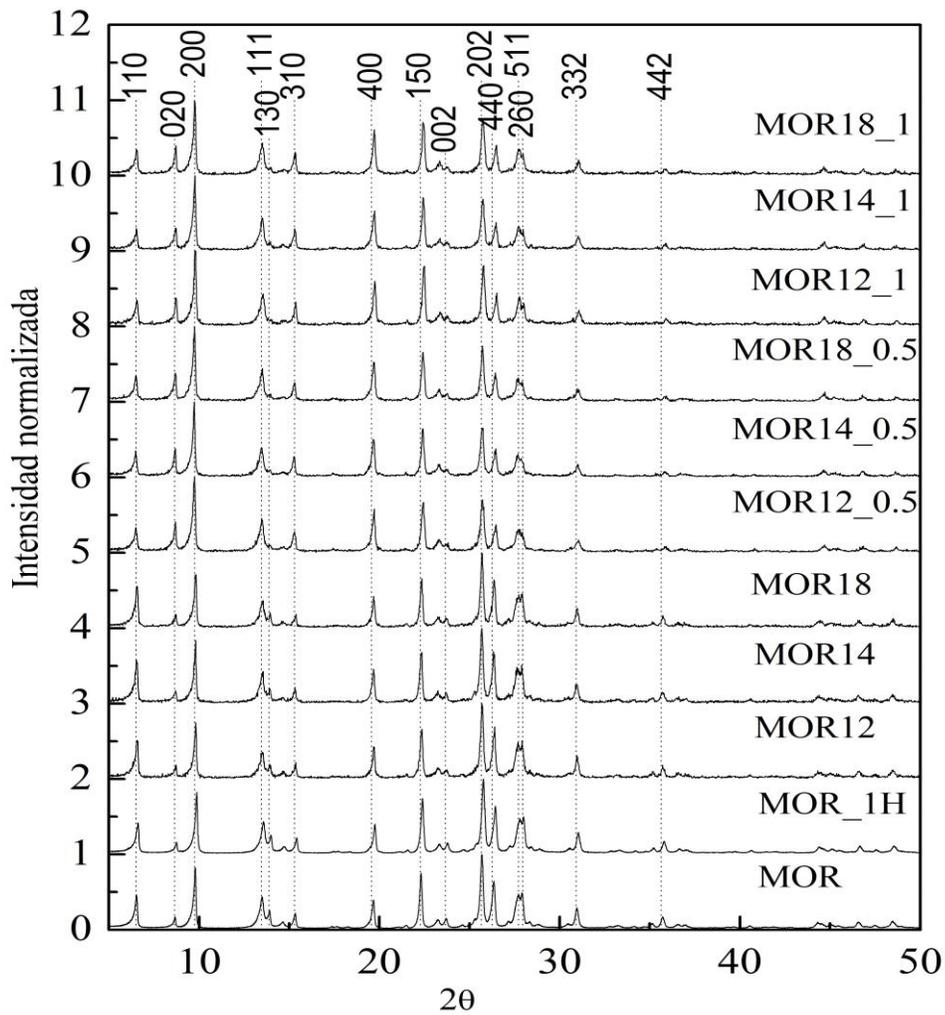


Figura 4.9. Difractogramas de 5° a 50° con un paso de 0.02° .

Las intensidades de los picos característicos (110), (020) y (200) de las muestras mezcladas (MOR12, MOR14 y MOR18) mantienen similares niveles de intensidad con respecto a los de las MOR y MOR_1H. Sin embargo, los picos característicos (110), (020) y (200) de las muestras sometidas al proceso mecanoquímico presenta una ligera afectación de las intensidades con respecto a las MOR y MOR_1H. En

las direcciones (110), (020) y (200) están situados los átomos de Na y Al por lo que los cambios en las intensidades de los picos han sido asociados a las pérdidas de cationes [29,15].

La Tabla 4.3 muestra los parámetros de la celda unidad y el volumen para todas las muestras. El método de Le Bail confirmó que la estructura ortorrómbica de la mordenita [3], se mantuvo en todas las muestras. Las muestras sometidas al proceso mecanoquímico en presencia de Quats alcanzaron menor volumen que la MOR_1H, esto es un indicador de la pérdida de Na y Al. Por otro lado, el parámetro de mayor compresión es el b, lo que puede estar de acuerdo con pérdidas de Al en la dirección del canal principal.

Tabla 4.3 Parámetros de la red de la mordenita modificada.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volumen(Å ³)
MOR	18.094(3)	20.431(0)	7.513(2)	2777.5 (1)
MOR_1H	18.076(9)	20.416(7)	7.501(2)	2768.4(7)
MOR12	18.073(7)	20.390(0)	7.498(6)	2763.4(2)
MOR14	18.099(1)	20.401(4)	7.499(8)	2768.4(7)
MOR18	18.104(7)	20.404(2)	7.502(2)	2771.4(1)
MOR12_0.5	18.058(1)	20.240(1)	7.468(4)	2729.6(8)
MOR14_0.5	18.058(9)	20.239(5)	7.470(0)	2730.3(1)
MOR18_0.5	18.064(2)	20.245(6)	7.469(8)	2731.8(6)
MOR12_1	18.042(5)	20.240(4)	7.464(8)	2726.0(4)
MOR14_1	18.043(8)	20.242(1)	7.466(8)	2727.2(2)
MOR18_1	18.053(7)	20.241(5)	7.469(9)	2728.6(6)

El modo de tratamiento mecanoquímico empleado en este trabajo, molida a mano en un mortero de ágata por 1 hora, no produce la desaluminación en la mordenita (MOR_1H). En el difractograma de la MOR_1H (ver Figura 4.9) no se observan cambios estructurales con respecto a la MOR por efecto mecánico, no hay variación en la forma y posiciones de los picos, tampoco se observan cambios en la relación $\frac{Al}{Al + Si}$ en el volumen y la superficie de MOR_1H como evidencian los resultados de EDS y de XPS.

4.3 Discusión.

En la literatura, el efecto de los tratamientos mecanoquímicos en la mordenita ha sido reportado por Kosanovic y colaboradores [40,41,42]. Estos autores encontraron que el efecto de la molienda mecánica de 1g de mordenita en un molino de bolas, a una velocidad de rotación de 3000 rpm con bolas de carburos de tungsteno de diámetro de 10 mm, durante varios tiempos: 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 2.7 y 3 horas produce amorfización a partir de 0.5 h y consecuentemente cambios en la solubilidad con el tiempo de tratamiento. Ellos establecieron que este comportamiento era debido a la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al. La comparación de nuestros resultados con el de Kosanovic y colaboradores, nos permite asegurar que la energía mecánica suministrada por la molienda a mano en un mortero de ágata y los tiempos de tratamiento de 0.5 hora y 1 hora, no son suficientes para producir los efectos reportados por estos autores ya que no hay cambios en el contenido de aluminio y en la estructura cristalina en MOR_1H.

Las muestras mezcladas, permitieron evaluar el efecto de las Quats sin interferencia del tratamiento mecanoquímico sobre la superficie de la mordenita. El contenido de aluminio en el volumen era de esperar que no se afectara porque la interacción de las Quats está limitada a la superficie debido a que su gran cabeza polar (diámetro $\sim 5.69 \text{ \AA}$) no puede penetrar al interior de los poros y canales de la mordenita. La ligera disminución de la relación $\frac{Al}{Al + Si}$ en la superficie, de un 12.5% para la MOR12 y MOR14, y un 15% en la MOR18, puede ser debido solo al efecto de la adsorción de las Quats que remueve el aluminio presente en la superficie de la mordenita.

La adsorción del nitrógeno en la superficie de la zeolita es usada como método para la detección y cuantificación de los sitios ácidos. Por XPS, detallados estudios de la adsorción de la piridina y otros compuestos conteniendo nitrógeno han sido usados para estudiar zeolitas tipo Y, ZSM-5, Beta [39,7,52]. Los estudios realizados por Borade y colaboradores y más tarde por Remy han evidenciado la presencia de sitios ácidos de Bronsted y de Lewis [7,52]. Ellos demostraron que las energías de amarre de 398-399 eV, 400 eV y 402-403 eV corresponden a un sitio ácido de Lewis y los dos siguientes, a sitios de Bronsted. Uno de los sitios de Bronsted, el correspondiente a más baja energía de amarre, alrededor de 400 eV, ha sido

asociado a los grupos silanoles que están presentes en zeolitas desaluminadas [52,7,37]. Por esto en nuestro trabajo, podemos afirmar que N1, es un sitio ácido de Lewis, con BE de 398.7-399.2 eV, el N2, es un sitio ácido de Bronsted con BE de 400-400.4 eV más débil que N3 que es el otro sitio Bronsted con BE de 402.1-403 eV (ver Tabla 4.2).

En nuestro trabajo, los espectros por XPS de alta resolución del N1s permitieron estimar la concentración relativa de sitios ácidos en la superficie de la mordenita. El total de sitios ácidos producidos durante el tratamiento mecanoquímico aumenta con el tiempo de tratamiento, pero no alcanza ni superan los valores de las muestras correspondientes al mezclar la mordenita con las Quats, indicando que el tratamiento mecanoquímico por tiempo de 0.5 y 1 h no hace crecer el número de sitios ácidos en la superficie de la zeolita (ver Figura 4.8).

La aparición de un N1 o un N3 está posiblemente vinculada con la formación de un enlace covalente o iónico entre el catión $[R-N-(CH_3)_3]^+$ de la sal cuaternaria de amonio y grupos aniónicos, mientras que el N2 está relacionado con la ruptura de los enlaces Si-O-Al, dando paso a un grupo silanol.

La mayor concentración de los N1 se obtiene en las muestras mezcladas, donde debe producirse un enlace covalente entre el catión N^+ de la sal cuaternaria de amonio y grupos aniónicos, permitiendo a electrones de los oxígenos no pareados con el aluminio saturado, un enlace covalente con N^+ . Así, el N2, es más intenso en las muestras con tratamiento mecanoquímico (MOR12_1, MOR14_1, MOR18_1), donde se logra la ruptura de enlace Si-O-Al, dando paso a la formación de un grupo silanol.

El comportamiento en la interfase Quats-Mordenita puede ser explicado a partir del intercambio iónico entre el Na^+ y la cabeza con carga positiva del surfactante [24]. Este intercambio produce un incremento de los grupos OH^- para compensar la carga y consecuentemente, más sitios Lewis que Bronsted. Consecuentemente, no existen grupos silanoles. El incremento de la cantidad de Quats adsorbido con la longitud de la cadena en las muestras mezcladas (Figura 4.8), corresponde al crecimiento de la energía de adsorción del grupo amino sustituido con la longitud de la cadena como ha sido reportado por Sabah [59]. Esto podría explicar el incremento de la desaluminación entre la MOR12 y MOR14; y la MOR18 en la superficie (Tabla 4.1) con la longitud de la cadena.

La adsorción de las Quats en las muestras sometidas al proceso mecanoquímico no puede ser explicado solo por el mecanismo de intercambio iónico entre el Na^+ y la cabeza con carga positiva del surfactante. Para explicar los resultados obtenidos con la molienda de las Quats y la mordenita se propone incluir un nuevo mecanismo al ya descrito anteriormente. Como hemos señalado anteriormente, es conocido que los tratamientos mecanoquímicos producen la ruptura de los puentes Si-O-Al [40,41,42], lo cual provoca pérdidas de cristalinidad en la zeolita. Sin embargo, en la MOR_1H no se comprobó cambios en la cristalinidad y en la composición química. De ahí, que la desaluminación en las muestras sometidas al proceso mecanoquímico evidencian el efecto de las Quats. En estas condiciones, podemos afirmar que la energía mecánica necesaria para producir un grupo silanol en presencia de Quats es menor que la exigida para romper un enlace Si-O-Al solamente usando energía mecánica. Por esta razón, nosotros proponemos para explicar el comportamiento de la adsorción de las Quats en las muestras molidas, dos mecanismos: el de intercambio iónico entre el Na^+ y la cabeza con carga positiva del surfactante y otro mecanismo dominante del proceso mecanoquímico que plantea la aparición de grupos silanoles por el efecto de la temperatura.

La propuesta que considera los grupos silanoles puede explicar satisfactoriamente, el crecimiento de la adsorción de Quats con el tiempo de tratamiento mecanoquímico, debido fundamentalmente al aumento de la formación de grupos silanoles con la temperatura. También, responde satisfactoriamente a la reducción de la adsorción de Quats de las muestras molidas con respecto a las muestras mezcladas ya que durante el proceso mecanoquímico la formación de los grupos silanoles está apoyada en la destrucción de los sitios donde puede producirse el intercambio del sodio con las Quats debido a que se produce una ruptura del cristal.

Una ligera disminución de la adsorción de Quats con la longitud de la cadena se produce con la molienda, comportamientos similares han sido reportados por Li y colaboradores [45]. La explicación fue dada por una completa interacción hidrofóbica entre las cadenas y la mordenita.

Anteriormente, ha sido reportado dos mecanismos que explican la adsorción de la Quats en las zeolitas y arcillas, uno atribuido al intercambio iónico y otro a enlaces hidrofóbicos [45].

Finalmente, nosotros proponemos que la disminución de aluminio en el volumen viene dada por una emigración de este hacia la superficie provocado fundamentalmente por la disminución drástica del contenido de aluminio en la superficie y favorecida por el aumento de la temperatura que provoca el tratamiento mecanoquímico. La temperatura necesaria para este proceso combinado con el efecto de las Quats siempre es menor que la necesaria para producir desaluminación solo con temperatura, esto justifica que solo se produzca la pérdida de aluminio al combinar estos tratamientos: tratamiento mecanoquímico y presencia de Quats.

Conclusiones

- Se evaluaron los efectos mecanoquímicos en el sistema Mordenita-Quats a través de los cambios de la concentración química en la superficie y en el volumen, así como, en la estructura cristalina.
- Se obtuvieron los productos de la reacción de la mordenita con las Quats por ambos tratamientos.
- Mediante el empleo de las espectroscopías de EDS, XPS y DRX se demostró:
 1. La molienda en un mortero de ágata no provoca cambios químicos, físicos y estructurales en la mordenita.
 2. La mezcla de surfactantes iónicos y la mordenita no produce desaluminación en el volumen pero sí parcial en la superficie.
 3. La combinación de la molienda y la presencia de surfactantes iónicos produce desaluminación parcial en el volumen y total en la superficie.
- Se proponen dos mecanismos que describen la adsorción de las Quats en la superficie de mordenita. Intercambio iónico entre el Na^+ y la cabeza con carga positiva del surfactante en las muestras mezcladas, y el otro, es la adsorción de las Quats por el grupo silanol, mecanismo dominante en las muestras molidas.

Recomendaciones

Obtener los productos de la reacción de la Mordenita con las Quats con molinos de baja energía y estudiar su influencia en los procesos de desaluminación.

Evaluar el efecto del proceso mecanoquímico de la reacción de las Quats con otra zeolita, como faujasita y mordenita amoniaca.

Continuar la caracterización de los productos resultantes de la reacción en estado sólido de la Mordenita con Sales cuaternarias de amonio con otras técnicas como es, la resonancia magnética nuclear silicio y aluminio, para determinar los efectos del proceso en el volumen.

ANEXO A

CALCULO DE LA CONCENTRACION DE LAS QUATS EN EL SISTEMA QUATS/MORDENITA.

Las reacciones en estado sólido entre la mordenita y las Quats, esto es, en un proceso seco, no da oportunidad a la formación de micelas. No obstante, teniendo en cuenta los posteriores lavados con agua, se decidió utilizar concentraciones de Quats por debajo de la CMC. Así, la concentración de Quats fue escogida 10 veces más pequeña que la CMC.

DATA

Peso Molecular de la Mordenita (PM_MOR)=3131.7 g/mol

Peso Molecular de las Quats (PM_Quats)= ver Tabla

VARIABLES

Concentración de las Quats: CQuats (mM)

Peso de las Quats: P_ Quats (g)

Peso de la MOR: P_ MOR (g)

Fracción en Peso=1*PM_Quats/10*PM_MOR= ver Tabla

CQuats (mM)=CMC(mM)/10

P_Quats (g)= CQuats (mM) *PM_Quats (g/mol)

P_MOR (g)= P_Quats (g)/ Fracción en Peso

Para el Bromuro de Dodecil Trimetil Amonio C₁₅H₃₄BrN:

CQuats (mM)= 16.10⁻³(mM)/10  CQuats = 1.6.10⁻³ (mM)

P_Quats = CQuats (mM)*PM_Quats (g/mol)  P_Quats (g)= 0.49g

P_MOR = P_Quats (g)/ Fracción en Peso  P_MOR (g)= 50g

Muestras	PM(g/mol)	Fracción en Peso	P_ Quats (g)	P_ MOR (g)	CMC(mM)
C ₁₅ H ₃₄ BrN	308	9,8.10 ⁻³	0,49	50	16.10 ⁻³
C ₁₇ H ₃₈ ClN	291	9,3.10 ⁻³	0,23	25	~8.10 ⁻³
C ₂₁ H ₄₆ ClN	347	11.10 ⁻³	0,27	25	>8.10 ⁻³

REFERENCIAS

1. A. Alemdar, O. Atici, N. Gungor, The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite water systems, *Material Letters*, 43 (2000) pp. 57-61.
2. R. Atkin, V. Craig, E. J. Wanless, S. Biggs, The influence of chain length and electrolyte on the adsorption kinetics of cationic surfactants at the silica-aqueous solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266 (2003) pp. 236-244.
3. L. L. Bail, A. L. L. Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSi_2O_6 by x-ray powder diffraction, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) pp. 447-452.
4. R. Barney, J. Carroll, D. Delaet, Surfactant Studies of Quaternary Ammonium Compounds: Critical Surfactant Concentration, *Journal of Surfactants and Detergents*, 9 (2006) pp. 137-140.
5. P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić. Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) pp. 9640–9643.
6. V. V. Boldyrev. Mechanochemistry and mechanical activation of solids *Solid State Ionics*, 537 (1993) pp. 63–65.
7. R. Borade, A. Sayari, A. Adnot, S. Kaliaguine. Characterization of Acidity in ZSM-5 Zeolites: An X-Ray Photoelectron and IR Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) pp. 589-594.
8. A. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi, M. Polito. Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. *Dalton Trans.*, (2006) pp. 1249–1263 .
9. A. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni. Preparation of a Porous Crystalline Material Based on a 1D Coordination Network for Uptake of Small Molecules Simple and Quantitative Mechanochemical. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) pp. 142–146.

10. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, (1974).
11. A. Briggs, M. P. Seah. Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (Volume 1). Wiley, (1996).
12. T. Bucko, L. Benco, Th. Demuth, J. Hafner. Ab initio density functional investigation of the 001. surface of mordenite. Journal of Chemical Physics, 117 (2002) pp. 7295-7304.
13. E. C. Burckle. Comparison of One-, Two-, and Three-Dimensional Zeolites for the Alkylation of Isobutane with 2-Butene, Thesis of Master of Science, University of Cincinnati (2000).
14. S. M. Campbell, D. M. Bibby, J. M. Coddington, R. F. Howe, R. H. Meinhold, Dealumination of HZSM-5 Zeolites I. Calcination and Hydrothermal Treatment, Journal of Catalysis, 161 (1996) pp. 338-349.
15. MsC. Céspedes, I. Rodríguez, V. Petranovskii, R. Rizo, L. Aguilera. Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: composición y estabilidad química y térmica, Revista cubana de química, XXIII (2011) pp. 80-88.
16. N. Y. Chen. Hydrophobic properties of zeolites. J. Phys. Chem., 80 (1976) pp. 60–64.
17. A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, The role of extraframework aluminum species in USY catalysts during isobutane/2-butene alkylation. Applied Catalysis A: General, 134 (1996) pp. 169-182.
18. A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J.M. López-Nieto, A. Martinez, C. Martínez, A comparative study of O_4^{2-}/ZrO_2 and zeolite beta as catalysts for the isomerization of n-butane and the alkylation of isobutane with 2-butene, Applied Catalysis A: General, 111 (1994) pp. 175–189.
19. J. Cross, E. Singer (eds.) Cationic Surfactants; Analytical and Biological Evaluation, in Surfactant Science Series Marcel Dekker, New York, 53 (1994).

20. G.V. Echevsky, E.G. Kodenev, E.A. Paukshtis and V.V. Molchanov. Relation between hydrodehydrogenating and acid functions of zeolite catalysts and their effectiveness in aromatization of light paraffins. *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) pp. 367-373.
21. Engelhardt, U. Lohse, V. Patzelová, M. Mägi, E. Lippmaa. High resolution ^{29}Si n.m.r. of dealuminated Y-zeolites 1. The dependence of the extent of dealumination on the degree of ammonium exchange and the temperature and water vapour pressure of the thermochemical treatment. *Zeolites*, 3 (1983) pp. 233–238.
22. B. Ersoy, M. S. Celik. Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto clinoptilolite. *Clays and Clays Minerals*, 51, No 2 (2003) pp. 173-181.
23. T. Farias, L.C. de Menorval, J. Zajac, A. Rivera *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 345 (2009) pp. 51-57.
24. T. Farias, *Materiales Compuestos Zeolita-Surfactante-Fármaco con Uso Potencial en la Industria Farmacéutica*, Tesis de doctorado. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de la Habana (2010).
25. J. F. Fernandez-Bertran. Mechanochemistry: an overview. *Pure Appl. Chem.*, 71, No. 4 (1999) pp. 581–586.
26. J. F. Fernández-Bertrán, L. Castellanos-Serra, H. Yee-Madeira, E. Reguera, Proton transfer in solid state: Mechanochemical reactions of imidazole with metallic oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 147 (1999) pp. 561-564.
27. J.F. Fernández-Bertrán, M.P. Hernández, E. Reguera, H. Yee-Madeira, J. Rodríguez, A. Paneque, J.C. Llopiz. Characterization of mechanochemically synthesized imidazoles of Ag^{+1} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , and Hg^{+2} : Solid state reactivity of nd10 cations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) pp. 1612–1617.

28. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer. Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) pp. 712–715.
29. Y. García, I. Rodríguez, L.Ch. de Menorval, P. Llewellyn, G. Maurin, D.W. Lewis. R. Binions, M. Autie, A. Rabdel. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135 (2010) pp. 187-196.
30. Goldstein J. I. and Yakowitz H., “Practical Scanning Electron Microscopy, Electron and Ion Microprobe Analysis”, Plenum Press (1975).
31. a) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook. b) M. Gener. Tesis de Maestría.
32. D. Goyvaerts, J. A. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs. Factors affecting the formation of extra-framework species and mesopores during dealumination of zeolite Y. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 63 (15) (1991) pp. 381.
33. K. Hayakawa, A. Dobashi, Y. Miyamoto, I. Satake, in: H. Chon, S.K. Ihm, Y.S. Uh (Eds.). Adsorption equilibrium of rhodamine B by zeolite/surfactant complexes. *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science, Amsterdam, (1997) pp. 2115-2121.
34. K. Hayakawa, Y. Mouri, T. Maeda, I. Satake, M. Sato Surfactant-modified zeolites as a drug carrier and the release of chloroquin. *Colloid Polym.Sci.* 278 (2000) pp. 553-558.

35. K. Hayakawa, T. Morita, M. Ariyoshi, T. Maeda, I. Satake, Adsorption of Cationic Surfactants on Hydrophobic Mordenites of Different Si/Al Ratio, *Journal of Colloid and Interface Science* 177 (1996) pp.621-627.
36. A. Heinicke. *Tribochemistry*. Akademic-Verlag, Berlin (1984).
37. I. Jirka, J. Pisek, J. Kotrla. Thermal Removal of Ammonia from Mordenite, *Journal of Catalysis* 200 (2001) pp. 345–351.
38. G. T. Kerr, Chemistry of crystalline aluminosilicates: VII. Thermal decomposition products of ammonium zeolite Y, *Journal of Catalysis*, 15 (1969) pp. 200-204.
39. A. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thunemann, K. Rademann, F. Emmerling, Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.*, 22 (2010) pp. 5216–5221.
40. Kosanovic, J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, M. Stubicar, A. Tonejc, T. Yamamoto, "Mechanochemistry of zeolites: Part 1. amorphization of zeolites a and x and synthetic mordenite by ball milling," *Zeolites*, 13 (1993) pp. 261-268.
41. C. Kosanovic, J. Bronic, A. Cizmek, B. Subotic, Ivan Smit, M. Stubicar , Anton Tonejc, Mechanochemistry of zeolites: Part 2, Change in particulate properties of zeolites during ball milling, *Zeolites* 15 (1995) pp. 247-252.
42. C. Kosanovic, A. Cizmek, B. Subotic, I. Smit, M. Stubicar, A. Tonejc, "Mechanochemistry of zeolites: Part 3. amorphization of zeolite zsm-5 by ball milling," *Zeolites*, 15 (1995) pp. 51-57.
43. S. M. Lahalih, G. Hovakeemian, "Development of novel polymeric soil stabilizers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) pp. 1806-1810.

44. A. F. T. Lee, L. V. C. Rees. Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 83, (1987) pp. 1531-1537.
45. Z. Li, L. Gallus, Adsorption of dodecyltrimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite. Competitive adsorption and chain length effect. *Applied Clay Science* 35 (2007) pp. 250-257.
46. Y. Y. Liu, W. Zhao, S. Zhang, Y. Fang. XPS and EDX study on an Ru-KI zeolite hydrogenation catalyst. *Applied Surface Science*, 59 (1992) pp. 299.
47. B. L. Meyers, T. H. Fleish, G. J. Ray, J. T. Miller, J. B. Hall, A Multitechnique characterization of dealuminated mordenites, *Journal of catalysis*, 110 (1988) pp.82-95.
48. L. A. Morales, Estudio del proceso de transferencia de calor convectivo en nanofluidos, Maestría en Ingeniería Mecánica. Fundación Universidad del Norte, División de Ingenierías, Facultad de Ingeniería Mecánica, Barranquilla (2007).
49. Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka. Electronic Structure of Zeolites Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 112 (1988) p 427-436.
50. V. Patzelova, E. Drahoradova, Z. Tvaruzkova, and U. Lohse, OH groups in hydrothermally treated dealuminated Y zeolites, *Zeolites*, 9 (1989) pp. 74-77.
51. PDF 80-0644 [JCPDS, 2002] JCPDS. 2002. International Centre for Diffraction Data.
52. A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework. *CrystEngComm*, 8, (2006) pp 211-214.
53. A. J. Remy, M. J. Genet, P. F. Lardinois, G. Poncelet, Acidity of the outer surface of dealuminated mordenites as studied by x-ray photoelectron spectroscopy of chemisorbed ammonia, *Surface and interface analysis*, 21 (1994) pp. 643-649.

54. M. J. Remy, M. J. Genet, P. P. Notte, P. F. Lardinois, G. Poncelet, Characterisation of Al Coordination at the outer surface of the dealuminated mordenites by X-ray photoelectron spectroscopy. *Microporous Mater.* 2, 7 (1993) pp.7-15.
55. A. Rivera, T. Farías, A.R. Ruiz-Salvador, L.C. de Ménorval, Preliminary characterization of drug support systems based on natural clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61 (2003) pp. 249–259.
56. A. Rivera, T. Farías, Clinoptilolite–surfactant composites as drug support: A new potential application, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80 (2005) pp. 337–346.
57. A. Rodriguez-Carvajal, Full-Prof Suite. Institute Leon Brilloun, Saclay, France, (2004).
58. M. A. Sibila, Evaluación de la biodegradabilidad y ecotoxicidad de tensioactivos en el medio acuático marino, Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Cádiz, (2008).
59. E. Sabah, M. Turan, M.S. -Celik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites. *Water Research* 36 (2002) 3957–3964.
60. R. Srivastava, N. Iwasa, S. Fujita, M. Arai, Dealumination of Zeolite Beta Catalyst Under Controlled Conditions for Enhancing its Activity in Acylation and Esterification, *Catal Lett* 130 (2009) pp. 655–663.
61. A. Stoch, J. Lercher, S. Ceckiewicz. Correlation between XPS binding energies and composition of aluminasilicate and phosphate molecular sieves. *Zeolites*, 12 (1992) 81-85.
62. R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1989).
63. U. Tezel, Fate and effect of quaternary ammonium compounds in biological systems, A dissertation presented to the academic faculty in partial fulfillment of the requirements for the

degree Doctor of Philosophy in the School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, (2009).

64. Yun-Qi Tian, Yu-Ming Zhao, Zhen-Xia Chen, Guang-Ning Zhang, Lin-Hong Weng, Dong-Yuan Zhao. Design and Generation of Extended Zeolitic Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): Synthesis and Crystal Structures of Zinc (II) Imidazolate Polymers with Zeolitic Topologies. *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) pp 4146 – 4154.
65. A. Tkacova. *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier, Amsterdam (1989).
66. S. Tougaard and I. Chorkendorff. Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy. *Physical Review B*, vol. 35 (1987) pp. 6570-6577.
67. Jens Weitkamp, Michael Hunger, *Acid and base catalysis on zeolites*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Introduction to zeolite science and practice, Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany 168 (2007), pp. 787-835,
68. E. Werner, L. Ersson, and M. Westdahi, reor, a semiexhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries, *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 18 (1985) pp. 367-370,