CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA

“Estudio de la formación de la zeolita, empleada en la purificación de biogás, mediante técnicas electroquímicas”

TESIS PRESENTADA POR:

IQ. Jesús Guillermo Mendoza Álvarez

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Febrero, 2021

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C.

REALIZADO POR:
IQ. Jesús Guillermo Mendoza Álvarez

DIRIGIDA POR:
Dr. Fabricio Espejel Ayala

SINODALES

Dra. Julieta Torres González

Presidente _____ Firma

Dr. René Antaño López

Secretario _____ Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Vocal _____ Firma

GOBIERNO DE MÉXICO | CONACYT | CIDETEQ

"2021: Año de la Independencia"

Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., a 17 de Febrero de 2021

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
Presente

Sirva la presente, para informarle que después de haber revisado y discutido el documento escrito de la tesis de Maestría del alumno Jesús Guillermo Mendoza Álvarez titulada: Estudio de la formación de la zeolita empleada en la purificación de biogás, mediante técnicas electroquímicas.

Considero que cumple con los requisitos de una tesis de Maestría, por lo cual no tengo ningún inconveniente, para que el alumno continúe con los trámites correspondientes para fijar la fecha de examen de grado.

Agradezco la atención a la presente, no sin antes reiterarle que me encuentro a sus órdenes, para cualquier aclaración o comentario al respecto.

Atentamente.

Dra. Julieta Torres González
Investigador titular B
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C.

Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, CP. 76703, Pedro Escobedo, Qro, México.
Tel: +52 (442) 211 6000 www.cidetec.mx

México 2021 Año de la Independencia

GOBIERNO DE MÉXICO | CONACYT | CIDETEQ

"2021: Año de la Independencia"

Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., a 17 de Febrero de 2021

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
Presente

Sirva la presente, para informarle que después de haber revisado y discutido el documento escrito de la tesis de Maestría del alumno Jesús Guillermo Mendoza Álvarez, titulada: Estudio de la formación de la zeolita, empleada en la purificación de biogás, mediante técnicas electroquímicas.

Considero que cumple con los requisitos de una tesis de Maestría, por lo cual no tengo ningún inconveniente, para que el alumno continúe con los trámites correspondientes para fijar la fecha de examen de grado.

Agradezco la atención a la presente, no sin antes reiterarle que me encuentro a sus órdenes, para cualquier aclaración o comentario al respecto.

Atentamente,

Dr. René Antaño López
Investigador titular B
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C.

Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, CP. 76703, Pedro Escobedo, Qro, México.
Tel: +52 (442) 211 6000 www.cideteq.mx

México 2021 Año de la Independencia

GOBIERNO DE MÉXICO | CONACYT | CIDETEQ

"2021: Año de la Independencia"

Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., a 17 de Febrero de 2021

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
Presente

Sirva la presente, para informarle que después de haber revisado y discutido el documento escrito de la tesis de Maestría del alumno Jesús Guillermo Mendoza Álvarez, titulada: Estudio de la formación de la zeolita, empleada en la purificación de biogás, mediante técnicas electroquímicas.

Considero que cumple con los requisitos de una tesis de Maestría, por lo cual no tengo ningún inconveniente, para que el alumno continúe con los trámites correspondientes para fijar la fecha de examen de grado.

Agradezco la atención a la presente, no sin antes reiterarle que me encuentro a sus órdenes, para cualquier aclaración o comentario al respecto.

Atentamente,

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Investigador titular C
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica, S.C.

Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, CP. 76703, Pedro Escobedo, Qro, México.
Tel: +52 (442) 211 6000 www.cideteq.mx

México 2021 Año de la Independencia

R E S U M E N

El objetivo de este trabajo consistió en explorar las condiciones de monitoreo de la síntesis de la zeolita ZSM-5 mediante técnicas electroquímica para elucidar el mecanismo de formación de la zeolita mencionada. El trabajo se desarrolló en cuatro etapas: 1) síntesis de la zeolita ZSM-5; 2) la preparación de la superficie del electrodo de trabajo (Au policristalino); 3) la evaluación del comportamiento electroquímico de la fuente de silicio y el agente director, metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) y bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), respectivamente; 4) el monitoreo de los parámetros eléctricos de la síntesis. Las partículas de la zeolita obtenida tenían alrededor de 200nm y coincidía en la forma estructural. Se determinó la adecuada preparación del electrodo de trabajo mediante tratamientos mecánicos, ultrasónicos y electroquímicos. La fuente de silicio (Na2SiO3) no presentó ningún comportamiento electroquímico en el rango de polarización propuesto. Sin embargo el agente director de estructura (TPABr) sugiere una adsorción en potenciales negativos. La adsorción se observa en presencia de óxidos de oro sobre la superficie. Además, se diseñó un dispositivo para evaluar los parámetros eléctricos de la solución sin electrodos.

A B S T R A C T

The objective of this work consisted in exploring the conditions for monitoring the synthesis of the ZSM-5 zeolite by means of electrochemical techniques to elucidate the formation mechanism of the mentioned zeolite. The work was developed in four stages: 1) synthesis of the ZSM-5 zeolite; 2) preparation of the surface of the working electrode (polycrystalline Au); 3) evaluation of the electrochemical behavior of the silicon source and the directing agent, sodium metasilicate (Na_2SiO_3) and tetrapropylammonium bromide (TPABr), respectively; 4) monitoring the electrical parameters of the synthesis. The obtained zeolite particles were around 200 nm and matched the structural shape. The adequate preparation of the working electrode was determined by mechanical, ultrasonic and electrochemical treatments. The silicon source (Na_2SiO_3) did not show any electrochemical behavior in the proposed polarization range. However, the structure directing agent (TPABr) suggests an adsorption on negative potentials. Adsorption is observed in the presence of gold oxides on the surface. Moreover, a device was designed to evaluate the electrical parameters of the solution without electrodes.

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dr. Fabricio Espejel Ayala

Agradecimientos

- A mi madre, que ha sido la razón y motivación de seguir adelante.

- A mi familia, que siempre ha confiado en mí.

- A mi pareja, Yamelin, que me ha apoyado en todas mis metas.

- Al Dr. Fabricio Espejel Ayala, por el apoyo y confianza que me ha prestado.

- A Rubí, por tantas preguntas que le llegué a hacer y nunca me negó una respuesta.

- A los doctores que me brindaron apoyo en las dudas que tuve durante el proyecto.

- A mis amigos que me apoyaron no solo en cuestiones de mi proyecto: Arturo, Luis, Vero, Julieta, Andrés.

- Al Clúster Biocombustibles Gaseosos, por el financiamiento que permitió la realización del proyecto.

Índice

1,1, Las zeolitas……7
1.1.1. Estructura de las zeolitas……7
1.1.2. Clasificación y nomenclatura de las zeolitas……7
1.1.3. Aplicaciones de las zeolitas-……8
1.1.3.1. Agentes adsorbentes……8
1.1.3.2. Intercambio iónico……8
1.1.3.3. Catalizadores……9
1.1.3.4. Electroquímica y zeolitas……9
1.2. Zeolita ZSM-5 21
1.2.1. Metodología de síntesis..... 22
1.2.2. Agentes directores de estructura (ADE's) 25
1.3. Mecanismos de formación ……19
1.4. Mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5……20
1.4.1. Mecanismo propuesto para la zeolita ZSM 5……21
1.4.2. Silicalita-1, solución clara similar ZSM-5……24
1.4.3. Propiedades eléctricas y mecanismos de formación de zeolitas……26
1.4.4. La conductividad como parámetro de formación……27
1.4.5. Medidores de conductividad eléctrica sin electrodos……29
2. Justificación……30
3. Hipótesis..... 31
4. Objetivo. 31
4.1. Objetivo general. 31
4.2. Objetivos específicos..... 32
5. Metología……33

5.1. Materiales y reactivos..... 33

5.2. Desarrollo experimental..... 33

5.2.1. Síntesis silicalita-1……..33
5.2.2. Preparación del electrodo de trabajo (Au)……..34
5.2.3. Estudio del comportamiento electroquímico del bromuro de tetrapropilamonio……..…34
5.2.4. Estudio del comportamiento electroquímico del silicato de sodio……..35
5.2.5. Diseño del medidor de conductividad sin electrodos……35
6. Resultados..... 36

6.1. Síntesis de la silicalita-1……36
6.2. Limpieza del electrodo de trabajo (Au)……...37
6.3. Comportamiento electroquímico del silicato de sodio……..39
6.4. Comportamiento electroquímico del bromuro de tetrapropilamonio……..39
6.5. Mediciones de conductividad……...46
7. Conclusiones..... 48

8. Perspectivas……...49
9. Referencias bibliográficas 50

Índice de Figuras

Figura 1. Estrategias aplicadas para la modificación de electrodos (Walcarius, 1999)….11

Figura 2. Mecanismo propuesto de crecimiento cristalino y dirección de estructura de la ZSM-5…….……..23

Figura 3. Esquema de mecanismos de formación de la zeolita ZSM-5…….....25

Figura 4. Dispositivos medidores de conductividad sin electrodos…….28

Figura 5. Metodología de síntesis ZSM-5/silicalita-1…….34

Figura 6. Metodología de fabricación de dispositivo de conductividad……..35

Figura 7. Análisis elemental de la zeolita sintetizada……36

Figura 8. Micrografía x10,000 de la zeolita sintetizada…….37

Figura 9. Micrografía x35,000 de la zeolita sintetizada…….37

Figura 10. Voltamperograma cíclico para limpieza de electrodo en ácido sulfúrico 150 mV/s……..38

Figura 11. Voltamperograma cíclico concentraciones Na_2SiO_3 5 mM (verde), 15 mM (rojo), 25 mM (morado). NaOH 1M (azul). 50 mV/s ……39

Figura 12. Voltamperometría cíclica NaOH 1M. 5mV/s…….40

Figura 13. Voltamperometría cíclica en ausencia (---) y presencia (-) de TPABr en NaOH 1M. 50 mV/s……..……..41

Figura 14. Estudio del comportamiento electroquímico del agente director de estructura TPABr a diferentes velocidades de barrido ……...43

Figura 15. Comportamiento de intensidad vs velocidad de barrido ……..……44

Figura 16.Comportamiento electroquímico TPABr 30mM en NaOH 1M. 2 mV/s …….……..45

Figura 17. Comportamiento electroquímico en presencia (rojo) y ausencia (negro) de TPABr 60mM a 2mV/s……46

Índice de Tablas.

Tabla 1. Aplicaciones analíticas de las zeolitas en electroquímica (Walcarius, 1999)…….11

Tabla 2. Aplicaciones de zeolitas en electrocatálisis……14

Tabla 3. Metodologías de síntesis de la ZSM-5……..……17

Tabla 4. Reacciones de formación de nano-agregados y oligómeros (Van Tendenloo, 2005)……25

1. Antecedentes.

1.1. Las zeolitas.

En el año 1756 un mineralogista sueco, Axel Fredrik Cronstedt, observó que algunos minerales liberaban vapor al ser calentados. Estos minerales parecían hervir debido a la rápida pérdida de agua y los nombró 'zeolitas'. La palabra 'zeolita' que significa piedras en ebullición (o hirviendo) se forma a partir de dos palabras griegas ("zeo" = hervir y "lithos" = piedra). Las moléculas de agua que se pierden con el calentamiento forman cavidades (de dimensiones que van desde 0.3 nm a 1 nm) dentro de la estructura de estos minerales (Moshoeshoe et al, 2017).

1.1.1. Estructura de las zeolitas

Las zeolitas son una clase de tectosilicatos porosos caracterizados por estructuras periódicas compuestas por átomos de silicio y aluminio. Por lo tanto, las zeolitas se pueden definir como aluminosilicatos microporosos cristalinos (Auerbach et al., 2010).

Las zeolitas están compuestas de estructuras interconectadas por tetraedros que comprenden átomos de aluminio, silicio y oxígeno. Las estructuras cristalinas TO_4 (T=Si, Al) se construyen a partir de aluminatos AlO_4^{-5} y silicatos SiO_4^{-4} que se unen de tal manera que los cuatro oxígenos ubicados en las esquinas de cada tetraedro se comparten con cristales tetraédricos adyacentes (Jha y Singh, 2016). Los átomos T se convierten en el átomo central del tetraedro y forman enlaces T-O-T con ángulos que pueden variar de 125° a 180°.

El mejor criterio para definir una zeolita de otros minerales es por su densidad de estructura (número de átomos coordinados tetraédricamente por cada 1000 $Å^3$). Para tectosilicatos porosos el valor de densidad de estructura debe ser menor a 21 T átomos por cada 1000 $Å^3$. (Auerbach *et al*., 2010).

La fórmula estructural de la zeolita basada en su celda cristalina (suponiendo que

tanto el SiO_2 como el AlO_2 son variables) puede representarse por

$$M_a\ (AlO_2)_a(SiO_2)_{b\ w}H_2O$$

Donde *w* es el número de moléculas de agua por celda unitaria, *M* es un metal alcalinotérreo y, *a* y *b* son números totales de tetraedros de Al y Si, respectivamente (Jha y Singh, 2016).

1.1.2. Clasificación y nomenclatura.

La asociación internacional de zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) reconoce alrededor de 40 zeolitas naturales y más de 150 zeolitas sintéticas. Por simplicidad, la IZA utiliza un código de tres caracteres que representa el tipo de estructura de cada zeolita. Por ejemplo, la mordenita (una zeolita natural) está representada por el código 'MOR', el cual hace alusión al lugar de descubrimiento de este mineral.

Las zeolitas pueden clasificarse de acuerdo a su naturaleza y a su relación Si/Al.

1.1.2.1. Zeolitas naturales

La mayoría de las zeolitas naturales se forman como resultado de la actividad volcánica. La lava y las cenizas expulsadas de un volcán (generalmente) fluyen hacia el mar. Al llegar al mar, la lava, el agua y la sal del mar experimentan reacciones que, a lo largo de miles de años, han llevado a la producción de estos sólidos cristalinos conocidos como zeolitas Sin embargo, tales zeolitas están contaminadas por otras especies químicas (por ejemplo, Fe^{2+}, SO_4^{2-}) y, por lo tanto, pueden no ser adecuadas para varias aplicaciones comerciales importantes donde la uniformidad y la pureza son esenciales (Jha y Singh, 2016).

1.1.2.2. Zeolitas sintéticas

Con la finalidad de mejorar la pureza y estabilidad estructural de las zeolitas, en 1940, el químico Richard M. Barrer logró reproducir estos materiales en laboratorios de la corporación Union Carbide. Sus experimentos consistieron en simular una serie de condiciones (como temperatura y presión) que favoreciera la formación de estos minerales. Este método se conoció como síntesis hidrotermal (Byrappa y Yoshimura, 2013) y estableció un mayor control en el tamaño de poro y estructuras cristalinas dirigidas para aplicaciones específicas (Jha y Singh, 2016).

Las principales materias primas (o precursores) que se utilizan para la síntesis de zeolitas sintéticas pueden ser productos químicos puros ricos en sílice y alúmina (fuentes convencionales), minerales disponibles en la tierra o subproductos de industrias (fuentes no convencionales). El tipo de zeolitas formadas es una función de la temperatura, la presión, la concentración de las soluciones reactivas, el pH, el proceso de activación y el período de envejecimiento, así como los contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 de los precursores. (Moshoeshoe et al, 2017)

1.1.3. Aplicaciones

1.1.4. Agentes adsorbentes

Como se ha dicho antes, la deshidratación de las zeolitas da como resultado una estructura con cavidades. Estas cavidades pueden ser útiles para captura de contaminantes si cuenta con propiedades adsortivas específicas, o bien, para purificación de gases, siendo el material un "tamiz molecular". Los tamices moleculares solo permiten que las moléculas de un tamaño determinado (igual o menor que el tamaño de los poros) pasen a través de los canales de entrada, mientras que las moléculas más grandes que el tamaño de los poros quedan excluidas.

1.1.4.1. Intercambio iónico

Una zeolita de baja relación Si/Al (valores de 1 a 5, es decir, por cada tetraedro con un átomo central de Si, hay un tetraedro de Al) tiende a ser un buen agente de intercambio iónico. Es claro, con la incorporación de cationes aluminio (Al^{+3}) en las interconexiones de tetraedros se provoca una descompensación de carga y la estructura se vuelve parcialmente negativa (Jha y Singh, 2016). La carga desarrollada de este modo se equilibra con la presencia de cationes externos a la estructura (Auerbach et al., 2010). Los cationes pueden ser de carga simple y/o doble, como sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}). Este tipo de zeolitas con iones intercambiados dentro de su estructura confieren interacciones específicas que amplían la aplicabilidad de estos materiales (Jha y Singh, 2016).

1.1.4.2. Catalizadores

Siendo los catalizadores los que tienen la capacidad de proporcionar vías de reacción alternativas a través de diferentes estados de transición con energías de activación más bajas, la catálisis se convierte en una tecnología necesaria en todos los ámbitos industriales. Se estima que la catálisis contribuye a más del 35% del PIB mundial. La mayor parte de esta contribución proviene de la generación de combustibles de alta energía (es decir, gasolina, diesel, hidrógeno) que dependen fundamentalmente del uso de pequeñas cantidades de catalizadores en las refinerías de petróleo (NACS, 2019).

A diferencia de las zeolitas utilizadas para intercambio iónico, las zeolitas adecuadas para llevar a cabo procesos catalíticos son las que cuentan con alta relación Si/Al (valores mayores a 50) (Jha y Singh, 2016). La zeolita ZSM-5 (Mobil Oil Company, 1972) (Zeolite Socony Mobil- Five) es representativa en este campo. Su alto contenido de sílice (Si/Al= 100) favorece la formación de sitios ácidos dentro de sus poros y en su superficie, los cuales generan fuerzas intermoleculares que mejoran la selectividad de productos de interés en procesos de conversión en la industria petroquímica (Petushkov et al., 2011) (Grieken et al., 2000).

1.1.4.3. Electroquímica y zeolitas.

En 1988, los electrodos modificados con zeolitas (EMZ's) se popularizaron para ampliar el rango de aplicaciones como sensores analíticos, electroreducciones y electrooxidaciones catalíticas. (Shaw, B.R., 1988)

La naturaleza química y física de las zeolitas se considera interesante para la modificación emergente de electrodos. Las metodologías que se utilizan para modificar electrodos con zeolitas se encuentran en la Figura 1.

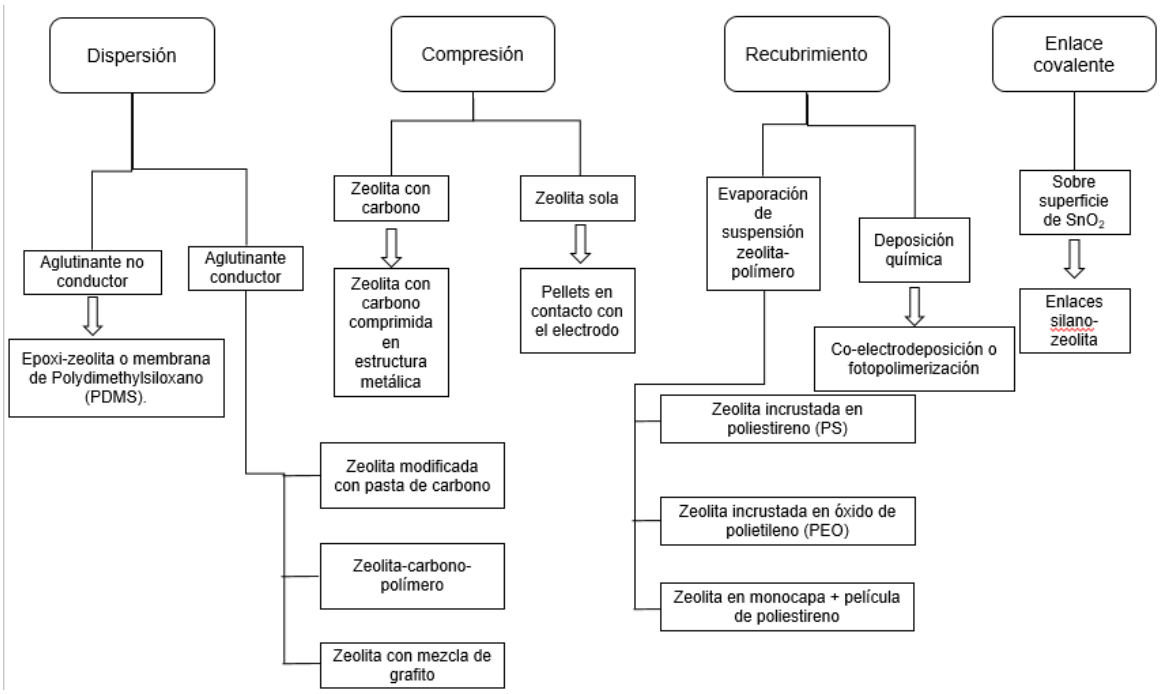


Figura 1. Estrategias aplicadas para la modificación de electrodos con zeolitas. (Walcarius *et al*., 1999)

La ventaja que se encuentra del uso de zeolitas como soporte en electrodos modificados se debe a la combinación de la capacidad de intercambio iónico con sus tamaños (y formas) únicos que permiten selectividad a nivel molecular. Es decir, la relación de zeolitas y la electroquímica se ha limitado al uso de las zeolitas como sensores para determinaciones analíticas (Véase Tabla 1). Es claro, la evidencia científica del uso de electroquímica en zeolitas es casi nula. Sin embargo, pensando en especies iónicas, y la bondad de las técnicas electroquímicas, se pueden diseñar experimentos que permitan caracterizar zeolitas a través de la electroquímica.

Tabla 1. Aplicaciones analíticas de las zeolitas en electroquímica (Walcarius *et al*., 1999).

Especie electroactiva	Zeolita utilizada	Tipo de modificación
Ag^+		
	Na-A	Acumulación

Al^{3+}		
	Na-A	Impregnación
Iones alcalinos	Na-, Cu-, Fe-A	Impregnación
	Na-, Cu-, Fe-X	
Iones alcalinos	Na-A, Na-X	Impregnación
	Na-Y	
Iones alcalinos	Ag-Y	Reducción
Iones alcalinos,	Ag-X, Ag-Y	Reducción
NH^{+}_{4}, TMA^{+},		
TEA^{+}, TPA^{+}		
NH^{+}_{4} iones		Reducción
	MV-Y	
Iones amonio	Cu-clinoptilolita	Reducción
Catecol	Varios desaluminados	Reducción
Cd^{2+}	Na-A	Impregnación
Cs^{+}	Na-mordenita, Na-A	Impregnación
Cu^{2+}	Na-A, Na-X, Na-Y	Acumulación
Cu^{2+}	K-A, Na-A, Ca-A, Na-X	Acumulación
Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}	K-A, Na-A, Ca-A, Na-X	Acumulación
$Cu(NH_3)^{2}_{4}{}^{+}$	MCM-41	Acumulación
Dopamina, epinefrina	Na-Y	Acumulación

Etanol gaseoso	Na-Y	Oxidación
Glucosa	Na-Y	Reducción
Glucosa	Y	Oxidación
Glucosa	Zeolite Beta	Oxidación
H_2O	Ag-A	Reducción
Hg^{2+}	Natural	Acumulación
$Hg(NH_3)^2{}_4{}^+$	MCM-41	Acumulación
Hidracina	Y	Oxidación
Metilviológeno	Na-Y	Acumulación
O_2 (disuelto)	Na-A, Na-Y	Acumulación
Fenol, p-cresol, 4-clorofenol	H-Y	Reducción
Fenol	Na-Y	Reducción

Tabla 2. Ejemplos de aplicaciones de zeolitas utilizadas en la electrocatálisis.

Aplicaciones de electrodos modificados con zeolita para electrocatálisis.

Aplicación	Característica	Modificación	Referencia
Oxidación de ácido ascórbico	Adsorción	Dopaje Cu^{2+}	Rohani, 2009
Oxidación catalítica del ácido úrico	Adsorción y catalíticas	Dopaje Cu-ZSM-5	Ardakani, 2006

Reducción de nitrito	Catalíticas	Dopaje Cu-ZSM-5	Guzmán Vargas 2013
Electrooxidación de metanol	Catalíticas	Ni^{2+} ZSM-5	Raoof, 2011
Electroreducción de Ph CH_2 Cl	Catalíticas	Ag-ZSM-5	Sui, G.-J., 2016

Las aplicaciones se basan en utilizar a la zeolita como soporte de especies electroactivas (huéspedes). La mayoría de propuestas experimentales (Tabla 2) se basan en atrapar especies con capacidad de intercambio iónico en las estructuras de silicatos, sin embargo, en algunas ocasiones las especies electroactivas forman parte de la estructura de la zeolita. En el caso más simple, las especies electroactivas pueden oxidarse sin ninguna alteración en la estructura zeolítica.

La reducción de una especie electroactiva inmovilizada en los huecos de un silicato microporoso junto con la entrada de cationes electrolíticos en el hospedador inorgánico. Otro caso estudiado de las zeolitas en electroquímica es la formación de clústers metálicos en la estructura. Por ejemplo una zeolita dopada con Ag+ o Cu^{2+} puede formar Ag^0 y Cu^0, respectivamente. Al final, para entender un poco más el funcionamiento de los electrodos modificados con zeolitas se denominaron mecanismos intrazeolíticos y extrazeolíticos. En el mecanismo intrazeolíticos, las especies electroactivas pueden reducirse dentro de la estructura. La reducción se puede dar por transporte iónico o por transporte electrónico. En el primer caso la reducción del huésped electroactivo ocurre para las especies en contacto con el electrodo base después de difundirse a través de la estructura de la zeolita. En el segundo, se produce la difusión de electrones de modo que el proceso de reducción se produce en diferentes posiciones de la zeolita (Domenéch-Carbó, A., 2015)

1.2. Zeolita ZSM-5

La ZSM-5 posee inusuales propiedades catalíticas y una alta estabilidad térmica

(Kokotailo et al., 1978). En general, debido a su hidrofobicidad, es de útil aplicación en separación de compuestos polares, como el agua y los alcoholes. Ha sido utilizada como catalizador para una amplia variedad de reacciones tales como la conversión de metanol a gasolina (MTG) (Olson et al., 1981), metanol a compuestos aromáticos (MTA), metanol a propileno (MTP) (Liu et al., 2014) metilación de tolueno, la desproporción del tolueno (Shiralkar et al., 1991), la isomerización de xileno, craqueo de parafinas y olefinas, alquilación Friedel-Craft (Xue et al., 2012).

La zeolita ZSM-5 contiene una densidad de cristal de 1.77 g/mL (Rollman et al., 1995) y su estructura es ortorrómbica tipo MFI, Mordenite Framework Inverted (Xu et al., 2007).

1.2.1. Metodología de **síntesis**.

Una gran variedad de procedimientos de síntesis ha sido reportada en la literatura de patentes (Deuoane *et al*., 1981). Sin embargo, la ZSM-5, es comúnmente preparada por síntesis hidrotermal con una mezcla de hidrogel en condiciones de presión autógena y temperatura alrededor de los 100°C a un tiempo determinado. La mezcla de hidrogel debe contar con un agente mineralizante (Liu et al., 2014), una fuente de silicio, y en la mayoría de los casos, una plantilla orgánica como agente director de estructura (Grieken et al., 2000) (Dey et al., 2013). En la Tabla 3, se encuentran algunas de las metodologías que se han utilizado para sintetizar la zeolita ZSM-5.

La temperatura de síntesis tiene una variación relativamente baja comparada con el tiempo de síntesis. Esto se debe a cuestiones termodinámicas y cinéticas. Es decir, la temperatura de síntesis aporta la energía requerida para llevar a cabo la reacción. En cambio, se observa que el tiempo en el que la estructura final de la ZSM-5 se forma es influenciado por el agente director de estructura (ADE) utilizado.

El precursor de silica más utilizado en la síntesis de la zeolita ZSM-5 es el ortosilicato de tetraetilo (formalmente tetraetoxisilano), y abreviado como TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$). Se descubrió sinergia en la formación de partículas de silica en

presencia de ADE's (Schoeman, 1996). Además, cuando el TEOS es usado, la nucleación y el crecimiento cristalino, ocurre más rápido que cuando se utiliza otro tipo de fuentes de silicio.

Tabla 3. Metodologías de síntesis ZSM-5

Tipo de síntesis y temperatura	Síntesis hidrotermal a 150°C	Síntesis hidrotermal a 120°C	Síntesis hidrotermal a 110°C	Síntesis de vapor a 200°C	Síntesis hidrotermal a (150,180,200)°C	Síntesis hidrotermal a 140°C	Síntesis hidrotermal a 150°C	Síntesis por agitación a 190°C
Tiempo de envejecimiento	6 días	50 horas	60 días	7 días	12 horas	24 horas	48 horas	8 horas
Fuente de Silicio y Aluminio	TEOS, $NaAlO_2$	TEOS, Al_2SO_4	TEOS, Al_2SO_4		TEOS, Al_2SO_4	TEOS, $NaAlO_2$	RHA, $NaAlO_2$	Silice coloide, $NaAlO_2$
Agente director de estructura (ADE)	TPAOH	TPABr	TMACl	Mezcla de EDA, TEA, H_2O	TEPABr	TPAOH	TPABr	
Referencia	Patente (1972)	Derovane et al., 1981	Burkett et al., 1994	Xu et al., 1990	Kulkarni et al., 1982	Petushkov et al., 2011	Panpa et al., 2009	Kim 2004

1.2.2. Agentes directores de estructura (ADE's)

Convencionalmente, se utilizan sales cuaternarias de amonio (tetraalquilamonios). Los ADE's más utilizados en la síntesis de la zeolita ZSM-5 son el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) (Mobil Oil Company, 1972; Burkett 1994; Burkett 1995; Grieken, 2000) y el bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) (Kulkarni, 1982; Shiralknar, 1991; Rollman, 1995; Petushkov, 2011) que promueven la presencia de especies TPA^+. También se ha utilizado trietilamina (TEA), etilendiamina (EDA) y trietilen-n-propilamonio (TEPA) (Xu et al, 1990). Sin embargo, existe un efecto en el tiempo de síntesis, además de la relación Si/Al del material ZSM-5 obtenido (Kulkarni et al., 1982).

1.2.2.1. Comportamiento del agente director de estructura en la síntesis de la zeolita ZSM-5.

Se sabe que el mecanismo de formación de esta zeolita involucra procesos complejos de autoensamblaje, en los cuales existen numerosos pasos de condensación y equilibrios simultáneos e interdependientes (Burkett et al., 1995). La influencia del agente director de estructura, hasta el momento, no es claro. Lo evidente, es que estas plantillas estabilizan unidades de construcción de las estructuras de las zeolitas.

Un estudio de resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés) revela que al calentar el gel de síntesis, se establece un contacto cercano entre los protones de tetrapropilamonio (TPA) y los átomos de silicio de la fase inorgánica, es decir, en el orden de las interacciones de van der Waals (Chang y Bell, 1991). Se propuso que el silicato está estrechamente asociado con las moléculas de TPA. Las moléculas de TPA están ubicadas en las intersecciones del canal con las cadenas de propilo que se extienden en los canales lineales y sinusoidales formando así especies compuestas inorgánicas y orgánicas. Estas interacciones pueden ser la clave para entender por qué en algunas síntesis de zeolitas existe una fuerte correlación entre la geometría de la molécula orgánica y la arquitectura de poro de la zeolita (Burkett et al., 1995).

1.3. Mecanismos de formación.

Al investigar las transformaciones muy tempranas que ocurren en varias síntesis de zeolitas se han revelado que los ensamblajes coloidales pueden formarse justo antes de la creación de los núcleos cristalinos y pueden ser precursores de la nucleación.

La aglomeración de cristales, no parece ser un mecanismo de crecimiento predominante, ni es una característica esencial de estos sistemas. La asimilación de material de la fase de solución implica "unidades de construcción secundarias", es decir, oligómeros de aluminosilicato que se sabe que existen en la solución. Sin embargo, se ha argumentado de manera convincente que tales unidades, aunque existen en el medio, probablemente tienen poco que ver con el crecimiento real de los cristales de zeolita, aparte de proporcionar un depósito de material. Es más probable que las unidades de crecimiento sean monómeros, dímeros u otras pequeñas unidades de aluminosilicato que también se sabe que persisten en estos entornos básicos.

Se acuerda convencionalmente que la cristalización proceda a través de dos pasos principales: un proceso de mecanismos de nucleaciones primarias y otros mecanismos conocidos como nucleaciones secundarias.

1.3.1. Mecanismos de nucleación primaria

Los mecanismos de nucleación primarios ocurren en ausencia de la fase cristalina deseada, es decir, son mecanismos impulsados por solución. En el caso de la nucleación homogénea, el mecanismo es puramente impulsado por la solución, mientras que la nucleación heterogénea se basa en la presencia de una superficie que reduzca la barrera energética para la formación de la fase cristalina (como el caso de las membranas).

1.3.2. Mecanismos de nucleación secundaria

Los mecanismos de nucleación secundarios requieren que esté presente la fase cristalina deseada para catalizar la etapa de nucleación primaria. Estos mecanismos de nucleación son: Mejoramiento inicial, micro atrición y nucleación inducida por corte de fluido (Thompson, 2015).

1.4. Mecanismo de formación de la ZSM-5 y Silicalita-1.

Algunas consideraciones importantes a lo largo del estudio de los mecanismos de formación es la relación que se ha dado a algunas propiedades y al aumento de cristalinidad del material, e.g., el pH se observó que aumentaba conforme el porcentaje de material cristalino de la síntesis. Medir el pH suponía una interesante variable a medir porque no requiere procesos posteriores de síntesis (secar, lavar). Sin embargo, el pH en etapas tempranas no tiene mucha relevancia (Thompson, 1998).

1.4.1. Mecanismos propuestos de la ZSM-5

La ZSM-5 se sintetizó en el año 1978. Años posteriores todos los estudios fueron dirigidos a las

posibles aplicaciones de esta zeolita.

En 1990, Colin Cundy, descubrió por medio de difracción de rayos-X (DRX) que la velocidad del crecimiento de los cristales tiene un comportamiento lineal. Además, identificó que existe más de un proceso de nucleación. Un año después, se complementa el análisis de DRX con un estudio de resonancia magnética nuclear de silicio (^{29}Si RMN). Con esta técnica se reconoció la importancia de la interacción entre el agua y la plantilla orgánica al observar la formación de 'jaulas' similares a la estructura final de la zeolita ZSM-5.

Por primera vez, en 1994, fue posible monitorear 'in situ' el mecanismo de formación a través de técnicas de dispersión de luz tales como dispersión estática de luz y dispersión dinámica de luz. Numerosas variables estudiadas resultaron en un análisis general que solo proponía el uso de estas técnicas sin llegar a una conclusión específica sobre el mecanismo de formación (Thompson, *et al*. 1994). Siguiendo estudios de dispersión dinámica de luz (DDL), se identificó que el tamaño promedio de partículas coloidales en etapas tempranas de la formación del material es de 100 nm.

En 1991, Chang y Bell supone que el agente director de estructura solo sirve para llenar espacios (pore filling, como $AlPO_4$ o mordenita). Sin embargo en este, hay una relación entre la geometría de la molécula orgánica y la arquitectura del poro de la zeolita. Cuando se usa TPA, los moléculas de TPA se localizan en el canal de intersección extendiendo sus cadenas por canales lineales y sinoidales. Las moléculas quedan atrapadas en sitios estrechos y solo se pueden eliminar por calcinación. No pueden difundir dentro o fuera de la estructura. Se entiende que las moléculas de TPA se incorporan dentro de la estructura de silicato durante el proceso de crecimiento cristal.

En el estudio 1H-29Si CP MAS NMR se reporta el acercamiento entre los protones de TPA y átomos de Silicio aún más en estructuras cristalinas zeolíticas grandes. La técnica CP permite ver interacciones moleculares interesantes para el estudio del mecanismo de formación. Especies de compositos inorgánico-orgánicos son la clave en la nucleación, cristalización y crecimiento de cristales en el proceso de autoensamblaje de la ZSM-5.

Por otro lado, en un espectro de IR (400-700cm-1), la formación de la zeolita ZSM-5 fue caracterizada en dos bandas. Entre 550-560cm-1 se observa una señal que posiblemente indique un estiramiento de una estructura de doble anillo de silicatos.

Por diferencias de peso, en TGA, se encontró que la ZSM-5 no puede contener más de 4

moléculas de TPA por 96 unidades de SiO_2.

El espectro CP cuando llega a la fase cristalina de formación de ZSM-5 identifica que los protones de TPA y las especies que contienen Si están cercanas (3.3 °A), distancia característica de fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, se comprueba que sin el calentamiento de la solución estas interacciones no se generan.

A través de la técnica de trimetilsilación se encontró una fórmula química en la cual la relación de TPA respecto a especies de silicio es de 1:76.

La transferencia de polarización entre los protones orgánicos y las especies silicio se da hasta que empieza a calentarse la muestra.

El análisis del espectro 29Si MAS NMR proporciona información del cambio proporcional entre Q_3 y Q_4. Esto deduce una reorganización de especies que contienen silicio. El aumento de especies Q_4 respecto a Q_3 genera una mayor estabilidad de los enlaces entre TPA-Si. Esto quiere decir que es necesario que las especies de Si se encuentren en Q_4 para favorecer la formación de la estructura.

1. Las moléculas de TPA en etapa temprana solo interactúan con la superficie de silica condensada pero no hay fuerzas intermoleculares
2. Al calentar la solución de síntesis, la silica se despolimeriza y se reorganiza en oligómeros de silicatos (hidrofóbicos). Estos últimos pueden formar enlaces van der Waals con las moléculas de TPA.
3. Cuando los compositos orgánicos-inórganicos crecen comienza la nucleación de manera simultánea la cristalización y la nucleación. Los cristales suelen ser pequeños. El tiempo de síntesis determina el tamaño del cristal.

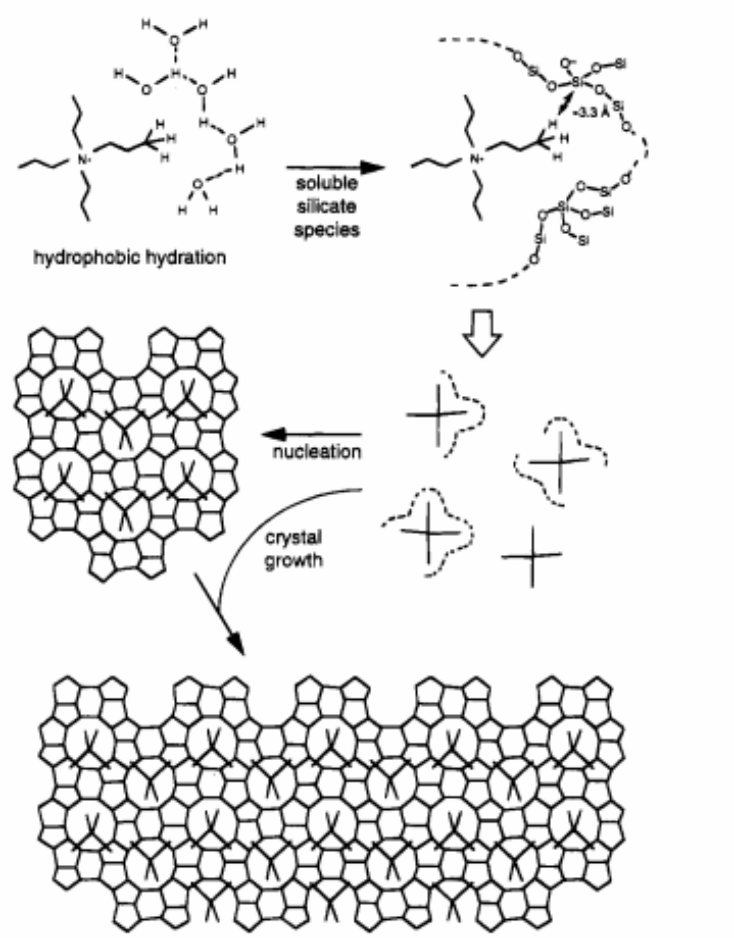


Figura 2. Mecanismo propuesto de crecimiento cristalino y dirección de estructura de la ZSM-5.

El primer mecanismo propuesto de formación utilizando una solución homogénea data del año 1997. La investigación dirigida por Watson concluye, a través de la técnica SAXS, y también por NMR, que la formación de la ZSM-5 se realiza en tres etapas principales: 1) periodo inicial de nucleación y formación de la estructura MFI, 2) un periodo de fusión coaxial entre estos núcleos para formar cristales y por último, 3) un crecimiento rápido de los cristales. Se descubre que los primeros núcleos se forman desde el envejecimiento de la solución. Es decir, antes del calentamiento.

Los cationes orgánicos se asocian a la formación de un tipo de jaula o caparazón que impide al anión central hidrolizarse (Kinrade *et al.*, 1998). Además, de todos los cationes orgánicos tetraalquilamonio, se encuentra que el tetrametalamonio (TMA^+) favorece la estabilidad de las jaulas formadas.

1.4.2. Silicalita-1, solución 'clara' similar a la ZSM-5.

Para entender el mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5, se desarrollaron estudios en soluciones claras de Silicalita-1 (posee la misma estructura).

En 2007, un estudio de dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS, por sus siglas en inglés) en conjunto con la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) monitoreó el tamaño de la partícula durante la síntesis del material e identificó agregados oligoméricos de silicio y, después de una etapa crítica de nucleación (nombrada así por Fedeyko y colaboradores en 2004), partículas de silicio (Aerts et al., 2007). Se propone un mecanismo de formación que involucra seis reacciones, entre ellas, hidrólisis, oligomerizaciones y, condensaciones (Véase Figura 3 y Tabla 4) (Van Tendeloo, et al. 2015).

Tabla 4. Reacciones de formación de nano-agregados y oligómeros.

Reacción
Dímeros
$2H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_2O(OH)_6 + H_2O$
$2H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_2O_2(OH)_5^- + H_2O + H^+$
$2H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_2O_3(OH)_4^{2-} + H_2O + 2H^+$
Trímeros
$3H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_3O_6(OH)_3^{3-} + 3H_2O + 3H^+$
$3H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_3O_5(OH)_3^{5-} + 2H_2O + 3H^+$
Tetrámeros

$$4H_4SiO_4 \leftrightarrow Si_4O_8(OH)_4^{4-} + 4H_2O + 4H^+$$

Octámeros

$$2Si_4O_8(OH)_4^{-4} + 7H^+ \leftrightarrow Si_8O_{13}(OH)_7^- + 4H_2O$$

Pares iónicos

$$Si_8O_{13}(OH)_7^- + TEA^+ \leftrightarrow TEASi_8O_{13}(OH)_7$$

Nano-agregados

$$4TEASi_8O_{13}(OH)_7 \leftrightarrow TEA_4Si_{32}O_{55}(OH)_{22} + 3H_2O$$

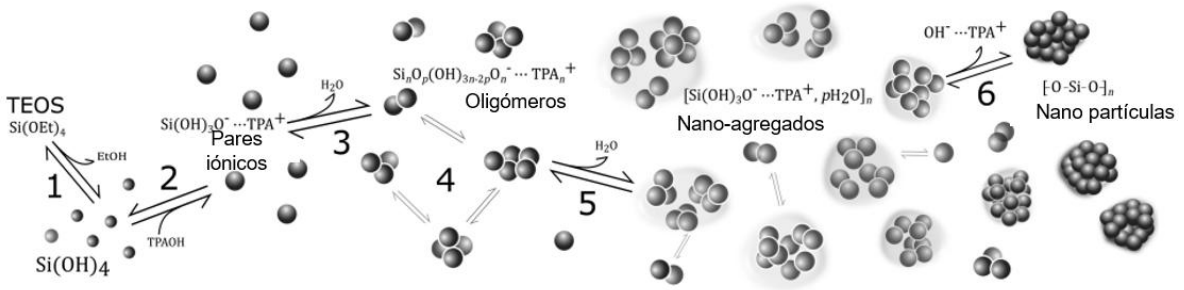


Figura 3. Esquema de mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5 propuesto por Van Tendeloo en 2015.

1.4.3. Propiedades eléctricas y mecanismos de formación de zeolitas.

En 2005 se propuso el monitoreo del potencial en una celda electroquímica compuesta de un electrolito soporte y dos electrodos de distinto metal conectados a un mismo voltímetro. La finalidad de relacionar el potencial de celda con las etapas de formación del material resultó interesante, más aún porque al variar las condiciones de síntesis arrojaba datos distintos. En 2014, estos mismos autores diseñaron una experimentación donde, además de utilizar diferentes composiciones de gel en la que –todas- favorecían la formación de las zeolitas A y X, variaban la temperatura de síntesis. Los resultados fueron interesantes en el sentido cualitativo, es decir, se encontraron varias irregularidades tanto en aumentos y disminuciones del potencial de celda. Es claro, los cambios en la diferencia de potencial se atribuyen a una modificación estructural ya sea en el líquido o en el gel precursor de la zeolita (Elkenave y Tatlier, 2014). Y sí, es posible interpretar estas variaciones a etapas críticas de síntesis. Sin embargo, este estudio tiene detalles que se omitieron. Por ejemplo, la utilización de dos electrodos distintos,

funcionando como cátodo y ánodo, genera incertidumbre al asegurar que los datos representan un cambio en el potencial de la solución de síntesis. Los medios son altamente alcalinos, lo cual es un dato interesante a tomar en cuenta. Es posible que los electrodos presenten un cambio de potencial debido a una semireacción de oxidación o reducción.

En 2016, por primera vez, se utiliza la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) para la obtención de información de la formación de materiales. En el estudio se descubrió que el comportamiento de la resistencia de la solución y la relación Si/OH aumentaban linealmente conforme se formaba la zeolita beta. Esto quiere decir, que la conductividad eléctrica va disminuyendo cuando las estructuras empiezan a formarse.

Utilizando teflón para resistir altas temperaturas, dos electrodos de acero inoxidable y bajo el principio de inductancia, Brabants y colaboradores, crean una celda específica para analizar la formación de la zeolita ZSM-5 con precursores de solución clara (Silicalita-1) (Brabants et al., 2018). Comprobaron por medio de impedancia el cambio en el grosor de la doble capa con el incremento de concentraciones de silicio. Los resultados complementaron estudios previos con otras técnicas analíticas como SAXS, DLS y mediciones de pH.

Actualmente, la electroquímica no ha ofrecido un aporte para eludir el mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5. Sin embargo, estos estudios ofrecen una alternativa novedosa para el estudio de mecanismos de formación de materiales a través de técnicas electroquímicas, las cuales son simples, no invasivas, y con oportunidad de realizarlas *in situ* (Brabants et al., 2016).

1.4.4. La conductividad como parámetro de formación.

La resistividad eléctrica es uno de los principales indicadores de cambios en la naturaleza de enlaces químicos. En general, un cambio en la naturaleza de enlaces químicos se debe a un cambio en la densidad de carga, mientras que cambios estructurales alteran la mobilidad electrónica.

Existen varios métodos para medir la resistencia eléctrica. Los valores que afectan esta variable es la resistencia del contacto y forma de la muestra, es decir, si es polvo, pequeños cristales o películas finas.

La conductividad se ha definido como la habilidad de un material para resistir un flujo de electrones. Es sencillo conocer la resistencia de un material, sin embargo, la resistencia total de un material se ve afectado tanto por la forma como por el tamaño. Es por eso que el desarrollo matemático para obtener la conductividad de un material se basa en hacer uso de la ley de

Ohm y obtener la resistividad (inverso de la conductividad). La resistividad, al ser una propiedad intrínseca, se calcula por unidad de área, de esta manera cualquier cambio en el tamaño y/o forma de la muestra no alterará los valores.

1.4.4.1. Técnicas de medición de resistividad

Para calcular la resistividad de los materiales existen métodos inductivos y métodos de contacto con electrodos.

1.4.4.1.1. Métodos de contacto

Son los más comunes. Están basados en conexiones que pueden medir la diferencia de potencial en. Se considera la corriente, el área del material y la longitud por donde se transporta esta carga.

Los métodos de contacto con electrodos tienen desventajas cuando se trata de medir soluciones con altas concentraciones de iones. Si bien, es posible fabricar electrodos que sean inertes ante medios específicos, existe la probabilidad de interacciones del medio con la sonda. Esto supone la principal desventaja del uso de electrodos.

1.4.4.1.2. Métodos inductivos

El método inductivo para medir conductividad surge de la necesidad de medir fluidos con concentraciones altas de iones, e.g. agua de mar, soluciones alcalinas y ácidas y para fabricar sensores que detectan metales pesados.

El principio básico para realizar mediciones de conductividad se fundamenta en el uso de celdas con dos toroides. Un devanado primario al cual es inducido voltaje como variable independiente favorece la formación de un campo magnético. Este campo magnético induce corriente a un devanado secundario. La respuesta indicada por el segundo devanado se registra y se calcula la conductividad del medio que atraviesa el campo magnético.

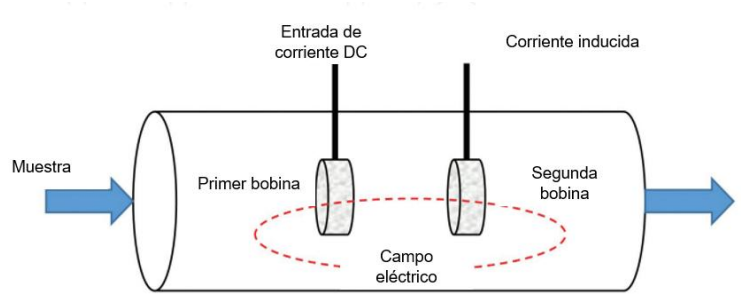


Figura 4. Esquema de dispositivos medidores de conductividad sin electrodos.

1.4.5. Diseño de medidores de conductividad eléctrica sin electrodos.

Las técnicas in situ, como SAXS, DLS y XRD han aportado información importante en el desarrollo de los mecanismos de formación de las zeolitas.

Con el monitoreo de la conductividad eléctrica es posible identificar etapas de formación de materiales como la ZSM-5. Es claro, la mezcla del gel formador de zeolita, además de tener una estequiometría compleja no genera una solución homogénea y, se sabe que existen contribuciones de partículas en la conductividad eléctrica en sistemas coloidales (Novotny, 1986).

Las mediciones de conductividad ex situ, y la capacitancia in situ señalan el inicio de la cristalización de la zeolita. Sin embargo, medir la conductividad no resulta trivial. Fenómenos de transporte de masa, como corrosión y adsorción sobre la superficie de electrodos convencionales, han evidenciado la dificultad de interpretar los resultados que se obtenían del monitoreo ‘in situ’ de la conductividad eléctrica (Cao y Shah, 2007). Por otro lado, la funcionalidad de los instrumentos se ve comprometida en ambientes de temperaturas elevadas, mayores a 200°C (Krishnamurthy, 1989).

Es por esto que en 1979, Thomas A. O. Gross, crea una sonda para determinar la conductividad eléctrica de fluidos sin la necesidad de la utilización de electrodos convencionales. El invento consta de un par de núcleos ferromagnéticos con geometría toroide cubierta por un material aislante para bloquear procesos electroquímicos (Novotny, 1986). Con la relación entre la distancia entre los toroides y obteniendo la permitividad eléctrica del medio es posible conocer su conductividad (Gross, 1979). Así mismo, en 1989, se utilizó una sonda de capacitancia ‘in situ’ para controlar los cambios en la conductividad eléctrica específica de la mezcla de síntesis

de la zeolita ZSM-5(Krishnamurthy, 1989).

2. Justificación.

La comprensión de los mecanismos de síntesis de zeolitas sigue siendo hoy en día un tema interesante desde el punto de vista científico. Comprender la formación de las zeolitas desde las primeras etapas de nucleación y crecimiento de los núcleos es crucial para optimizar las propiedades catalíticas y de tamizado molecular de estos materiales.

Debido a la importancia de la zeolita ZSM-5 en aplicaciones catalíticas surge la necesidad de conocer claramente cómo es formada. Por lo tanto, el uso complementario de técnicas electroquímicas fortalece los mecanismos de formación propuestos y sustentados en otras técnicas de caracterización de materiales.

La observación del progreso en la resistividad de la solución evaluada por la técnica de EIS puede ayudar a determinar distintas etapas de nucleación durante la síntesis, esperando una respuesta electroquímica casi nula cuando se haya formado la zeolita. Además, la técnica de voltamperometría cíclica podría utilizarse como técnica analítica para cuantificar las especies involucradas en la formación de la zeolita ZSM-5.

3. Hipótesis.

El monitoreo de la resistencia eléctrica durante la síntesis de la zeolita ZSM-5 permitirá identificar las distintas etapas de la formación de este material.

4. Objetivo.

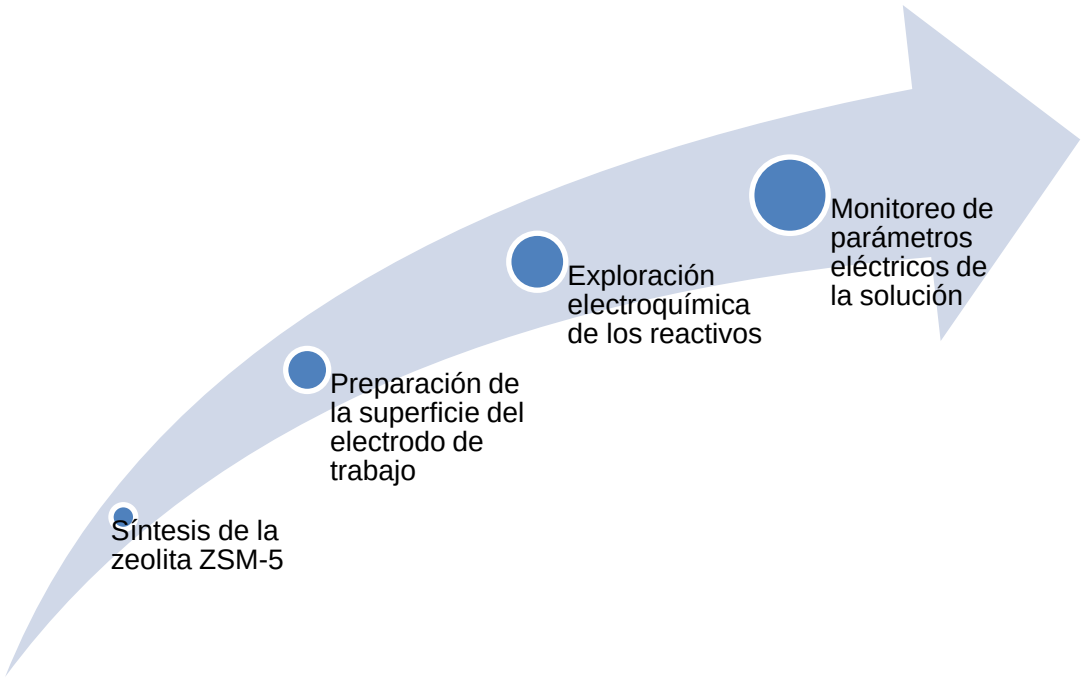
4.1. Objetivo general.

Determinar, mediante técnicas electroquímicas, el mecanismo de formación de la zeolita ZSM-5 utilizando distintos ADE's para proponer el mejor de estos en la rápida formación de la zeolita mencionada.

4.2. Objetivos específicos.

1. Sintetizar la zeolita ZSM-5 como una solución clara.
2. Proponer la metodología de limpieza y tratamiento de la superficie del electrodo de oro.
3. Evaluar el comportamiento electroquímico del agente director de estructura (TPABr) durante la síntesis hidrotermal de la zeolita ZSM-5 a partir de datos voltamperométricos para identificar la etapa crítica de la formación de estructura.
4. Monitorear la evolución resistiva de la solución para identificar las distintas etapas de nucleación utilizando parámetros eléctricos.

5. Metodología



5.1. Materiales y reactivos

A continuación, se enlistan los materiales y reactivos utilizados en cada una de las etapas de la experimentación.

Estudio electroquímico del comportamiento de ADE's por voltamperometría cíclica

- Silicato de sodio (Na_2SiO_3) 98% (Sigma Aldrich)
- Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) 98% (Sigma Aldrich)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma Aldrich)

5.2. Desarrollo experimental.

Los experimentos electroquímicos, voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), se realizaron utilizando un potenciostato BioLogic VSP. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, un electrodo contador

de alambre de platino (Pt), un electrodo de referencia de $Ag/AgCl_{sat}$ y un electrodo policristalino de oro (Au) como electrodo de trabajo.

5.2.1. Síntesis de la Silicalita-1.

La síntesis se realizó en una solución de NaOH de concentración 1M. La relación estequiométrica de Na_2SiO_3 respecto al agente director de estructura TPABr, fue de 5:1 (Aerts *et al.,* 2007; Haouas *et al*., 2009) Se diluyó el silicato de sodio en la solución básica por 30 minutos. El reactivo TPABr fue mezclado poco a poco. La solución de síntesis se colocó en un tubo de teflón (30ml). En un reactor de acero inoxidable se mantuvieron las condiciones de 170°C durante 24 horas. Después de cinco filtrados para limpiar la muestra, se calcinó por 4 horas a 550°C con la finalidad de eliminar la materia orgánica de la estructura MFI (Véase Fig. 5).

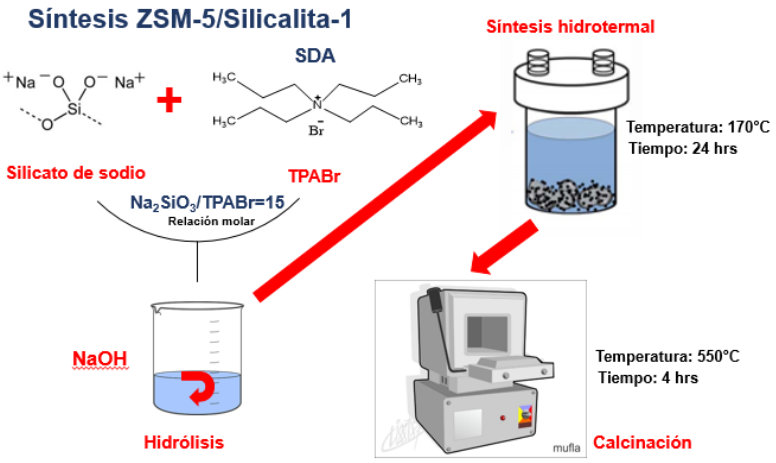


Figura 5. Metodología de síntesis de silicalita-1

5.2.2. Preparación del electrodo de trabajo.

El electrodo policristalino de oro se sometió a un proceso de tres limpiezas: electroquímica, mecánica y ultrasónica.

5.2.2.1. Limpieza electroquímica

Se realizó un voltamperograma de 150 ciclos en una solución 3% volumen de H_2SO_4. La ventana de potencial y la velocidad de barrido utilizada fueron de 1.6 a 0 V en sentido anódico y 150mv/s, respectivamente.

5.2.2.2. Limpieza mecánica

El electrodo de trabajo se pulió a espejo en un paño para pulir con alúmina de 1 micra. Posterior al enjuague, se terminó de pulir mecánicamente en alúmina de 0.3 micras.

5.2.2.3. Limpieza ultrasónica

La superficie del electrodo de oro, en contacto con una solución de acetona 99.5% se sometió a sonicación durante 15 minutos a temperatura ambiente.

5.2.3. Estudio del comportamiento electroquímico del agente director de estructura: bromuro de tetrapropilamonio.

El agente director de estructura a estudiar fue la sal cuaternaria de amonio: bromuro de tetrapropilamonio (TPABr). Las velocidades de barrido utilizadas comprenden de 2 mVs^{-1} a 500 mVs^{-1} utilizando una solución de TPABr 0.375M soportada en el electrolito NaOH de concentración 1M.

5.2.4. Estudio del comportamiento electroquímico del metasilicato de sodio (Na_2SO_3).

Se varió la concentración de 5 a 25 mM para evaluar su comportamiento electroquímico. Además, se controló el pH, comparándose pH 8, pH 11 y pH13. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron en una ventana de potencional de 1.1 a -1V. La velocidad de barrido aplicada fue de 50mv/s.

5.2.5. Diseño de prototipo para medir constante dieléctrica.

Se diseñó un prototipo de medición de conductividad eléctrica sin electrodos (Gross, 1974). El equipo se desarrolló pensando en tres elementos principales: un generador de corriente directa, dos embobinados (primario y secundario), y un dispositivo de utilización para medir las respuesta eléctrica de salida.

La fuente de poder regulada de 12v-5a se conectó a un circuito oscilador NE555, y este, a la primer bobina. La salida de la segunda bobina se conectó a un Arduino UNO R3 Atmega328 v.2020. En el Arduino se colocó el componente INA219 para medir voltaje y conductividad eléctrica. Utilizando la aplicación de Arduino para Windows v.1.8.13, se programó el código necesario para obtener valores de estos parámetros eléctricos (Véase Figura 6).

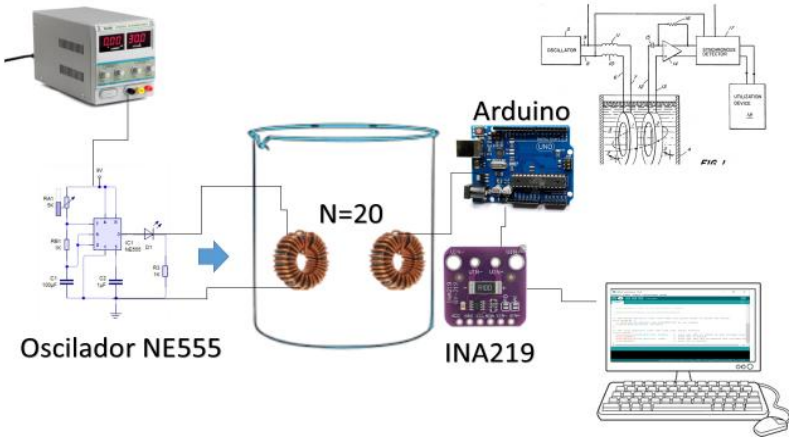
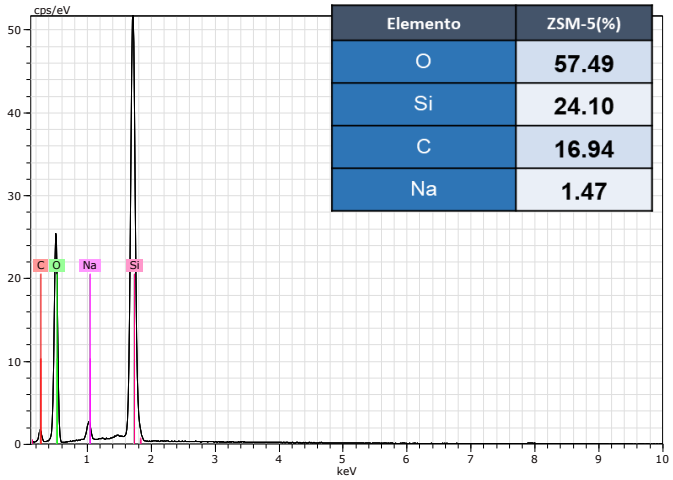


Figura 6. Metodología de fabricación de dispositivo medidor de conductividad eléctrica sin electrodos.

6. Resultados.

Se presentan los resultados de la síntesis de la zeolita, la preparación del electrodo, los comportamientos electroquímicos de los reactivos y el diseño del dispositivo medidor de conductividad.

6.1. Síntesis de la zeolita ZSM-5.



Elemento	ZSM-5(%)
O	57.49
Si	24.10
C	16.94
Na	1.47

Figura 7. Análisis elemental EDS de la zeolita ZSM-5 sintetizada.

Se observa en el EDS (Fig.1) que los principales compuestos de los que se compone la muestra son el silicio y el oxígeno. Podemos entender la aparición de carbono debido al portamuestra. La baja presencia de sodio es atribuible al medio en el cual se realiza la síntesis (NaOH, 1M). Sin embargo, esto nos dice que tras cinco filtrados aún quedan trazas del medio básico.

La Figura 8 nos muestra el resultado de una microscopía de barrido. Es común ver la formación de zeolita ZSM-5 en forma de elipses. El tamaño de las partículas sintetizadas se encuentra entre 200 y 400nm (Figura 9). Es importante resaltar que la forma, así como el tamaño de las partículas obtenidas, coinciden con la literatura consultada (Ling, Chen, y Hou, *et al.*, 2018).

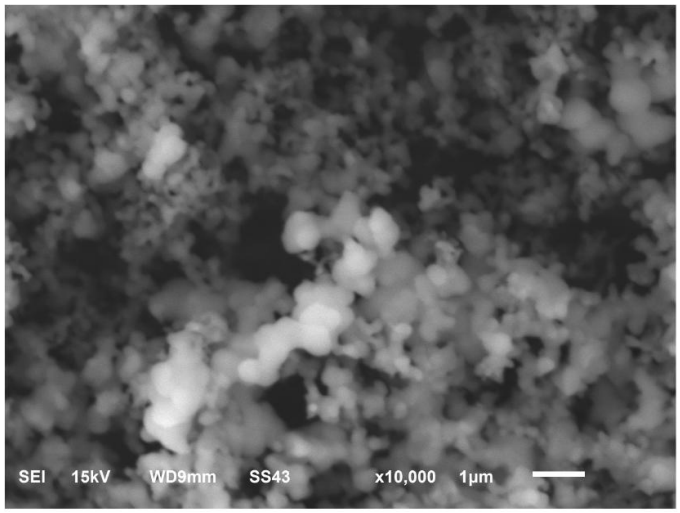


Figura 8. Micrografía x10,000 de la zeolita sintetizada.

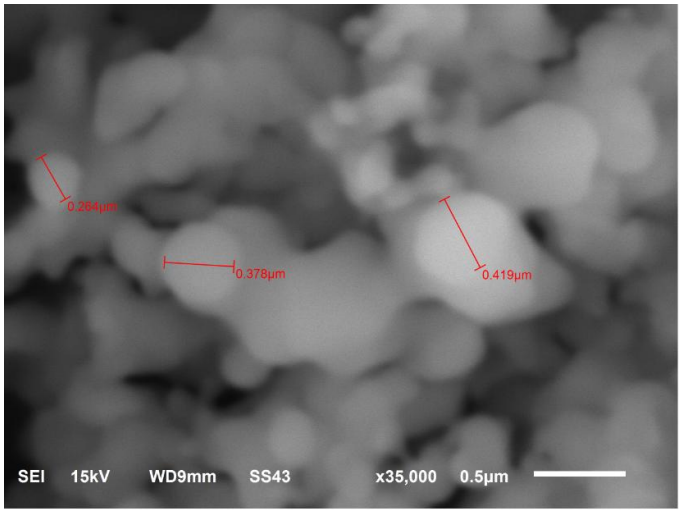


Figura 9. Micrografía x35,000 de la zeolita sintetizada.

6.2. Preparación del electrodo

6.2.1. Tratamiento mecánico.

El procedimiento de limpieza mecánica consiste en pulir manualmente los electrodos de oro hasta obtener un acabado espejo empleando una suspensión de alúmina, de un tamaño de partícula de 0.5 y 0.3 mm, y paño de pulido. El pulido se realiza durante aproximadamente un minuto, o bien, un conteo estandarizado de veintiocho movimientos en forma de ochos.

6.2.2. Tratamiento ultrasónico

Se limpiaron ultrasónicamente en acetona durante 5 minutos para eliminar las partículas de alúmina residuales que podrían quedar en la superficie.

6.2.3. Tratamiento electroquímico

Un barrido cíclico en ácido sulfúrico 50 mM (Fig.10), o bien, una solución diluida al 3% en volumen logra una estabilidad en la voltamperometría cíclica desde el ciclo 12 (Fischer, 2009). No obstante, es importante realizar un mayor número de ciclos para asegurar la efectividad de la limpieza del electrodo después del contacto con especies con la capacidad de modificar esta superficie. En la Figura 10 se observa el voltamperograma típico de la activación donde se definen las regiones características de una superficie limpia. Durante el barrido anódico se observa un pico que corresponde a la formación de la monocapa de óxidos (Au_2O_3) que se presenta a potenciales superiores de 1.0 V vs Ag/AgCl. En sentido catódico, el pico próximo a 0.8V, corresponde a la reducción de la monocapa previamente formada. Con el avance de los ciclos, los picos crecen como consecuencia del aumento en el número de sitios activos disponibles sobre la superficie del electrodo.

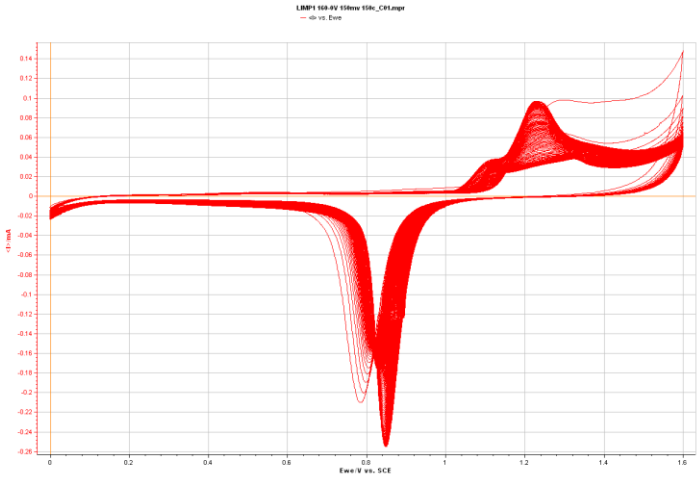


Figura 10. Voltamperograma cíclico para limpieza de electrodo en ácido sulfúrico 150 mV/s.

6.3. Comportamiento electroquímico del silicato de sodio (Na_2SiO_3)

Se realizó el estudio electroquímico de las soluciones de silicato de sodio la cual se llega a utilizar en la síntesis de zeolitas. La Figura 11 muestra el voltamperograma obtenido en esta etapa de la experimentación.

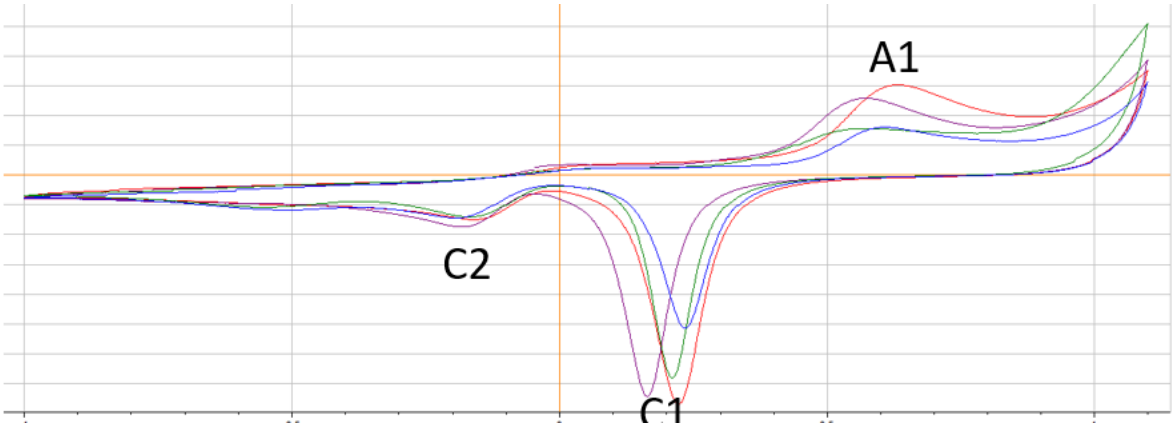


Figura 11. Voltamperograma cíclico concentraciones Na_2SiO_3 5 mM (verde), 15 mM (rojo), 25 mM (morado). NaOH 1M (azul). 50 mV/s

Se logran observar cuatro señales en el voltamperograma. A1, identificada como el pico de adsorción de óxidos de oro en la superficie del electrodo. C1 y C2 como la desorción en dos etapas de estos óxidos. Se encontró un desplazamiento del potencial. Sin embargo, no existe ninguna variación en las señales con y sin el reactivo Na_2SiO_3. Las concentraciones utilizadas (5, 15, 25 mM) permitieron concluir que el reactivo no promueve ninguna reacción, química o electroquímica, en el área superficial del electrodo.

6.4. Comportamiento electroquímico del agente director de estructura: bromuro de tetrapropilamonio (TPABr).

Se estudió el intervalo de polarización del electrodo de Au en solución 1M de hidróxido de sodio utilizando la voltamperometría cíclica de barrido lineal. La superficie real de trabajo del electrodo se encuentra entre 580mV a -1200 mV. En la Figura 12 se observa la formación típica de la curva atribuida a la monocapa de óxido de oro.

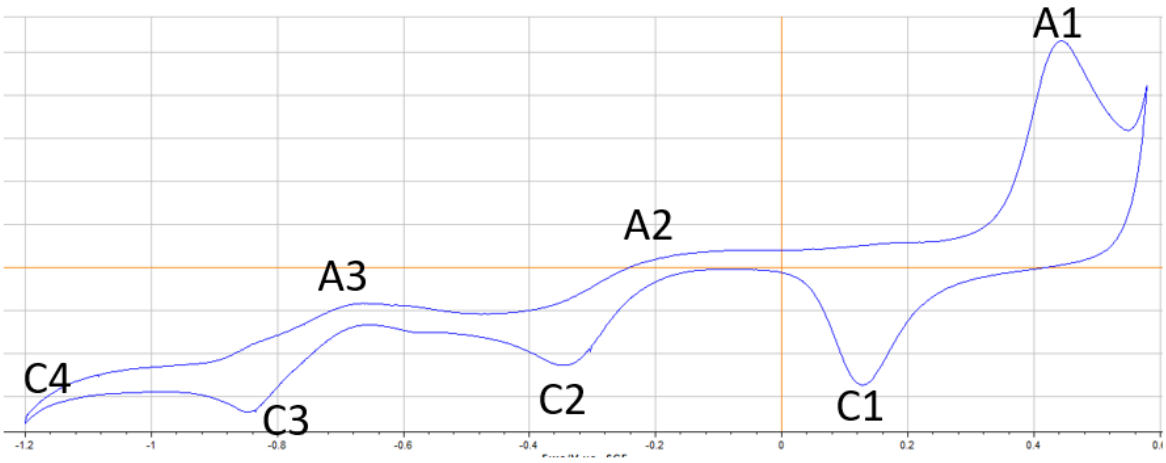


Figura 12. Voltamperometría cíclica NaOH 1M. 5mV/s.

El comportamiento electroquímico de un electrodo policristalino de Au en un medio básico consta de varias regiones de interés. La región C4 es atribuida a la evolución de hidrógeno. El barrido catódico limita la formación del pico atribuido a la formación de óxidos sobre la superficie (A1). En sentido anódico se observan reducciones etiquetadas como C1 y C2. Éstas se deben a una reducción de los óxidos de la superficie y a la reducción de O_2, respectivamente. Los átomos que se encuentran en la superficie juegan un papel clave en la cinética de la reducción de oxígeno en la región de los grupos hidroxilos quimisorbidos en la superficie del electrodo. La corriente, a voltajes más negativos de -1.2 V, corresponde a la evolución de hidrógeno $(H_2O + e^- \rightarrow OH^- + 1/2H_2)$. El pico anódico A2 cercano a 0V corresponde a la oxidación del peróxido de hidrógeno.

Cuando la solución está libre de oxígeno disuelto, no se observan las regiones A2 ni C2. Sin embargo, entre C1 y C3 prevalece el cargado de la doble capa. El pequeño pico observado en la región C3 podría atribuirse a la reducción/desorción de $Au(OH)_{Ads}$ en fases cristalinas diferentes del electrodo de oro. En la Figura 13 se muestran las curvas voltamperométricas obtenidas en la solución básica de NaOH, en ausencia y presencia de TPABr.

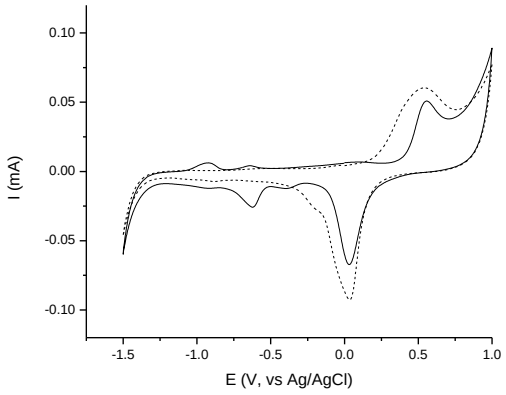


Figura 13. Voltamperometría cíclica en ausencia (---) y presencia (-) de TPABr en NaOH 1M. 50 mV/s.

A una velocidad de barrido de 50mv/s, y comparando una solución de NaOH 1M en presencia y en ausencia de 60 mM de TPABr (Fig. 13), se observa (en presencia de TPA^+) la disminución del pico de reducción atribuido a la monocapa formada de óxidos de oro. Esto se atribuye a la modificación de fenómenos de transferencia de masa. El pico de oxidación de ésta monocapa es desplazada a la derecha y se forma una señal en un potencial de -0.6 a -0.7. La señal es típica de adsorciones sobre una superficie de un electrodo en este caso. Es posible que indique la adsorción de iones oxhidrilo, o bien, una modificación en la migración de iones debida a interacciones ion-ion. Esto podría utilizarse para monitorear la presencia de los iones oxhidrilo en las soluciones empeladas en la formación de zeolitas. En etapas tempranas, cuando comienzan a interaccionar la especies formadoras de zeolitas existe una disminución de los iones mencionados debido a que las especies de silicio y aluminio, según la síntesis, comienzan a estabilizarse formando oligómeros de silicio bastante grandes los cuales consumen iones oxhidrilo. En el caso del aluminio, también se da el consumo de estos iones. Conforme transcurre el tiempo, las especies formadas, tanto de silicio como de aluminio, liberan los iones oxhidrilo dando lugar a la denominada reacción de condensación por la cual comienzan a formarse las unidades primarias y secundarias de formación de zeolitas.

Es importante mencionar que en solución acuosa los cationes TPA^+ logran adsorberse a la superficie de oro, y además, mientras más grande es la cadena del compuesto, más capacidad de adsorción presenta (Tymosiak-Zielinska y Borkowska, 2001). En este mismo sentido, la medición de la concentración de especies de TPA^+ presentes en el gel de síntesis permitiría

determinar cuando estas especies dejan de interactuar con las especies de silicio y aluminio en la formación de las zeolitas. Es decir, se tendría un indicio del tiempo en el cual ya no hay consumo de la zeolita con lo que se podría averiguar la cinética de formación de las zeolitas, además de comprender su formación. En la formación de la silicalita, los iones de TPA^+ actúan como agentes directores de la estructura, a diferencia de las especies que sirven de platilla o andamiaje para ciertas zeolitas. Es conocido que etas especies presentan reacciones redox a potenciales grandes por lo que en este estudio se pretende tener una idea del monitoreo de la concentración de las mismas mediante la determinación de las reacciones de adsorción ocurridas en el electrodo de Au a cierto potencial.

Se logra observar la reducción, en sentido catódico, de la especie en el sobrepotencial de -0.75V. Esto pone en evidencia el efecto positivo que genera la presencia de óxidos en la superficie del electrodo para llevar a cabo la reacción electroquímica. Lo anterior podría indicar la utilización de esta técnica electroquímica para observar el posible consumo de los cationes de TPA^+ en la formación de la zeolita. Es decir, permitiría obtener una disminución de la señal atribuida a los cationes TPA^+ cuando interaccionen con las especies de silicio y formen parte de la estructura durante la síntesis de la zeolita ZSM-5 o la silicalita. Lo anterior ocurre debido a que los iones de TPA^+ interactúan con las especies de silicio y aluminio mediante enlaces covalentes. En específico, la interacción del TPA^+ con las especies de silicio y aluminio se lleva a cabo mediante puentes de hidrógeno. En este caso, los iones de TPA^+ son estables en el medio acuoso pero también con las especies de silicio y aluminio presentes. Entonces, una concentración adecuada de todas las especies y las condiciones del medio originarán la nucleación y el crecimiento de los cristales de la zeolita. Esta afinidad del TPA^+ tanto con el medio acuoso como con las especies de silicio y aluminio hace complicado el estudio.

Para corroborar lo anterior se realizaron pruebas de voltamperometria cíclica a diferentes velocidades de barrido para estudiar el comportamiento electroquímico que presenta la sal cuaternaria de amonio (Figura 14).

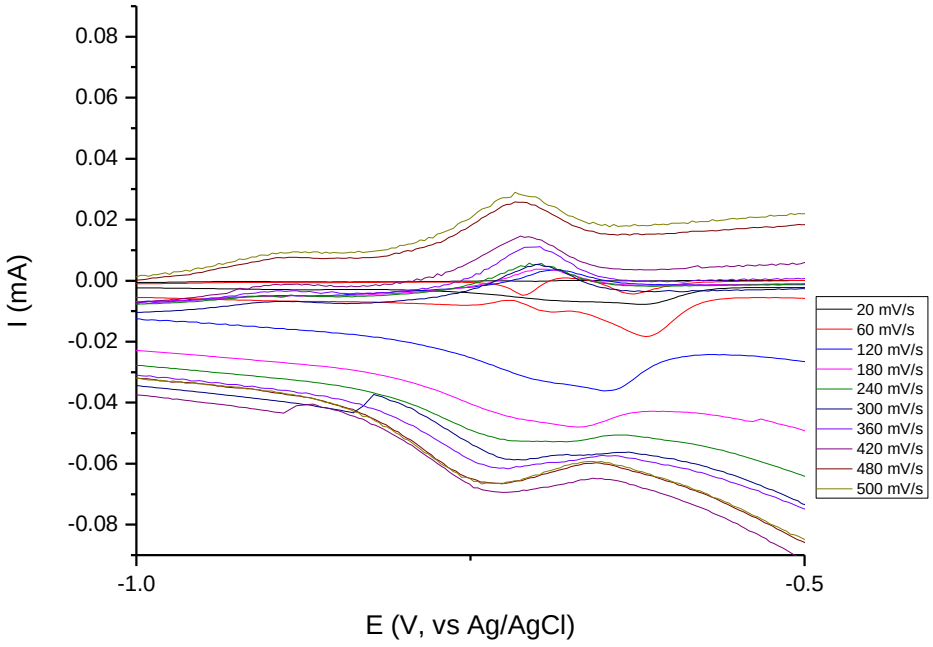


Figura 142. Estudio del comportamiento electroquímico del agente director de estructura TPABr a diferentes velocidades de barrido.

Al aumentar la velocidad de barrido incrementa la respuesta de corriente. Este comportamiento se observa a partir de una velocidad de 120 mVs^{-1}. También, este comportamiento se puede interpretar como un proceso electrodicamente rápido y reversible, que, además presenta un mecanismo de reacción electroquímica con una reacción química acoplada del tipo electroquímica-química (EC, por sus siglas en inglés). Esto implica la transferencia directa de electrones desde el electrodo a la molécula de TPA^+ presente en la superficie del mismo llevándose a cabo la reducción. Posteriormente, ocurre la reacción química del paso de bromuro a hidróxido de tetrapropilamonio. Al realizar un análisis de intensidad de pico respecto a la velocidad de barrido, se encontró una tendencia lineal de la velocidad de barrido respecto a la intensidad de corriente. Esto indica la adsorción de una especie en el potencial de -0.7 V.

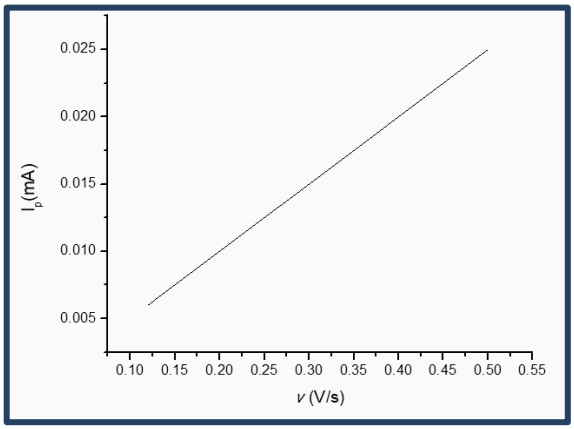


Figura 35. Comportamiento de intensidad vs velocidad de barrido.

A una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} se observan dos sobrecruces en presencia de la molécula de TPABr (Fig. 16). Estos sobrecruces dan sentido a un cambio de la superficie. En algunos casos, la causa puede ser una nucleación de un depósito en la superficie (Sekli-Belaidi, *et al*., 2010; Mendoza-Huizar *et al*., 2002; Nambiar *et al*., 2014). El primer sobrecruce, formado en sentido anódico a un potencial de -0.62V y el segundo cruce se observa en -0.45V. Esto parece indicar una modificación de la superficie por parte del catión de TPA^+. Sin embargo, es posible que exista una competencia entre la reestructuración de la superficie del oro, la cual se lleva a cabo a potenciales negativos y a velocidades de barrido bajas, y la posible adsorción de la molécula de TPA^+.

Por otro lado, una baja velocidad de barrido permite que algunas reacciones electroquímicas lentas se puedan llevar a cabo. Al experimentar una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} se logra observar este fenómeno de competencia. En el blanco, se observó un sobrecruce en -0.32V. Esto podría atribuirse a una reestructuración típica del electrodo policristalino de oro. Sin embargo, al estar presente el agente director de estructura (TPA^+), forma otro sobrecruce a un potencial de -0.7V. Es claro, que la presencia del TPA^+, modifica la superficie del electrodo. Además, se observa como la reacción de adsorción/desorción de $AuOH_{Ads}$ se ve modificada. Estas modificaciones se observaron en el desplazamiento de la reacción de oxidación de la superficie. Esto significa que requiere más energía para oxidarse. También, el pico atribuido a la desorción de estos óxidos se ve disminuido y, posiblemente, esto sea debido por una obstrucción de sitios activos en la superficie de oro.

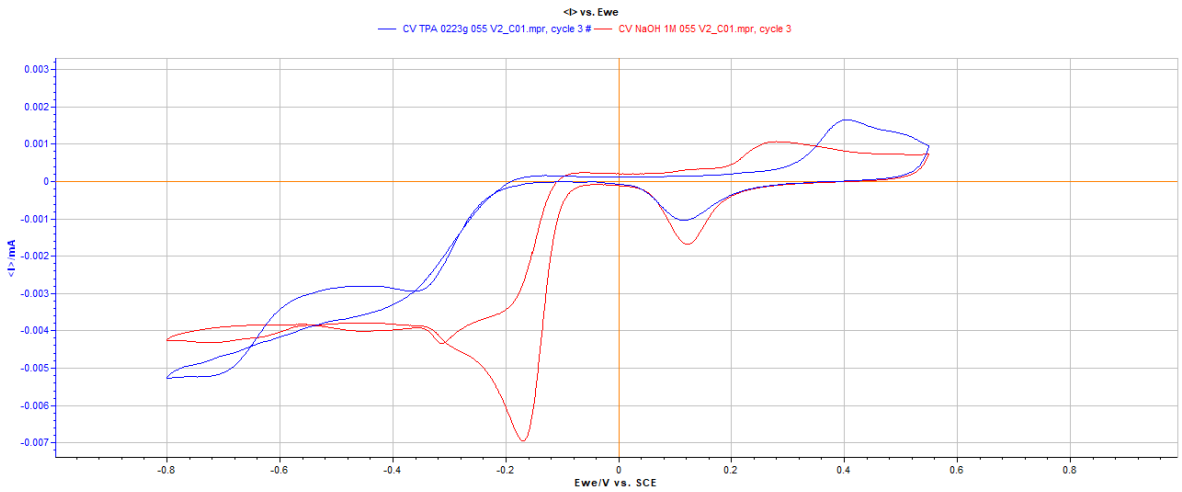


Figura 46.Comportamiento electroquímico TPABr 30mM en NaOH 1M. 2 mV/s.

Con una concentración de 80 mM TPA^+ en NaOH 1M se obtuvo un crecimiento significativo en la zona catódica del voltamperograma. En la Figura 17 se observa una reducción a -0.75V seguido de un cruce. Esto indica una modificación de la superficie pero esto fue posible observarlo hasta el tercer ciclo del voltamperograma estudiado. Aunque en los siguientes ciclos se repite el cruce y el mismo crecimiento en corriente, se distingue la poca estabilidad del sistema. Esto se puede atribuir a alguna especie que está reaccionando o modificándose constantemente en el sistema.

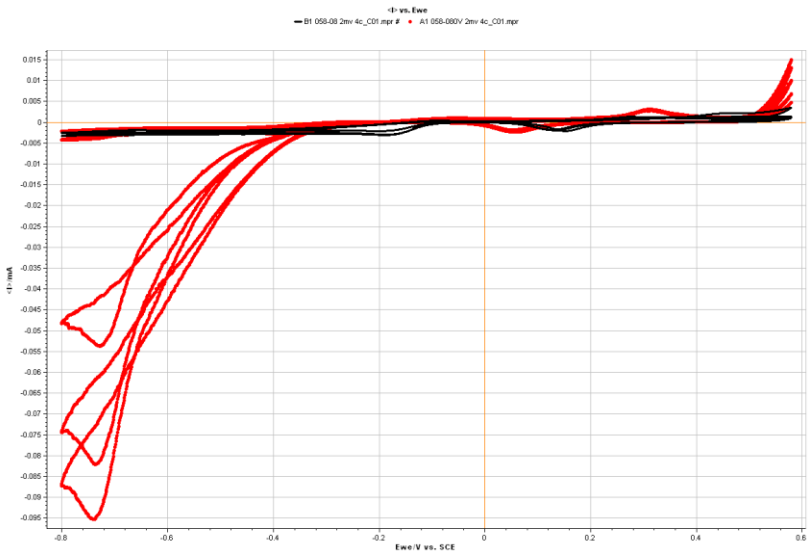


Figura 17. Comportamiento electroquímico en presencia (rojo) y ausencia (negro) de TPABr 60mM a 2mV/s.

Se observa un desplazamiento de potencial. En el estudio de Carvalhal *et al*., (2004) encuentran

un comportamiento similar y lo atribuyen a la adsorción del ácido 3-mercaptopropiónico sobre la superficie de Au.

Se concluyó que, utilizando voltamperometrías cíclicas, es complicado elucidar el mecanismo de reacción debido a que en sistemas donde se encontraba el TPA^+ no mostraron alguna reacción electroquímica asociada. Solo se identificó una adsorción de la especie. No obstante estos resultados, la técnica de voltamperometría cíclica, o lineal, puede emplearse para monitorear la concentración de las especies de TPA^+ en la solución formadora de zeolita Por esto, se plantea el diseño de un dispositivo para el monitoreo de parámetros eléctricos sin necesidad de contacto con la superficie.

6.5. Mediciones de conductividad.

Con el uso de dos núcleos magnéticos como toroides monitoreó el aumento de concentración de una solución salina. Se utilizaron dos núcleos de acero dulce tipo E y estos fueron recubiertos por cable magneto calibre 16. Para obtener medidas de conductividad se suministró un voltaje regulado de un voltio y un amperaje de 0.2 amperios al primer embobinado. Se separaron los dos núcleos toroides en una distancia de 2 centímetros. El segundo embobinado fue conectado al componente electrónico INA219 (medidor de corriente y voltaje), con el fin de observar la corriente inducida a través del campo magnético formado. Se observó que la sensibilidad del equipo no era la adecuada y no era posible detectar algún cambio. Sin embargo, en un sistema donde se midió la intensidad de corriente del embobinado secundario por medio de un multímetro (reemplazando el INA219 y el programa de Arduino), se encontró una variación en la respuesta de la intensidad de corriente y la concentración de la solución, la permitividad eléctrica del medio. Esto indica que es posible monitorear la cinética y evolución de la síntesis a través de parámetros eléctricos fabricando un dispositivo sin electrodos.

7. Conclusiones

Se sintetizó la zeolita ZSM-5 a partir de Na_2SiO_3 y TPABr como fuente de Si y agente director de estructura, respectivamente. Se obtuvieron formas elípticas típicas con un tamaño 200-400nm.

Se ha presentado la metodología de preparación de la superficie del electrodo de trabajo adecuada para los experimentos realizados. Es importante formar óxidos en la superficie mediante un barrido en sentido anódico para que el ADE, el TPABr, se adsorba.

No se observó comportamiento electroquímico de la fuente de silicio, el Na_2SiO_3, por lo tanto podemos asegurar que no interfiere en el monitoreo de la síntesis de la zeolita.

Se diseñó un dispositivo electrónico para la medición de conductividad eléctrica sin electrodos. El funcionamiento de éste permite la obtención de parámetros eléctricos que pueden relacionarse con el crecimiento del cristal o bien, la nucleación de la zeolita ZSM-5. Es claro, si podemos observar el comportamiento de una zeolita, es posible observar el comportamiento de otras que cumplan condiciones de síntesis similares.

8. Perspectivas.

Con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se determinará la resistencia de la solución en distintas etapas de la síntesis. Se monitoreará el progreso resistivo de la solución para identificar la etapa en la cual las nanopartículas (o nanoagregados) de silicio se hacen presentes en la solución.

El dispositivo para medir conductividad eléctrica puede ser más preciso y sensible si se elaboran los embobinados con un mayor número de vueltas.

Este dispositivo electrónico sería capaz de realizar monitoreos de conductividad eléctrica de cualquier síntesis de materiales ‘in situ’ y sus mediciones pueden ser utilizadas parar elucidar los mecanismos de reacción de estos.

9. Referencias bibliográficas

Moshoeshoe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., & Obuseng, V. (2017). A review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. American Journal of Materials Science. https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12

Auerbach, S., Carrado, K., & Dutta, P. (2010). Handbook of Zeolite Science and Technology. Handbook of Zeolite Science and Technology. https://doi.org/10.1201/9780203911167

Jha, B., & Singh, D. N. (2016). Fly Ash Zeolites. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8

Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). Handbook of Hydrothermal Technology. Handbook of Hydrothermal Technology. https://doi.org/10.1016/C2009-0-20354-0

Mobil Oil Corporation (1972). CRYSTALLINE ZEOLITE ZSM-5 AND METHOD OF PREPARING THE SAME. 3,702,886.

Petushkov, A., Yoon, S., & Larsen, S. C. (2011). Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. Microporous and Mesoporous Materials. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.001

Grieken, R. V., Sotelo J. L., Menéndez J.M., Melero J.A. (2000). Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. Microporous and Mesoporous Materials, 39, 135–147.

Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., & Meier, W. M. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. Nature. https://doi.org/10.1038/272437a0

Olson, D. H., Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., & Meier, W. M. (1981). Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. Journal of Physical Chemistry, 85(15), 2238–2243. https://doi.org/10.1021/j150615a020

Liu, C., Gu, W., Kong, D., & Guo, H. (2014). The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology. Microporous and Mesoporous Materials, 183, 30–36. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.037

Shiralkar, V. P., Joshi, P. N., Eapen, M. J., & Rao, B. S. (1991). Synthesis of ZSM-5 with variable crystallite size and its influence on physicochemical properties. Zeolites, 11(5), 511–516. https://doi.org/10.1016/S0144-2449 (05)80127-7

Xue, T., Chen, L., Wang, Y. M., & He, M. Y. (2012). Seed-induced synthesis of mesoporous

ZSM-5 aggregates using tetrapropylammonium hydroxide as single template. Microporous and Mesoporous Materials, 156, 97–105. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.022

Rollmann, L. D., Valyocsik, E. W., & Shannon, R. (1995). Miscellaneous Solid-State Compounds. Inorganic Syntheses, 30, 1–8. https://doi.org/10.1002/9780470132616.ch43

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. (2007). Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure Ruren (Vol. 4). https://doi.org/10.1002/9780470822371

Dey, K. P., Ghosh, S., & Naskar, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. Ceramics International, 39(2), 2153–2157. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.083

Burkett, S. L., & Davis, M. E. (1994). Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5 : An Investigation by. Journal of Physical Chemistry, 98, 4647–4653. https://doi.org/0022-3654/94/2098-4647

Burkett, S. L., & Davis, M. E. (1995). Mechanisms of Structure Direction in the Synthesis of Pure-Silica Zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5. Chemistry of Materials, 7(5), 920–928. https://doi.org/10.1021/cm00053a017

Kulkarni, S. B., Shiralkar, V. P., Kotasthane, A. N., & Borade, R. B. (1982). Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites, 2(April), 313–318.

Chang, C. D., & Bell, A. T. (1991). Studies on the mechanism of ZSM-5 formation. Catalysis Letters. https://doi.org/10.1007/BF00764192

Fedeyko, J. M., Rimer, J. D., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (2004). Spontaneous formation of silica nanoparticles in basic solutions of small tetraalkylammonium cations. Journal of Physical Chemistry B. https://doi.org/10.1021/jp047623+

Aerts, A., Follens, L. R. A., Haouas, M., Caremans, T. P., Delsuc, M. A., Loppinet, B., Kirschhock, C. E. A. (2007). Combined NMR, SAXS, and DLS study of concentrated clear solutions used in silicalite-1 zeolite synthesis. Chemistry of Materials, 19(14), 3448–3454. https://doi.org/10.1021/cm070693j

Van Tendeloo, L., Haouas, M., Martens, J. A., Kirschhock, C. E. A., Breynaert, E., & Taulelle, F. (2015). Zeolite synthesis in hydrated silicate ionic liquids. Faraday Discussions. https://doi.org/10.1039/c4fd00234b

Brabants, G., Hubin, M., Reichel, E. K., Jakoby, B., Breynaert, E., Taulelle, F., Kirschhock, C. E. A. (2017). Revisiting Silicalite-1 Nucleation in Clear Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Langmuir, 33(10), 2581–2589. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04135.