

INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES DE SÍNTESIS EN LA OBTENCIÓN DE LA ZEOLITA FERRIERITA

Santiago Mesa¹, Johana Arboleda^{*2}, Adriana Echavarría²

1: Ingeniero de Materiales. Grupo de Catalizadores y Adsorbentes.
Universidad de Antioquia. Medellín. Colombia.

2: Doctoras en Ciencias Químicas. Grupo de Catalizadores y Adsorbentes.
Universidad de Antioquia. Medellín. Colombia

*E-mail: johana.arboleda@udea.edu.co

RESUMEN: En este trabajo se investigan algunas de las variables de síntesis para la obtención de una zeolita importante para la industria de la catálisis y la adsorción: la zeolitaferrierita. Dentro de las variables investigadas se encuentran el agente director de estructura, la temperatura de cristalización, el tiempo de cristalización y el tiempo de agitación del gel. La influencia de dichas variables fue estudiada mediante difracción de rayos X. Se observó que usando etilendiamina como agente estructurante no fue posible obtener una fase ferrierítica, mientras que usando pirrolidinay dos días de cristalización se obtuvo la zeolita ferrierita con muy bajo contenido de impurezas. Dicha zeolita obtenida fue caracterizada por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, análisis térmicodiferencial, espectroscopía de absorción atómica y microscopía electrónica de barrido.

Palabras Clave: Zeolitas, Ferrierita, Síntesis hidrótermica, Difracción de rayos X.

INFLUENCE OF SOME VARIABLES ON THE SYNTHESIS OF FERRIERITE ZEOLITE

ABSTRACT: This study investigated some of the variables of synthesis for obtaining an important zeolite in catalysis and adsorption industry: ferrierite zeolite. Among the variables investigated were the structure directing agent, the crystallization temperature, the crystallization time and the gel stirring time. The influence of these variables was studied using X-ray diffraction. It was observed that using ethylenediamine as structuring director agent was not possible to obtain a ferrieritic phase while using pyrrolidine and two days of crystallization ferrierite zeolite was obtained with very low content of impurities. Obtained ferrierite zeolite was characterized by XRD, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, atomic absorption spectroscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: Zeolites, Ferrierite, Hydrothermal Synthesis, X-Ray Diffraction

1. INTRODUCCIÓN

La investigación en síntesis de zeolitas ha experimentado un incremento en los últimos años debido a las interesantes características de este tipo de materiales(1). En este sentido, la zeolita Ferrierita es uno de dichos sólidos que presenta propiedades interesantes y por ende se hace necesario profundizar en su síntesis y obtención.

La Ferrierita (de fase FER), de composición ideal $\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, cristaliza en el sistema ortorrómbico, y posee un sistema de canales bidimensional compuesto por un canal

(4.2 X 5.4 Å) de anillos de 10 miembros intersectado perpendicularmente por otro (3.5 x 4.8 Å) de anillos de 8 miembros (2). Este sistema de canales tan particular, hace de la Ferrierita un material con capacidades adsorptivas y catalíticas interesantes. Ha mostrado ser una zeolita altamente para-selectiva en la reacción de desproporción de etilbenceno, al igual que un buen catalizador para la isomerización de orto- y meta-xileno hacía para-xileno (3). Adicionalmente, ha sido usada para el craqueo selectivo de parafinas (4) y para la isomerización de n-buteno a isobuteno (5). La estructura tipo FER también se encuentra en las zeolitas FU-9, ISI-6, UN-23 y ZSM-35(6).

Por otro lado, la Ferrierita es conocida como un mineral. En su forma natural, puede ser encontrada como incrustaciones en rocas volcánicas o en depósitos sedimentarios. Adicionalmente la Ferrierita es una de las zeolitas naturales con más contenido de silicio, con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el rango de 6.4 a 12.4 (7). Sin embargo, en su forma sintética se reportan relaciones Si/Al en el rango de 5 a 30. (8).

Este material ha sido sintetizado por diversos métodos, incluyendo ambientes no acuosos(9) y vía transformación de los precursores sólidos en presencia del agente director de estructura en fase vapor (10). Sin embargo, en su mayoría, se han empleado sistemas acuosos en presencia de un agente orgánico director de estructura (etilendiamina, 1-4diaminociclohexano, piperidina, pirrolidina y ciclohexilamina). Es así como ZuhailGogenbakan y colaboradores(11) sintetizaron la Ferrierita utilizando pirrolidina y etilendiamina como agentes directores de estructura; adicionalmente plantearon un rango composicional en el cual es posible sintetizar la Ferrierita como fase pura.

En este trabajo se realizó un estudio sobre la influencia de algunos parámetros de síntesis como temperatura, tiempos de cristalización y agente director de estructura, en la obtención de la zeolita Ferrierita. Fueron involucradas las técnicas de caracterización de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción atómica.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis

El procedimiento general de síntesis para este material fue tomado de la publicación realizada por ZuhailGöğebakan y colaboradores (11). Los procedimientos de síntesis realizados se hicieron con las siguientes composiciones molares:



Se realizaron dos soluciones, la primera mezclando el aluminato de sodio (grado técnico, Sigma-Aldrich) y el hidróxido de sodio (98%, Sigma-Aldrich) con la cantidad total de agua (Solución 1); mientras que la segunda, mezclando la etilendiamina (99.5%, Fluka) o pirrolidina (99%, SAFC), y el Ludox (30% en H_2O , Aldrich) (Solución 2). Esta última

solución debe realizarse añadiendo el Ludox gota a gota a la etilendiamina, para dar lugar a una solución translúcida. Luego de homogenizar la mezcla, la solución 2 se agrega lentamente a la solución 1 (o viceversa), lo que da lugar a un gel blanco, medianamente viscoso, con un pH cercano a 14, el cual se deja en agitación durante un tiempo determinado ($t_{AGIT\ GEL}$). Finalmente, el gel se dispone en reactores de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón para ser llevados a la estufa a temperaturas entre 177-220°C durante tiempos de 24 horas a 5 días.

2.2. Caracterización

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro PANalytical Empyrean, usando una fuente de radiación de cobre con longitud de onda $\lambda=1,5418\text{ \AA}$, con un goniómetro Omega/2Theta, en un rango 2θ de 5-50, con un paso de 0.02° en un modo de escaneo continuo.

El análisis químico de los sólidos se determinó disolviendo las muestras en ácidos minerales y analizándolas por espectroscopia de absorción atómica en un espectrómetro ThermoScientificiCE Series 3000.

El análisis térmico diferencial se realizó en un equipo TA Instruments DSC 2920, en atmósfera de aire a 30 ml/min y un rango de barrido de 30 °C a 800 °C a una tasa de 10 °C/min.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con un termoanalizador TA Instruments Hi-Res TGA 2950 en atmósfera de aire, en un intervalo de temperatura de 30 - 800 °C y a una velocidad de 10 °C/min.

El análisis morfológico se realizó usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490 con un voltaje de aceleración de 25kV.

3. RESULTADOS

3.1. Síntesis

Se realizaron diversos ensayos de síntesis (Tablas 1, 2, 3 y 4) para la obtención de la zeolita Ferrierita. Por medio de difracción de rayos X se corroboró la presencia de fase FER en la mayoría de los sólidos obtenidos, sin embargo se observó principalmente la presencia de fases correspondientes a la zeolita Mordenita, de fase MOR (InorganicCrystalStructureData, versión 2012-1 98-006-8445) y a la zeolita ZSM-5, de fase MFI (InorganicCrystalStructureData, versión 2012-1 98-006-0674), cuando se usó etilendiamina (ED) como agente director de estructura, y no fue posible obtener la Ferrierita en presencia de dicha molécula orgánica, a pesar de que Gögebakan y colaboradores (11) han reportado la síntesis exitosa de dicha fase en presencia de etilendiamina. En este sentido, cabe resaltar que la etilendiamina presenta una cadena con dos grupos amino, que pueden reaccionar fácilmente con las partículas de sílica del Ludox y dar lugar a polimerización. ManXu y colaboradores(12), destacan que las moléculas de etilendiamina se quimisorben fuertemente sobre la superficie de la sílica mediante la protonación de un grupo amino, dado por los grupos silanol de la superficie de la sílica, lo que da lugar a la formación del complejo de superficie $(H_2N(CH_2)_2NH_3)^+(O-Si\equiv)^-$. En este sentido, y dado que se hace necesario mezclar la etilendiamina con Ludox, la molécula orgánica puede reaccionar antes de involucrarse en el gel de síntesis como tal.

Es bien sabido que la síntesis hidrotérmica involucra la transformación de fases, pasando de un “desorden molecular” intrínseco del gel de síntesis, a formación de núcleos y posterior crecimiento de cristales. Dichas transformaciones fueron evidenciadas para las síntesis en la composición del gel $\text{Al}_2\text{O}_3:698.9\text{H}_2\text{O}:2.3\text{Na}_2\text{O}:23.6\text{SiO}_2:23.1\text{ED}$ (Tabla 1) donde se observó que, bajo las mismas condiciones, el incremento en el tiempo de cristalización daba lugar a fases más cristalinas, evidenciado en los ensayos 1 y 2 (Tabla 1), cuyos difractogramas se presentan en la Figura 1. Sin embargo, se observa la presencia de una mezcla de fases MFI y MOR (con una pequeña cantidad de fase FER), como se presenta en la figura 2 y 3. Dicha mezcla se sigue presentando incluso a tiempos prolongados de síntesis como se observa en la Figura 4. En este sentido, ZuhaleGogebakan y colaboradores (11), destacan que la fase MOR puede formarse como una fase secundaria en la síntesis de Ferrierita. De igual forma en la segunda versión revisada de “*Verified Synthesis of Zeolitic Materials*” se destaca que la formación de fase FER compite con el crecimiento de cuarzo, fase MFI y MOR (13). Es de destacar que las fases mencionadas anteriormente cristalizan en el sistema ortorrómbico.

Tabla 1. Ensayos de síntesis realizados para la obtención de Ferrierita

COMPOSICIÓN: $\text{Al}_2\text{O}_3:698.9\text{H}_2\text{O}:2.3\text{Na}_2\text{O}:23.6\text{SiO}_2:23.1\text{ED}$					
No	$t_{\text{AGIT GEL}}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
1			1	200	AMORFO
2	120	2→1	2	200	MFI + MOR
3			5	200	MFI + MOR
4			1	220	MFI + MOR

$t_{\text{AGIT GEL}}$: tiempo de agitación del gel, ADICIÓN 2→1 ó 1→2: orden de adición (solución 1 a la solución 2, o viceversa), t_{CRIST} : tiempo de cristalización, T_{CRIST} : temperatura de cristalización.

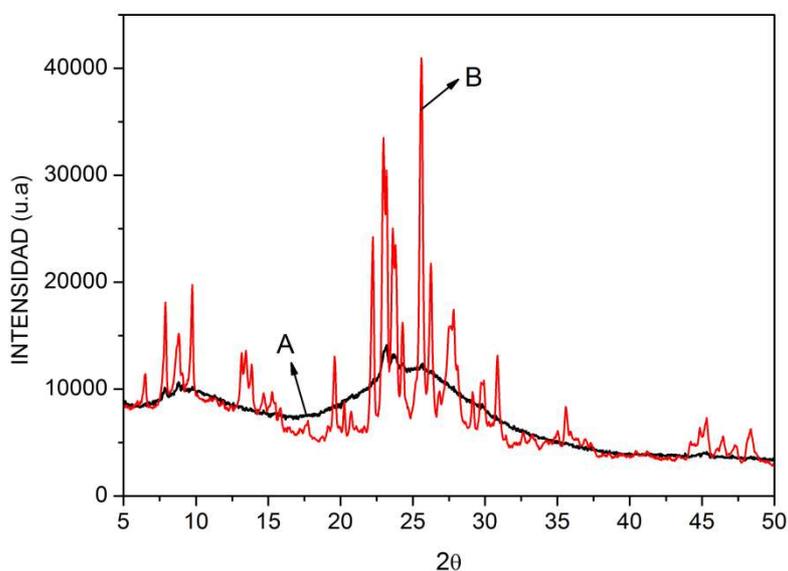


Figura 1. Difractogramas de los ensayos 1 (A) y 2 (B)

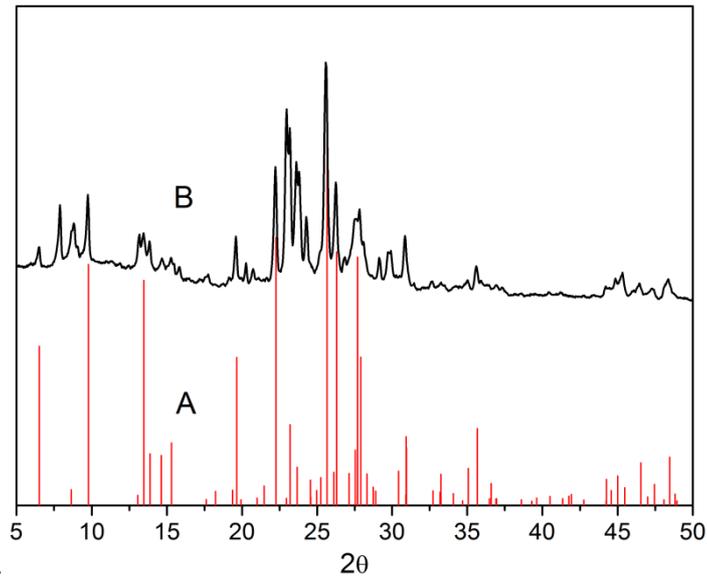


Figura 2. Difractogramas de la fase MOR (A) y el obtenido en el ensayo 2 (B)

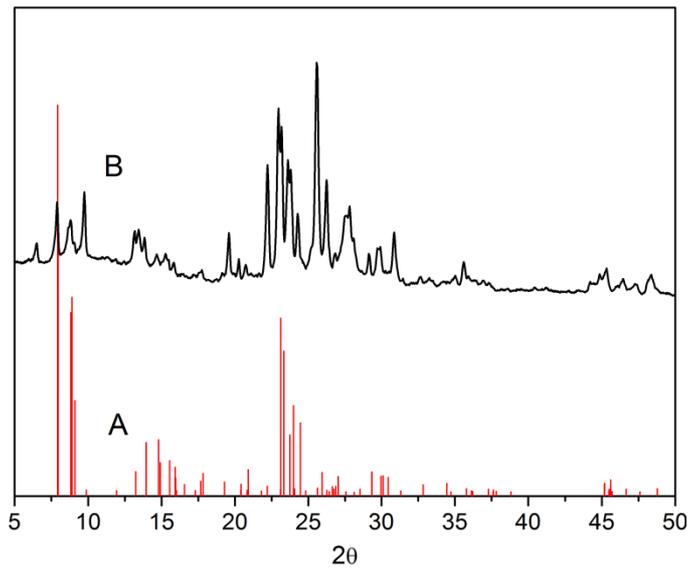


Figura 3. Difractogramas de la fase MFI (A) y el obtenido en el ensayo 2 (B)

Así mismo, la temperatura de cristalización ejerció un gran efecto en la obtención de fases más cristalinas, como se evidenció en los ensayos 1 y 4, presentados en la Tabla 1. A pesar que el incremento en la temperatura fue de solo 20°C, su efecto en la cristalización es bastante notorio (Figura 5). Bajo condiciones hidrotérmicas (temperatura y presión elevadas), el agua puede actuar como agente mineralizante y pequeños cambios en la temperatura pueden afectar fuertemente sus propiedades, afectando incluso la reactividad de los compuestos en solución(14).

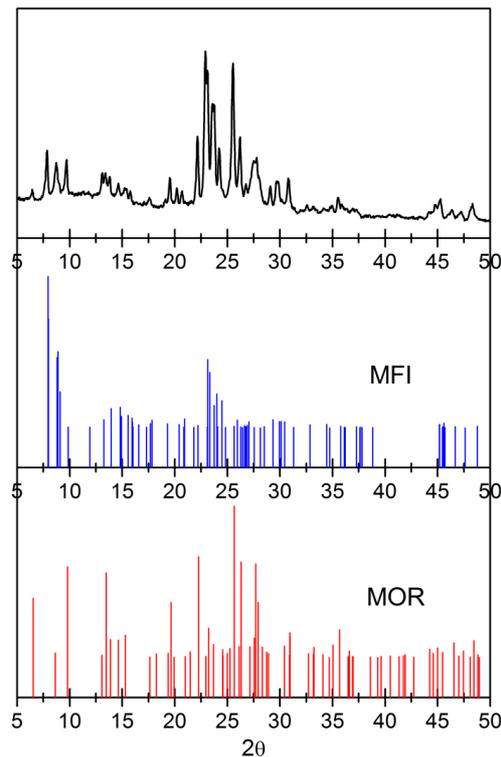


Figura 4. Diffractograma del ensayo 3 comparado con las fases MFI y MOR

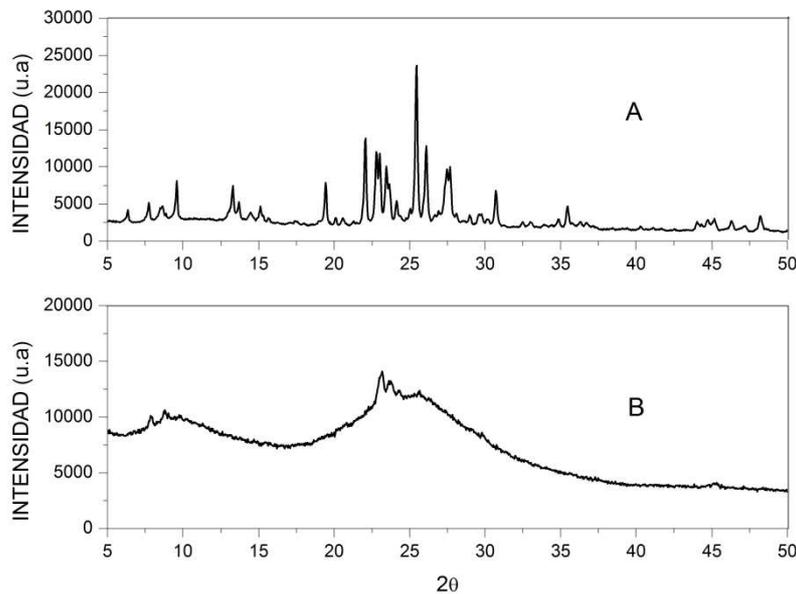


Figura 5. Diffractogramas del Ensayo 4 (A) y Ensayo 1 (B)

Por otro lado, es bien sabido que el orden de adición de los reactivos en la síntesis de zeolitas es de vital importancia, llegando incluso a afectar la cristalinidad del producto final. Sin embargo, para los ensayos realizados con la composición $\text{Al}_2\text{O}_3:698.9\text{H}_2\text{O}:2.3\text{Na}_2\text{O}:23.6\text{SiO}_2:23.1\text{ED}$ el orden de adición no fue influyente, como se comprobó en el Ensayo 5 (Tabla 2). Esto indica que, para nuestro caso, el orden de adición no favorece la presencia de una u otra fase, y que por el contrario, se sigue estableciendo la mezcla de fases MFI y MOR.

Tabla 2. Ensayos de síntesis realizados para la obtención de Ferrierita.

COMPOSICIÓN: $\text{Al}_2\text{O}_3:698.9\text{H}_2\text{O}:2.3\text{Na}_2\text{O}:23.6\text{SiO}_2:23.1\text{ED}$					
No	$t_{\text{AGIT GEL}}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
5	120	1→2	2	220	MFI + MOR

Para la composición del gel de síntesis $\text{Al}_2\text{O}_3:592.4\text{H}_2\text{O}:1.8\text{Na}_2\text{O}:20.1\text{SiO}_2:19.74\text{ED}$ (Tabla 3) se favoreció la formación de una zeolita de fase MFI, por encima de la fase MOR, por lo que dicha fase estaría favorecida por relaciones menores de SiO_2 y ED en el gel de síntesis. Adicionalmente, se observó un efecto interesante en el tiempo de agitación del gel. Mientras que con 30 minutos de agitación del gel de síntesis (Ensayo 6) se obtuvo la fase MFI con muy baja cristalinidad, con 120 minutos de agitación (Ensayo 7) se obtuvo una fase mucho más cristalina (Figura 6). Esto se podría explicar en base a que la agitación afecta fuertemente la cristalización de los materiales y por lo tanto, el tipo de fase formada(15), ya que garantiza la completa homogenización de la mezcla para dar lugar a una etapa inicial de nucleación, la cual es determinante para la formación de estructuras cristalinas. Por consiguiente, se podría inferir que dicha etapa no se completó a cabalidad para el ensayo 6, dado que no hubo lugar para una homogenización del gel de síntesis y posterior crecimiento de cristales sobre los núcleos iniciales, lo que se favoreció una fase MFI con baja cristalinidad.

Tabla 3. Ensayos de síntesis realizados para la obtención de Ferrierita.

COMPOSICIÓN: $\text{Al}_2\text{O}_3:592.4\text{H}_2\text{O}:1.8\text{Na}_2\text{O}:20.1\text{SiO}_2:19.7\text{ED}$					
No	$t_{\text{AGIT GEL}}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
6	30	2→1	2	200	MFI (Baja Crist)
7	120	2→1	2	200	MFI

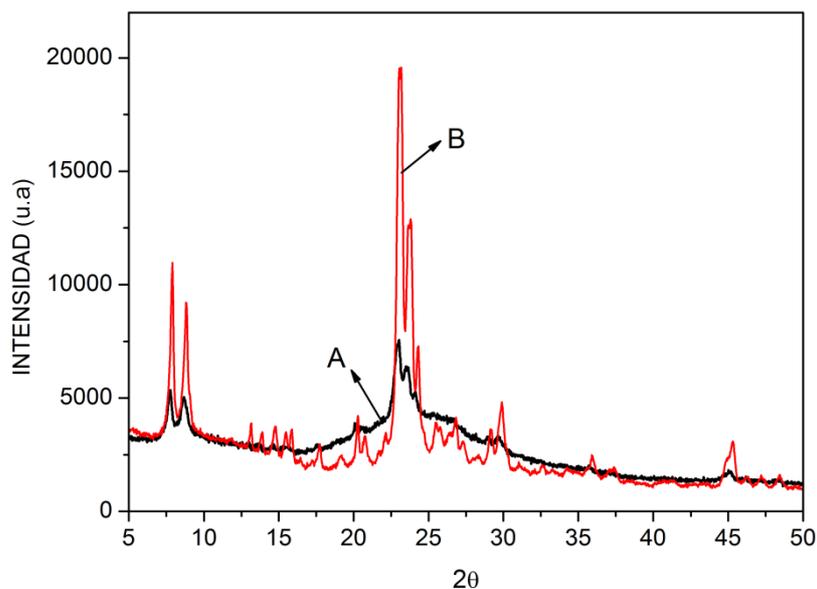


Figura 6. Diffractogramas de los ensayos 6 (A) y 7 (B)

La obtención de la fase ferrierítica se logró usando pirrolidina como agente director de estructura, usando la composición $\text{Al}_2\text{O}_3:592.4\text{H}_2\text{O}:1.8\text{Na}_2\text{O}:20.1\text{SiO}_2:19.7\text{Pirr}$, y dos días de cristalización. Las condiciones generales de síntesis usando pirrolidinase observan en la Tabla

4. La presencia de moléculas como pirrolidina incrementa la velocidad del proceso de síntesis, requiriendo menores temperaturas que las usadas en la síntesis puramente inorgánica (6). Adicionalmente, se ha comprobado que la estructura del gel de síntesis está compuesta por anillos de 4 miembros de aluminosilicatos, y la adición de pirrolidina resulta en la transformación del gel hacia una estructura tipo FER. Por ello, la pirrolidina tiende a reordenar la estructura del gel para hacer más favorable la formación hacia Ferrierita (6). Cabe resaltar que en la literatura, se reporta la síntesis de la Ferrierita en presencia de 1,4 diaminobutano (16) e Hidróxido de tetrametilamonio (17).

El patrón de difracción observado para el ensayo 9 corresponde a la fase cristalina tipo FER, correspondiente a la Ferrierita (Figura 7), reportada en la base de datos ICSD versión 2012-1, con número 98-009-7919. Sin embargo, cabe resaltar que luego de un análisis semi-cuantitativo mediante la herramienta *High Score Plus v. 3.0.5*. (Con número de licencia 10004909) se comprobó que hay una pequeña contaminación de fase MOR y MFI. El análisis arrojó 96% en peso de fase FER, 3% de fase MOR y 1% de fase MFI. Por lo que no fue posible obtener una fase FER completamente pura.

Tabla 4. Ensayos de síntesis realizados para la obtención de Ferrierita.

COMPOSICIÓN: $Al_2O_3:592.4H_2O:1.8Na_2O:20.1SiO_2:19.7Pirr$					
No	$t_{AGIT\ GEL}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
8	120	2→1	1	200	AMORFO
9	120	2→1	2	200	FER
COMPOSICIÓN: $Al_2O_3:592.4H_2O:1.8Na_2O:50.09SiO_2:19.7Pirr$					
No	$t_{AGIT\ GEL}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
10	120	2→1	2	200	MFI
COMPOSICIÓN: $Al_2O_3:592.4H_2O:1.8Na_2O:40.06SiO_2:19.7Pirr$					
No	$t_{AGIT\ GEL}$ (min)	ADICIÓN	t_{CRIST} (días)	T_{CRIST} (°C)	FASES
11	120	2→1	2	200	MFI

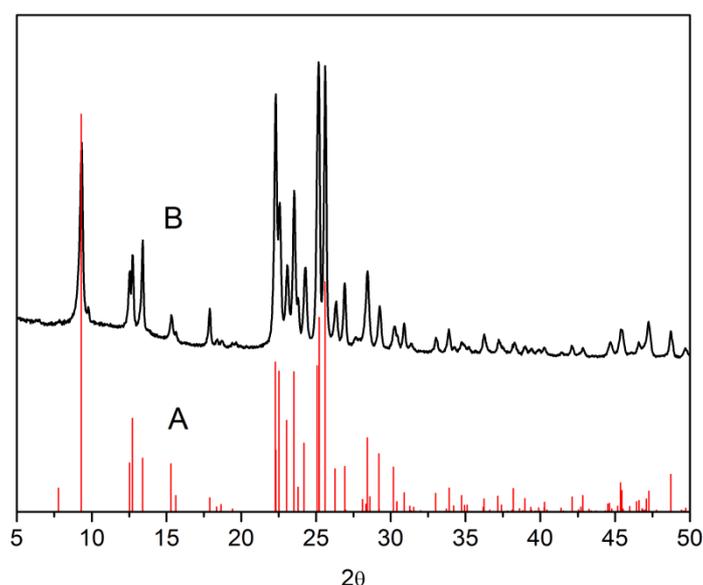


Figura 7. Difractogramas de la fase FER (A) y el obtenido en el Ensayo 9(B)

Finalmente, se evidenció que la obtención de la fase FER por el método realizado en este trabajo, es sumamente sensible a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se pudo comprobar con los ensayos 10 y 11, relacionados en la Tabla 4. En dichos ensayos, al modificar la composición en SiO_2 del gel, se dio lugar a una transición, pasando de fase FER (Ensayo 9) a una fase MFI (Ensayo 10) como se puede observar en la figura 8. A pesar de que la Ferrierita se puede sintetizar en un amplio rango de composiciones, es bastante sensible a altas concentraciones de SiO_2 y de hecho está íntimamente asociada a zeolitas con alto contenido de silicio como la Mordenita (de fase MOR) y la ZSM-5 (de fase MFI) (18), como se ha mencionado anteriormente.

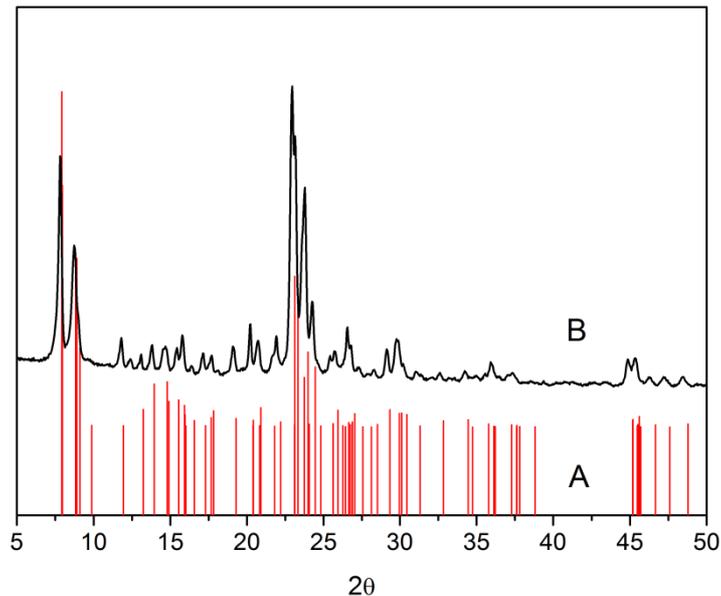


Figura 8. Comparación de la fase MFI (A) y la obtenida en el ensayo 11 (B)

3.2. Análisis térmicos

El análisis termogravimétrico de la Ferrierita obtenida en el ensayo 9 se muestra en la Figura 9. Se observa una pérdida inicial en peso de aproximadamente 3.9% (hasta 200°C), atribuida al agua fisisorbida y molecular propia de la zeolita. Por encima de los 200°C, se observa una pérdida atribuida a la evolución y descomposición de la especie orgánica (pirrolidina). ZuhailCoskun reporta (19) que el agente director de estructura deja la red zeolítica alrededor de los 500°C, lo cual corresponde con lo que se muestra en la Figura 9. Dicho evento se confirma con el análisis térmico diferencial presentado en la Figura 10, donde se observa un evento exotérmico marcado alrededor de los 500°C, correspondiente precisamente a la evolución del agente orgánico. Sin embargo, la pérdida subsecuente de peso (por encima de los 600°C) es debida probablemente a la volatilización del coque residual de la estructura zeolítica, dejado por la pirrolidina bajo la atmósfera de aire (19). En el análisis térmico diferencial, se puede advertir un hombro, atribuido a dicho evento, alrededor de los 600°C; aunque cabe resaltar que no es tan marcado como el primer evento.

En este orden de ideas, la estabilidad térmica se alcanza a una temperatura de aproximadamente 750°C; alcanzando una pérdida total en peso de 13,6%.

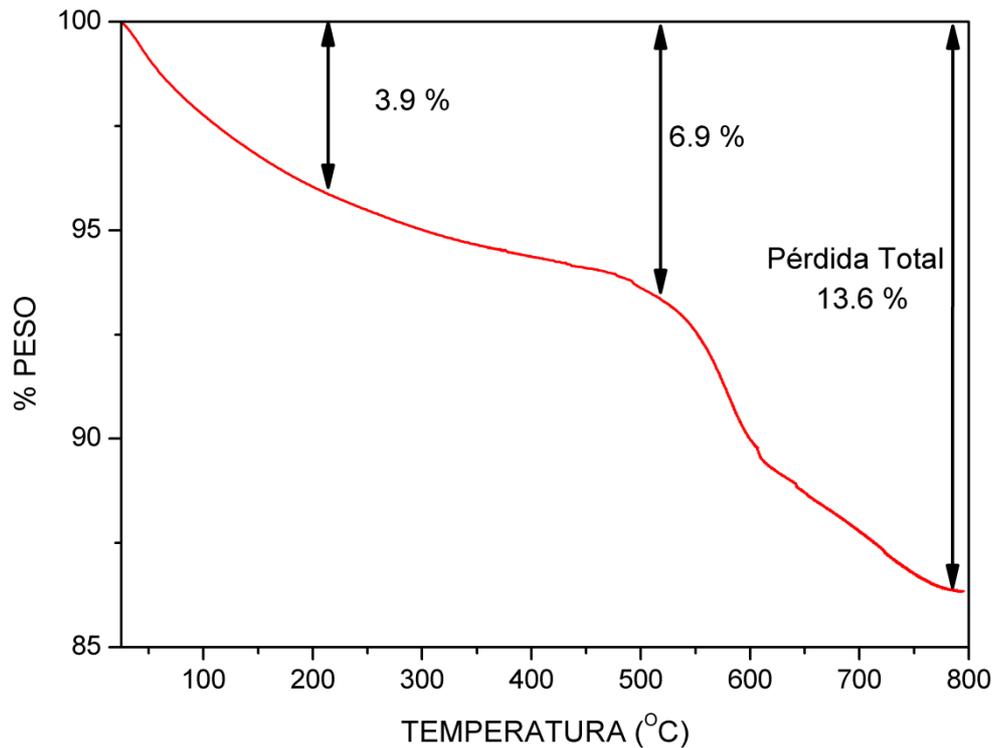


Figura 9. Termogrrama de la Ferrierita obtenida en el ensayo 9

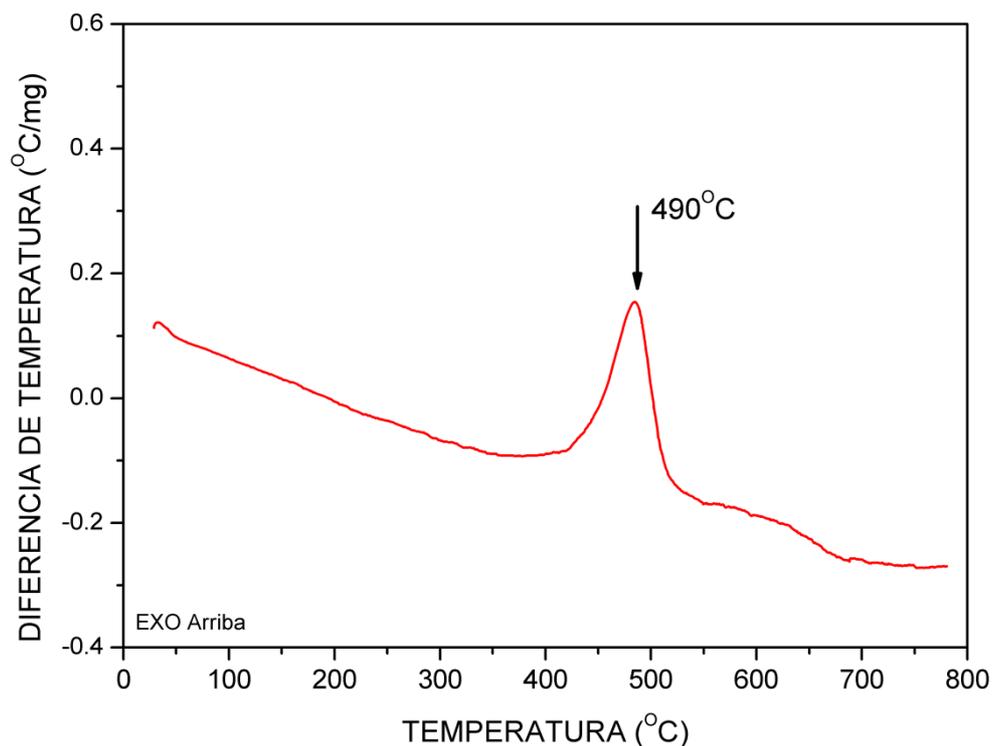


Figura 10. Análisis térmico diferencial de la Ferrierita obtenida en el ensayo 9

3.3. Análisis químicos

De acuerdo con los resultados de absorción atómica mostrados en la Tabla 5, se observa que la incorporación del silicio y el aluminio involucrados en la síntesis de los materiales fue satisfactoria. Sin embargo, cabe resaltar que el rendimiento de la reacción de síntesis es relativamente baja, dado que la relación Si/Al obtenida experimentalmente es menor que la calculada para el gel de síntesis.

Tabla 5. Resultados de los análisis químicos de la Ferrierita Ensayo 9 para silicio, aluminio y sodio

	%Si	%Al	%Na	Rel Si/Al _{Gel}	Rel Si/Al _{Exp}
ENSAYO 9	35.45	4.93	0.70	10	6.90

Se puede observar que para el ensayo 9 la relación Si/Al calculada en el gel de síntesis es mayor que la experimental, obtenida por absorción atómica, y por ende no hubo una incorporación total de silicio y aluminio a la red zeolítica. En este punto, la relación entre los parámetros de síntesis, las características estructurales y rendimientos del proceso de zeolitización no está del todo clara. Dicho proceso, es térmicamente activado y usualmente se da a elevadas temperaturas, dando lugar a cristales en un período de tiempo determinado relativamente corto. Esto conduce a resaltar que los mecanismos de formación de zeolitas son muy complejos debido a la conjugación de reacciones, equilibrios y variaciones en las solubilidades que ocurren en la mezcla de reacción (20).

Adicionalmente, en la síntesis de zeolitas se pueden encontrar valores de rendimientos de reacción altos, como ocurre para la zeolita Y, con rendimiento del 98% basado en Al₂O₃; en contraste con otros rendimientos más bajos como el de la ZSM-35 perteneciente a la familia FER, que alcanza un 60% basado en SiO₂(13).

3.4. Microscopía electrónica

En la Figura 11, se muestra la micrografía realizada a la Ferrierita obtenida en el ensayo 9. Pueden observarse conglomeraciones esféricas formadas por diminutos cristales aciculares (Figura 11) con un tamaño de partícula aproximado es de 20 μm, muy uniforme sobre toda la superficie. Algunos autores reportan diversas morfologías para los cristales de la Ferrierita sintética, obteniendo cristales rectangulares (21) o en forma de platos(22).

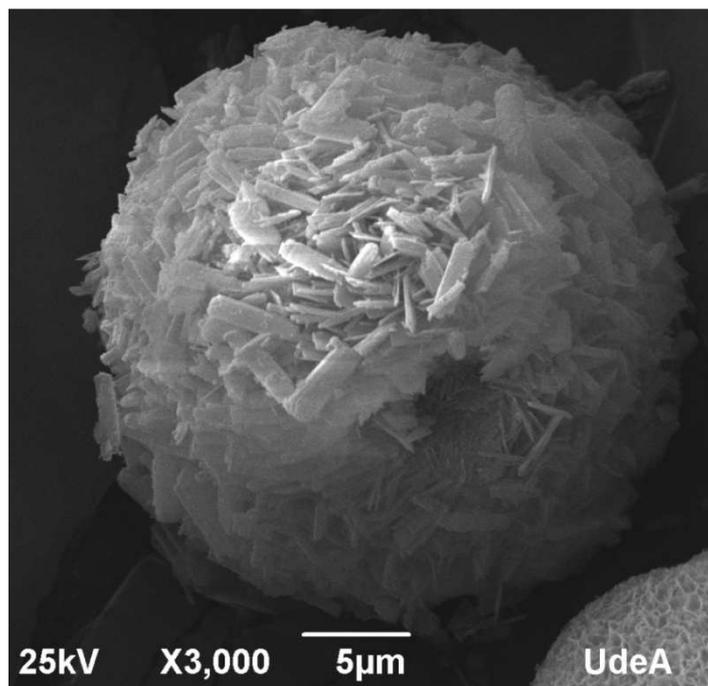


Figura 11. Micrografía de Ferrierita Ensayo 9 a 3000 aumentos.

4. CONCLUSIONES

- Se sintetizó exitosamente una zeolita con alto contenido de Ferrierita, usando como composición de gel $\text{Al}_2\text{O}_3:592.4\text{H}_2\text{O}:1.8\text{Na}_2\text{O}:20.1\text{SiO}_2:19.7\text{Pirr}$, y con temperatura y tiempo de cristalización de 200°C y 48 horas, respectivamente.
- Se evidenció que la formación de fase FER, para las condiciones de síntesis expuestas en este trabajo, no se favoreció con la presencia de etilendiamina como agente director de estructura. Esto es debido, en parte, a la alta reactividad que presenta dicha molécula orgánica con los grupos silanol de la superficie de la sílica; además de la baja presión de vapor del agente orgánico, lo que ocasiona la rápida evaporación antes de ser introducida a la mezcla de reacción.
- Adicionalmente se observó que la fase MOR se presenta como impureza en la formación de Ferrierita para una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23.6 en el gel de síntesis y en presencia de etilendiamina, mientras que la fase MFI se presenta como fase casi pura para relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por encima de 40.6, y en presencia de pirrolidina.
- Además, la agitación del gel fue un factor importante en la formación de fases cristalinas; donde a mayor tiempo de agitación del gel se presentó una fase más cristalina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento recibido por el programa de Sostenibilidad 2013-2014 de la Universidad de Antioquia.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [01] Anthony F. Masters, Thomas Maschmeyer "Zeolites: From curiosity to cornerstone". *Microporous and Mesoporous Materials*. 142. pp. 423-438. 2011.
- [02] Philip A. Vaughan. "The Crystal Structure of the Zeolite Ferrierite". *Acta Crystallographica*. 21. pp. 983-990. 1966.
- [03] A.A. Belhekar, R.K. Ahedi, S. Kuriyavar, S.S. Shevade, B.S. Rao, R. Anand, Z. Tvaruzkova. "Effect of acid sites of Al- and Fe-Ferrierite on m-xylene isomerization". *Catalysis Communications*. 4. pp. 295-302. 2003.
- [04] Kibby C. L., Perrota A., Massoth F. E. "Composition and catalytic properties of synthetic ferrierite". *Journal of Catalysis*. 35. pp. 256-272. 1974.
- [05] Xu W.Q., Yin Y.G., Suib S.L., Edwards J.C., O'Young C.L. "n-butene skeletal isomerization to isobutylene on shape-selective catalysts-ferrierite/ZSM-35". *Journal of Physical Chemistry*. 99. pp. 9443-9451. 1995.
- [06] Burzo, E., Landolt-Bornstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Condensed Matter. Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Metals". 27I5b. pp. 10-107. Springer. 2013.
- [07] Gottardi G., Galli E. "Natural Zeolites". 18. pp. 7-409. Springer-Verlag. 1985.
- [08] Wen-Qing XU, Yuan-Gen Yin, Steven L. Suib, Chi-Lin O'Young. "Coke Formation and Its Effects on Shape Selective Adsorptive and Catalytic Properties of ferrierite". *Journal of Physical Chemistry*. 99. pp. 758-765. 1995.
- [09] Wenyang X., Jianquan L., Wenyuan L., Huiming Z., Bingchang L. "Nonaqueous synthesis of ZSM-35 and ZSM-5". *Zeolites*. 9. pp. 468-473. 1989.

- [10] Pal-Borbely G., Beyer H.K., Kiyozumi Y., Mizukami F. "Synthesis and characterization of a ferrierite made by recrystallization of an aluminium-containing hydrated magadiite". *Microporous and Mesoporous Materials*. 22. pp. 57-68. 1998
- [11] Zuhail Gogebakan, Hayrettin Yucel, Ali Culfaz. "Crystallization Field and Rate Study for the Synthesis of Ferrierite". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46. pp. 2006-2012. 2007.
- [12] Man Xu, Dingfang Liu, Heather C. Allen. "Ethylenediamine at air/liquid and air/silic interfaces: protonation versus hydrogen bonding investigated by sum frequency generation spectroscopy". *Environmental Science Technology*. 40. pp. 1566-1572. 2006.
- [13] H. Robson, K.P. Lillerud. "Verified Synthesis of Zeolitic Materials". Amsterdam. Elsevier. 2001.
- [14] Yu, Jihong. Hermann van Bekkum, Avelino Corma, Ferdi Schütt Jiri Cejka. "Synthesis of Zeolites". *Introduction to Zeolite Science and Practice*. 168. pp. 39-103. Elsevier, 2007.
- [15] Herman van Bekkum, Avelino Corma, Ferdi Schütt Jiri Cejka. *Introduction to zeolite science and practice*. 137. pp. 37-67. Elsevier. 2007.
- [16] Gladys Agudelo H., Luis Norberto Parra H., Luz Angela Buitrago A. "Conversión de etanol a hidrocarburos utilizando la zeolita ferrierita". Universidad de Antioquia. Tesis para optar al título de Ingeniero Químico. 1996.
- [17] Joseph P. Giannetti, Anthony J. Perrotta. "Selective Hydrocracking with Ferrierite-Based Catalysts". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 14. 1. pp. 86-92. 1975.
- [18] IZA- Commission on Natural Zeolites. [Online] 8 21, 2005. [Cited: 05 05, 2015.] <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Ferrierite/ferrierite.htm>.
- [19] Coskun, Zuhail. "Synthesis and characterization of ZSM-35. School of Natural and Applied Science", Middle East Technical University. Tesis para optar al título de Master of Science. 2003.
- [20] Byrappa, K. Yoshimura, M. "Handbook of Hydrothermal Technology-A Technology for Crystal Growth and Materials Processing". William Andrew Publishing/Noyes. 2001.
- [21] Ranjeet Kaur Ahedi, A. N. Kotasthane, B. S. Rao, Abhijit Manna and B. D. Kulkarni. "Synthesis of Ferrierite-Type Zeolite in the Presence of a Catalytic Amount of Pyrrolidine and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate". *Journal of Colloid and Interface Science*. 236. pp. 47-51. 2001.
- [22] Smith W.J., Dewing J., and Dwyer J. "Zeolite synthesis in the SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-pyridine-H₂O system". *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*. 1. 85. pp. 3623-3628. 1989.
- [23] Ana B. Pinar, Paul A. Wright, Luis Gómez-Hortiguera, Joaquín Pérez-Pariente. "Synthesis of Ferrierite zeolite with pyrrolidine as structure directing agent: A combined X-ray diffraction and computational study". *Microporous and Mesoporous Materials*. 129. 1-2. pp. 164-172. 2010.