



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

"INFLUENCIA DE LA FORMA CATIONICA Y LA  
SUSTITUCION OXIGENO-FLUOR SOBRE EL  
AREA SUPERFICIAL DE LA ZEOLITA TIPO Y"

T E S I S

Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

RAFAEL RUIZ MIRANDA



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

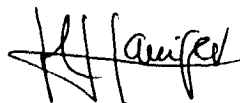
**Jurado asignado:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Francisco Javier Garfías Ayala</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Alberto Alarcón Díaz</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. José Saniger Blesa</b>
<b>1er. suplente</b>	<b>Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández</b>
<b>2do. suplente</b>	<b>Profa. María Cristina Torres Lomeli</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

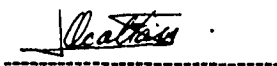
**Laboratorio de química de materiales  
Centro de Instrumentos U.N.A.M.**

**Asesor:**

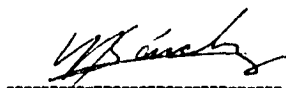


-----  
**Dr. José Saniger Blesa**

**Supervisores Técnicos:**

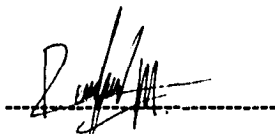


-----  
**I.Q. José Ocotlán Flores.**



-----  
**M. en C. Norma Angélica Sánchez Flores.**

**Sustentante:**



-----  
**Rafael Ruiz Miranda**

## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo:

**A mi madre Alma Estela Miranda Acevedo  
por todo su Amor, Sacrificio, Paciencia y por ser una  
gran amiga.  
GRACIAS MAMA.**

A Li y Lita por todo su apoyo y amor.

A mi abuelo Beto, a quien le encantaría ver esta tesis.

A mis tíos César, Sergio, Leonel, Salvador, por todo su apoyo, consejos y cariño.

A mi hermana, por todos ratos agradables que pasamos juntos.

A mis tías Carol, Cheli, Irma, Lidia por su cariño y sus consejos.

A Arlene, Eli, Nicole, Veli, Bito, César, Leonel, Oscar, Sergio por que tener unos primos así. . .

A Fer mi hermano y amigo, por todas las que hemos pasado juntos y seguiremos pasando.

A Cynthia y Farah mis amigas de toda la vida, por estar ahí cuando las necesito.

**A Ari por su amor, comprensión, paciencia y por nuestros sueños e ilusiones.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Doctor José Saniger Blesa, por todo su apoyo, tiempo y paciencia dedicadas a este trabajo, así como por ser una gran persona, un excelente amigo y por todas las oportunidades que me ha brindado.**

**A Norma y Oco por su tiempo, paciencia y amistad.**

**A los profesores Alberto Alarcón y Francisco Garfías por su tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.**

**Al centro de instrumentos de la U.N.A.M.**

**A la U.N.A.M.**



## ÍNDICE

ÍNDICE	TEMA	PÁGINA
	Introducción	7
<b>CAPÍTULO 1 BASES TEÓRICAS</b>		
1.1	Catálisis.	10
1.1.2	Venenos	14
1.1.3	Propiedades físicas	15
1.2	Adsorción.	16
1.2.1	Isotermas de adsorción.	21
1.2.2	Isoterma de Langmuir.	24
1.2.2.1	Desarrollo de la isoterma de Langmuir.	25
1.3	Teoría de BET.	27
1.4	Métodos de medición del área superficial.	29
1.4.1	Método del punto "B".	32
1.4.2	Método de BET.	34
1.4.3	Otros métodos de medición de área superficial.	36
<b>CAPÍTULO 2 PROPIEDADES DE ZEOLITAS Y FLÚOR</b>		
2.1	Zeolitas.	40
2.1.1	Nomenclatura de zeolitas.	44
2.1.2	Estructuras zeolíticas.	44
2.1.3	Clasificación de las zeolitas.	47
2.1.4	Zeolitas tipo Y.	50
2.1.5	Modificación de las zeolitas.	53
2.2	Flúor.	55

2.2.1	Usos de flúor .	56
2.2.2	Fuentes y obtención de flúor.	57
2.2.3	Propiedades físicas del flúor .	59
2.2.4.1	Propiedades químicas del flúor .	60
2.2.4.2	<b>Metales.</b>	63
2.2.4.3	<b>No metales.</b>	63
2.2.4.4	<b>Halógenos.</b>	64
2.2.4.5	<b>Oxígeno.</b>	64
2.2.4.6	<b>Hidrógeno.</b>	64
2.2.4.7	<b>Gases nobles y nitrógeno.</b>	64
2.2.4.8	<b>Compuestos orgánicos.</b>	65
2.2.4.9	<b>Carbón y grafito.</b>	65
2.2.4.10	<b>Polímeros.</b>	65
2.2.5	<b>Operaciones con flúor</b>	65
2.2.5.1	<b>Manejo de flúor</b>	66

### **CAPÍTULO 3 EXPERIMENTACIÓN**

3.1	<b>Descripción del analizador de áreas superficiales</b>	69
3.1.1	<b>Calibración del aparato GEMINIS 2630.</b>	69
3.1.2	<b>Metodología para medir áreas superficiales en el GEMINIS 2630.</b>	70
3.1.2.1	<b>Preparación de la muestra.</b>	70
3.1.2.2	<b>Análisis de la muestra.</b>	71
3.2	<b>Análisis por medio de la espectroscopía infrarroja.</b>	72
3.3	<b>Fluoración.</b>	72
3.3.1	<b>Descripción del sistema de fluoración.</b>	72
3.3.2	<b>Preparación del sistema de fluoración.</b>	73
3.3.3	<b>Fluoración.</b>	75

## **CAPÍTULO 4 PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

4.1	Determinación de los parámetros experimentales de operación.	77
4.2	Datos experimentales para la zeolita tipo Y sódica	80
4.3	Datos experimentales para la zeolita tipo Y amónica	85
4.4	Datos experimentales para la zeolita tipo Y ácida	99

## **CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES**

5.1	Conclusiones	104
-----	--------------	-----

	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>107</b>
--	---------------------	------------

## INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

El área superficial de un material sólido es un parámetro de gran importancia en un amplio número de aplicaciones tanto ingenieriles como de ciencia básica. Las interacciones de un sólido con un fluido (líquido o gaseoso) ocurren en primera instancia en la interfase entre ambos, por lo que las características superficiales del sólido serán decisivas en el transcurso del proceso. La composición química de las especies superficiales del sólido junto con la naturaleza del fluido, son, desde luego, el punto más importante en la definición del tipo de interacción que ocurrirá, pero fijados ambos, el área superficial del sólido jugará un papel importante en la definición de factores tan importantes como la cinética y, en ciertos casos, hasta la conversión de la de la reacción.

El área superficial de un sólido está relacionada con el tamaño de partícula del mismo. En términos generales, para un sólido de baja porosidad, a menor tamaño de partícula mayor será su área superficial, por lo que ésta puede usarse como un método indirecto para evaluar el tamaño de partícula promedio de tales materiales. En el caso de sólidos porosos, el área superficial está íntimamente ligada al grado de porosidad del mismo; adicionalmente para materiales porosos cristalinos la pérdida de área superficial puede asociarse con la pérdida de cristalinidad del material, por lo que en estos casos se puede utilizar para evaluar de manera indirecta los cambios de cristalinidad en los procesos físico-químicos.

Las zeolitas son sólidos porosos de alta cristalinidad, con un uso industrial muy extendido, y por las razones apuntadas anteriormente, la determinación de su área superficial es una importante herramienta para la caracterización de algunos de sus parámetros estructurales, tales como cristalinidad, forma catiónica, etc.

En este trabajo se presenta la puesta a punto de un procedimiento analítico para determinar el área superficial por adsorción de nitrógeno (método BET) y se aplica a la zeolita tipo-Y (faujasita) con diferentes formas catiónicas antes y después de ser sometidas a tratamientos con flúor elemental en condiciones diversas de presión, con el fin de evaluar los cambios estructurales que el proceso de fluoración pueda inducir en las diferentes formas catiónicas de la zeolita-Y.

En el primer capítulo se presenta una descripción del fenómeno catalítico, su relación con el área superficial, así como las bases y los métodos para la determinación de la misma.

En el capítulo dos se hace referencia a los materiales utilizados en la realización de este trabajo: las zeolitas y el flúor.

La técnica experimental, así como la descripción de los equipos utilizados se tratan en el capítulo tres.

Los resultados obtenidos y un análisis de los mismos se realiza en el capítulo 4, presentación y análisis de resultados. Por último las conclusiones son expuestas en el capítulo 5.

## **CAPITULO 1**

### **BASES TEÓRICAS**

## 1.1 CATÁLISIS

En 1835 apareció el término *CATÁLISIS*, que fue acuñado por el químico sueco Jons Jacob Berzelius, para describir la influencia de ciertas sustancias en la naturaleza de diversas reacciones, sustancias que por sí mismas parecían no sufrir ningún tipo de cambio durante la reacción.

Berzelius atribuyó a este tipo de sustancias una fuerza catalítica capaz de despertar el potencial necesario para que ocurrieran ciertas reacciones químicas que normalmente no se llevarían a cabo. En términos modernos podemos definir a la catálisis como:

“La rama de la ciencia que se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, la cual da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la rapidez de la reacción”

Existen dos aspectos importantes en esta definición. Por un lado debe puntualizarse que el fenómeno de la catálisis puede incrementar o disminuir la rapidez de una reacción (a los catalizadores que realizan la función de disminuir la rapidez de una reacción se les denomina **INHIBIDORES**) en segundo lugar la catálisis puede influir en la selectividad de las reacciones, proporcionando de esta manera productos con mayor pureza. Además podemos mencionar que:

1. La sustancia que actúa como catalizador se recupera al final de la reacción.
2. La catálisis no afecta el equilibrio termodinámico de la reacción, debido a que el cambio de la energía libre de Gibbs depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria seguida.



El equilibrio termodinámico entre reactivos y productos no se ve modificado por la presencia de un catalizador. La catálisis propone una nueva ruta energética para la reacción química, pero los estados inicial y final del sistema son los mismos para la reacción catalizada y la no catalizada; es decir, que la conversión de las reacciones químicas no se ve alterada por la catálisis. Si una reacción se lleva a cabo sin catalizador en 3 horas y tiene una conversión del 30%, al introducir un catalizador adecuado a esa reacción, lo que se esperaría que ocurriera es que en condiciones iguales de reacción, (temperatura , presión , agitación, concentración de reactivos , etc...) ésta, se llevará a cabo en un tiempo menor pero manteniendo el mismo porcentaje de conversión.

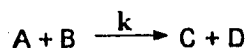
La catálisis puede dividirse en dos grandes bloques: la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. La catálisis homogénea es la que ocurre en reacciones donde el catalizador, los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase. Las reacciones ácidas y básicas en fase acuosa son de éste tipo.

El término catálisis heterogénea se refiere a los fenómenos catalíticos que se llevan a cabo con catalizadores en un estado de agregación diferente al de la fase reactiva, por ejemplo:

Tabla 1.0

Fase catalizador	Fase mezcla reaccionante
sólido	gas
sólido	líquido
líquido	gas

Considerando una reacción química cualquiera:



donde  $k$  representa al catalizador, se puede, en forma general describir el fenómeno catalítico como :



El catalizador ofrece al sistema reaccionante una trayectoria diferente para la transformación de reactivos a productos.

Para que una reacción catalítica heterogénea ocurra, deben llevarse a cabo una serie de procesos físicos y químicos en una secuencia adecuada, Hougén y Watson (1) han propuesto los procesos que ocurren a nivel molecular en la siguiente forma:

1. Transferencia de masa de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Difusión molecular y/o de Knudsen de los reactivos al interior de la estructura porosa de la partícula catalítica.
3. Adsorción de por lo menos uno de los reactivos en el sitio activo.
4. Reacción en el sitio activo.
5. Desorción de los productos desde los sitios activos.
6. Transferencia de los productos del interior de los poros a la superficie del catalizador.
- 7.- Transferencia de los productos de la superficie del catalizador al seno de la fase fluida.

Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos de tipo superficial, por lo que se verán favorecidos si los catalizadores sólidos presentan superficies muy extensas para el contacto con los reactivos.

Obtener áreas superficiales de más de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  por medio de subdividir los materiales catalíticos no porosos es difícil, por lo que se hace necesario el uso de materiales porosos para aumentar el área superficial, ya que para que un catalizador resulte efectivo debe presentar áreas superficiales que van de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta más de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Cuando un material catalítico no se puede preparar de manera que presente áreas superficiales grandes, se pueden utilizar sustancias que sí se pueden preparar de esa forma y sobre las cuales se dispersa el material catalítico, a este tipo de sustancias se les denomina soportes o portadores. La gel de sílice y la alúmina son soportes de uso común.

Otros aspectos importantes acerca de los catalizadores son :

- **Actividad para la reacción :** la actividad para la reacción puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma (en determinadas condiciones de presión , temperatura y espacio-velocidad) al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador presenta una actividad elevada cuando permite que una reacción se realice en condiciones no drásticas : presión y temperaturas bajas, tiempos menores de contacto etc, lo que conduciría a disminución en el gasto de energía, inexistencia de degradaciones térmicas y disminuir el tamaño de los reactores.
- **Selectividad,** la selectividad de un determinado producto es la cantidad del mismo obtenida en relación con la cantidad total del reactante transformado. La selectividad es uno de los factores más importantes en la consideración de un

catalizador. Valores bajos de la selectividad implican mayores gastos de separación y purificación de los productos, pérdida de materias primas y en general un mayor gasto de operación.

- **Distribución de poros**, como se ha visto el área superficial grande de los catalizadores favorece la actividad catalítica, pero hay que tomar en cuenta que el tamaño de los poros es el que permite el libre paso tanto de los reactivos hacia el interior como de los productos hacia el exterior.

Probablemente la propiedad química más importante de un catalizador es su estabilidad. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantiene casi invariantes al transcurrir el tiempo de utilización. La buena estabilidad de un material catalizador implica que sea resistente a los llamados "venenos", frecuentemente presentes en los reactivos.

### **1.1.2 VENENOS**

Los venenos pueden ser clasificados de acuerdo a la forma en que actúan sobre el catalizador:

1. **Venenos depositados.** En esta categoría entra el carbón depositado en los catalizadores de la industria petrolera. El carbón cubre los sitios activos del catalizador y además tapa la entrada a los poros. Una manera de "limpiar" el catalizador es transformar el carbón a CO y CO<sub>2</sub> con aire o vapor.
2. **Venenos quimisorbidos.** Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino; la pérdida de actividad del catalizador se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre la concentración del veneno en la superficie del catalizador y la concentración del veneno en la corriente de reactivo. Si la fuerza de adsorción del veneno es baja, la actividad del catalizador se recupera cuando el veneno

es eliminado de los reactivos. En caso de que la fuerza de quimiosorción sea alta el envenenamiento es permanente.

3. **Venenos de selectividad.** Se sabe que algunos elementos presentes en la corriente de reactantes se adsorberán en la superficie catalizando después otras reacciones no deseadas, con lo que se contamina la corriente de productos y afecta la selectividad del catalizador instalado. Las pequeñas cantidades de metales en el petróleo; como el vanadio, níquel, hierro etc., pueden actuar como venenos con éste mecanismo. Cuando estas fracciones se someten a un craking catalítico, los metales se depositan en el catalizador actuando como catalizadores de deshidrogenación, resultando en un aumento de rendimiento en el hidrógeno y disminución en el de las gasolinas.
4. **Venenos de estabilidad.** Este tipo de venenos provoca un cambio en la estructura de los catalizadores con la consecuente pérdida de efectividad de los catalizadores. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento por estabilidad, a medida que aumenta la temperatura se pueden dar sinterizaciones y fusiones localizadas, afectando la estructura del catalizador.
5. **Venenos de difusión.** El bloqueo de las entradas a los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más común en este tipo de envenenamiento.

### **1.1.3 PROPIEDADES FÍSICAS**

- **Propiedades físicas.** Los catalizadores deben presentar una buena resistencia a la erosión y la abrasión. En algunos reactores la corriente gaseosa de reactivos pasa a través de un lecho de catalizador a elevadas velocidades lo que en ocasiones les provoca deterioro. Las mismas consecuencias pueden ocasionar las vibraciones y variaciones bruscas de presión o del flujo. Estos aspectos cobran vital importancia en reactores de lecho fluidizado o bien en

aquellos donde existe una recirculación parcial o total del catalizador. La formación de finos durante el uso industrial de un catalizador, aparte de la pérdida del material provoca caídas de presión , formación de pasajes preferenciales, cambio en la distribución y granulometría del sólido en el interior de los reactores etc. Los catalizadores deben presentar resistencia al impacto para evitar su deterioro en la carga del reactor así mismo deben presentar una morfología determinada, adecuada al uso que se le va a dar, lecho fluidizado o fijo. La morfología de los catalizadores resulta importante por su efecto sobre la caída de presión , velocidad de difusión de los reactivos y productos , etc.

- **Regeneración.** Los catalizadores tienden a perder actividad con el tiempo de empleo, a este fenómeno se le denomina desactivación. Cuando la desactivación ocurre paulatinamente en un lapso grande se le llama envejecimiento del catalizador, si ocurre abruptamente se debe a un efecto de envenenamiento. Las causas más comunes del envejecimiento son:
  - a) **Recristalización de la masa catalítica, aumento de tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área superficial.**
  - b) **Reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas no catalíticas.**
  - c) **Pérdida de materia activa.**

## 1.2 ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso en el cual átomos o moléculas de una sustancia se adhieren a la superficie de otro material, es decir hay una concentración preferencial en la intercara entre dos fases.

Existen dos tipos de adsorción : la adsorción física o *FISISORCIÓN* y la *QUIMISORCIÓN* o adsorción química.

Durante la adsorción las sustancias pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de diferente naturaleza. Cuando las fuerzas que mantienen a las moléculas adheridas a la superficie del material son análogas a la de los enlaces químicos (atracción coulombiana, iones de cargas opuestas ó formación de enlaces coordinados o covalentes) estamos hablando del fenómeno de quimisorción. Taylor sugirió el nombre de quimisorción para este tipo de combinación de moléculas gaseosas con superficies sólidas. Debido al calor de adsorción tan alto, en estos casos el  $\Delta H$  es comparable con las energías de enlace químico, las moléculas quimisorbidas pueden tener una energía diferente a la de las moléculas libres; en consecuencia la energía de activación para las moléculas quimisorbidas puede ser significativamente menor a la de un proceso homogéneo no catalítico. En estas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas, además la adsorción química se limita a una sola capa de moléculas sobre la superficie, es decir se forma una monocapa.

En el caso de la fisisorción las fuerzas que intervienen son del tipo de Van Deer Waals, dipolo - dipolo, o dipolo inducidos, con  $\Delta H$  comparables a los  $\Delta H$  de condensación. La energía de activación del proceso es de menos de 1 Kilocaloría/mol.

Una diferencia notable entre quimisorción y fisisorción es la velocidad con la que ocurre cada una de ellas, ya que el equilibrio en la adsorción física se alcanza de manera casi instantánea y es reversible. La adsorción física es un fenómeno tan rápido que la velocidad que se observa está dada por la velocidad con la cual las sustancias pueden ser transportadas a la superficie del sólido y no por la adsorción en sí. Por otro lado la quimisorción puede ocurrir a velocidades comparables a la adsorción física, o puede llevarse a cabo a velocidades muy bajas, dependiendo de la temperatura del proceso.

Una gran parte de las quimisorciones están caracterizadas por tener una energía de activación finita, por lo que para que puedan ser apreciadas deben estar en ciertas temperatura mínimas. Este fenómeno es conocido como *QUIMISORCIÓN ACTIVADA*. En algunos sistemas sin embargo, la adsorción química ocurre a velocidades elevadas aún a temperatura bajas y tiene energías de activación cercanas a cero. Por ejemplo la quimisorción de oxígeno e hidrógeno sobre varios tipos de superficies metálicas limpias a la temperatura del nitrógeno líquido. Estos casos son descritos con el término de *QUIMISORCIÓN NO ACTIVADA*.

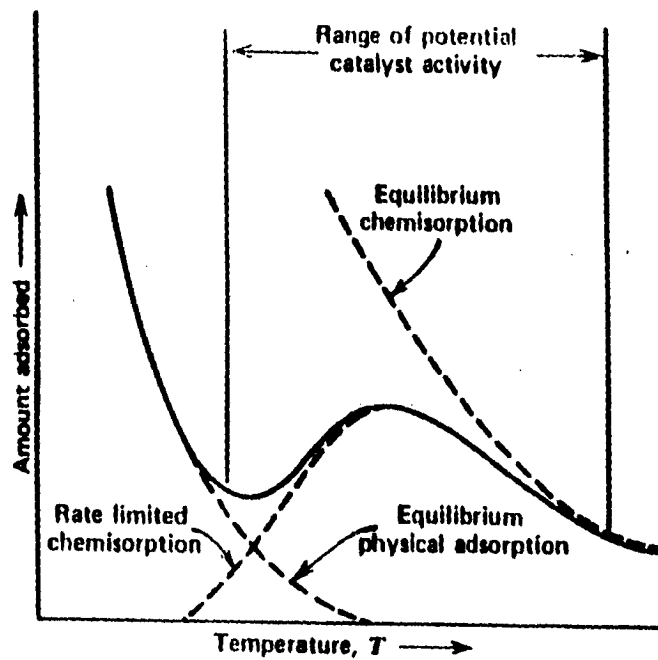
Otro aspecto que sirve para la diferenciación de la quimisorción y la fisisorción es el estudio de las velocidades de desorción. La energía de activación para una desorción de un estado de adsorción física está dada por sólo algunas cuantas Kilocorías/mol, mientras que en una adsorción química la energía de activación va más allá de las 20 Kcal/ mol.

Un criterio empírico para diferenciar entre los dos tipos de adsorción está basado en el efecto de la temperatura sobre la cantidad de la sustancia adsorbida. En la adsorción física la cantidad de gas adsorbida decrece monotónicamente conforme la temperatura se incrementa. Una cantidad importante de adsorciones físicas no ocurren a temperaturas mayores a la



temperatura normal de ebullición del adsorbato a la presión de operación, en cambio, la quimisorción puede ocurrir a la temperatura de ebullición del adsorbato e incluso, cerca de la temperatura crítica del material (figura 1.0).

Figura 1.0 Efecto de la temperatura sobre la cantidad de gas adsorbida.



El grado de adsorción física disminuye a medida que la temperatura aumenta y por lo general es muy pequeña por arriba de la temperatura crítica del material adsorbido. ( La cantidad de material físicamente adsorbido no se limita a una sola capa de moléculas en especial cerca de la temperatura de condensación del adsorbato). La adsorción física es muy útil en la determinación de propiedades físicas de los catalizadores sólidos porque de esta forma pueden ser evaluadas las propiedades como el área superficial, el tamaño y volumen de poro de los catalizadores, como se verá a continuación .

**Tabla 1.1**

**Comparación de la quimiosorción y la adsorción física**

Parámetro	Adsorción química	Adsorción física
Adsorbente	Algunos sólidos.	Todos los sólidos.
Adsorbato	Algunos gases químicamente reactivos.	Todos los gases por debajo de la temperatura crítica.
Intervalo de temperatura	temperaturas generalmente altas..	Temperaturas bajas.
Calor de adsorción	Alto (del orden de los calores de reacción).	Bajo ( de la magnitud de DH de condensación).
Velocidad	Puede ser rápida o lenta dependiendo de la temperatura.	Muy rápida, suele estar limitada por la difusión.
Energía de activación	No activada, baja E Activada, alta E	Baja E.
Rango de acción	Capa monomolecular	Es posible la formación de multicapas.
Reversibilidad	Generalmente reversible.	Altamente reversible.
Importancia	Para la determinación del área superficial de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales.	Para la determinación del área superficial y tamaño de poros.

### 1.2.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

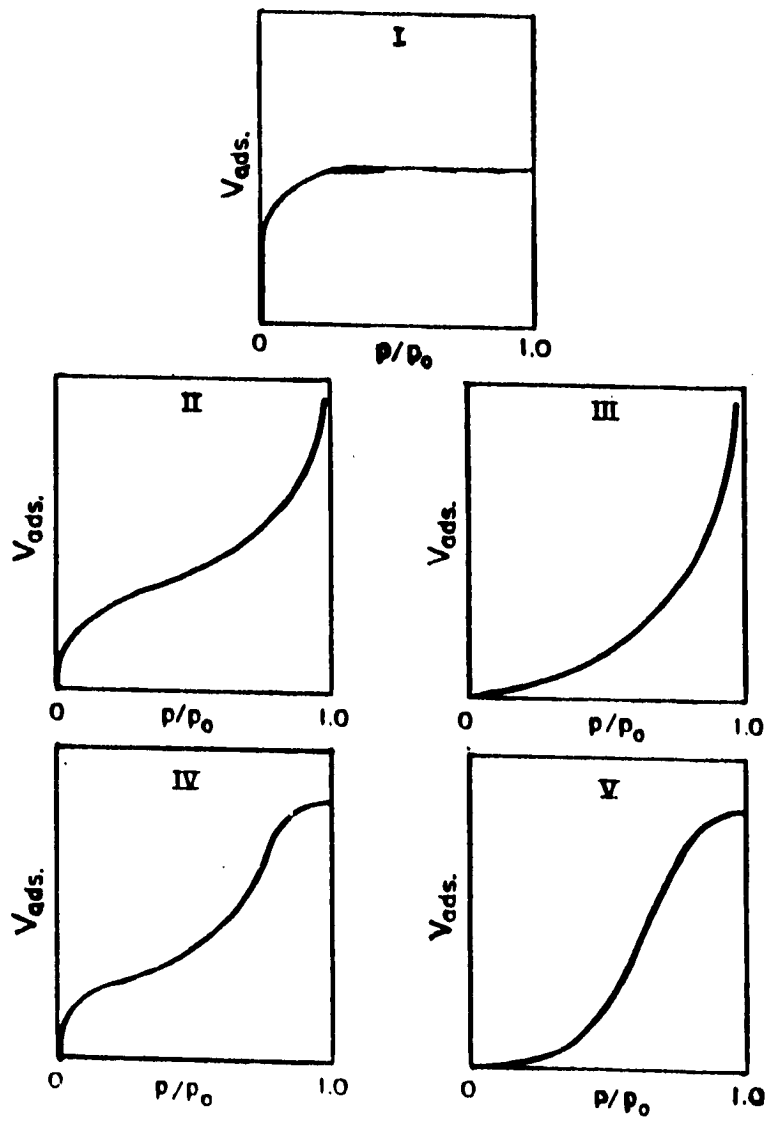
Una isoterma de adsorción es la relación entre la presión del gas que se adsorbe y la cantidad adsorbida a una temperatura específica. En una gráfica típica de isotermas de adsorción se representa con  $P/P_0$  en las abscisas, donde  $P$  es la presión medida del adsorbato y  $P_0$  es la presión de saturación o liquefacción del adsorbato a la temperatura fijada. En las ordenadas se utiliza el volumen adsorbido en centímetros cúbicos en condiciones de presión y temperatura estándar por gramo de adsorbente.

La presión relativa  $P/P_0$  es utilizada como variable independiente para de esta manera disminuir las pequeñas fluctuaciones que la temperatura puede tener.

La región de formación de una monocapa de nitrógeno es generalmente considerada la porción de la gráfica por debajo de 0.1 de la presión relativa (3). La región de multicapa de nitrógeno se refiere a la sección de la gráfica por arriba de la presión relativa de 0.1 . La condensación capilar ocurre después de un valor de 0.4 de  $P/P_0$  hasta un valor de 1.0. Los tres fenómenos : Adsorción de una monocapa, adsorción multicapas y la condensación capilar, pueden ser interpretadas a partir de una isoterma de adsorción .

Las isotermas de adsorción fueron clasificadas por Brunauer y su colaboradores en cinco tipos diferentes (4). Figura 1.2

Figura 1.2 Forma de las isothermas de adsorción según Brunauer



El tipo I se refiere a la isoterma de adsorción de Langmuir por que se aproxima bastante a la adsorción de una sola capa de moléculas. Este es el tipo de comportamiento que se esperaría en una quimiosorción.

El tipo II es un ejemplo común del comportamiento de una adsorción física ,tiene una forma de "S" con una aproximación asintótica al eje de las abscisas ( $P/P_0$ ), esta forma describe una adsorción multicapas.

Los tipos III y V son relativamente raros. Un ejemplo del tipo III es bromo sobre sílica gel o agua sobre grafito. Son casos típicos donde las fuerzas de adsorción de monocapa son débiles.

El tipo IV es similar al tipo II excepto por un volumen limitado de poros indicado por la línea paralela al eje  $P/P_0$  al acercarse al valor de 1.0 de presión relativa.

En la región de media presión existe similaridad en las gráficas del tipo II, IV, V . En las partes de las gráficas de muy baja presión todos los tipos de isothermas presentan un comportamiento cercano al lineal entre la presión y la cantidad adsorbidos.

Existen tres aproximaciones que pueden ser utilizadas para la obtención de expresiones matemáticas que representen las isothermas de adsorción. La primera utiliza expresiones cinéticas de las velocidades de adsorción y desorción(5,6). En el equilibrio estas dos velocidades deben ser iguales. Una segunda aproximación utiliza la termodinámica estadística y la tercera hace uso de la termodinámica clásica.

### **1.2.2 ISOTERMA DE LANGMUIR**

La isoterma de Langmuir nos proporciona un mecanismo simple del proceso de adsorción y se obtiene una expresión matemática relativamente simple, que incluso se puede utilizar para estimar áreas superficiales .

La isoterma de Langmuir corresponde a una idealización del proceso de adsorción y para obtenerse deben aceptarse las siguientes suposiciones :

- 1. Toda la superficie del catalizador tiene la misma actividad para la adsorción ; es decir, es una superficie lisa. Sin embargo, se puede emplear el concepto de superficie irregular con los centros activos, si se supone que todos los centros activos tienen la misma actividad para la adsorción y que el resto de la superficie no tiene, o bien se puede usar una actividad promedio.**
- 2. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas. Esto quiere decir que la cantidad adsorbida no tiene efecto en la velocidad de adsorción por centro.**
- 3. Toda adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo, y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.**
- 4. El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.**
- 5. La adsorción es localizada y ocurre por colisiones de moléculas de gas contra sitios vacíos.**

### 1.2.2.1 DESARROLLO DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de Langmuir asume que la velocidad de adsorción en la superficie es proporcional a el producto de la presión parcial del adsorbato en la fase gaseosa y de la fracción del adsorbente que está desocupada. Si la fracción de la superficie que está ocupada por moléculas adsorbidas se le denomina por  $\theta$ , entonces la fracción desocupada será  $(1-\theta)$  si no existen otras especies adsorbidas. La presión parcial del adsorbato en fase gaseosa será denominada por  $P$ , la velocidad de adsorción es :

$$r_{\text{adsorción}} = k P (1 - \theta) \text{ ----- (1)}$$

donde  $k$  es una constante de pseudo velocidad para el proceso de adsorción.

La velocidad de desorción depende únicamente del número de moléculas adsorbidas entonces tenemos:

$$r_{\text{desorción}} = k' \theta \text{ ----- (2)}$$

En el equilibrio las dos velocidades se consideran iguales :

$$\begin{aligned} r_{\text{adsorción}} &= r_{\text{desorción}} \\ k P (1 - \theta) &= k' \theta \text{ -----(3)} \end{aligned}$$

Despejando  $\theta$  :

$$\theta = \frac{k P}{k' + k P} \text{ -----(4)}$$

Dividiendo numerador y denominador entre  $k'$  y definiendo  $K = k / k'$  obtenemos :

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \text{ -----(5)}$$

Si a  $\theta$  lo definimos como :  $\theta = V / V_m$  donde  $V$  es el volumen total adsorbido y  $V_m$  es el volumen que ocupa una monocapa tenemos:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{K P}{1 + K P} \quad \text{-----(6)}$$

Esta ecuación puede ser reordenada para tener la ecuación de una línea recta :  $Y = mX + b$

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{K V_m} \quad \text{-----(7)}$$

donde  $1/ V_m$  es la pendiente de la recta y la ordena al origen es  $1/ K V_m$  , estos datos se pueden obtener de una gráfica de  $P/V$  vs  $P$ , dicha gráfica debe ser lineal con pendiente de  $1/V_m$ , de ésta manera se puede determinar el volumen de la monocapa, el cual, puede ser transformado a la cantidad de moléculas que contiene la misma, dividiendo por el volumen molar en las condiciones de referencia y multiplicando por el número de Avogadro ( $N_0$ ).

Cuando se tiene el número de moléculas, se puede multiplicar por el área cubierta por cada una de las moléculas ( $\alpha$ ) y la superficie total cubierta por moléculas del adsorbato puede ser obtenida por la siguiente ecuación :

$$S = \left( \frac{V_m N_0}{V \text{ referencia}} \right) \alpha \quad \text{-----(8)}$$



Donde S es el área superficial (m<sup>2</sup>/g) , N<sub>0</sub> es el número de Avogadro (6.023 x 10<sup>23</sup> moléculas/mol) ,V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa adsorbida a las condiciones de referencia (cm<sup>3</sup>), V<sub>referencia</sub> es el volumen molar a las condiciones de referencia (cm<sup>3</sup>/mol) y α es el área ocupada por una molécula de adsorbato (cm<sup>2</sup>).

### 1.3 TEORÍA DE BET

La teoría más conocida y más ampliamente utilizada sobre la adsorción de multicapas es la desarrollada por Brunauer, Emmett, y Teller y es conocida por las iniciales de cada uno de los realizadores de la misma, es la teoría de BET. La teoría BET es la primera que pudo explicar más de un tipo de isoterma de adsorción , tiempo después Brunauer , Deming, Deming y Teller extendieron la teoría BET. En la forma extendida es posible obtener los cinco tipos de isotermas como casos especiales. Las ecuaciones obtenidas daban curvas muy parecidas a las obtenidas experimentalmente en un amplio rango de presiones.

El modelo BET toma en cuenta la adsorción multicapas y es la base para la determinación de las áreas superficiales en catalizadores heterogéneos.

La aproximación de BET es esencialmente una extensión de la teoría de Langmuir. Las fuerzas de tipo Van Deer Waals son las propuestas como las dominante en el proceso y la adsorción de todas las capas se supone de tipo física no química.

La ecuación BET es :

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P) \left[ 1 + \frac{(c-1)P}{P_0} \right]} \text{-----(9)}$$

Donde  $c$  es una constante exponencial relativa a los calores de adsorción de la primera capa de moléculas y el calor de liquefacción,  $P_0$  es la presión de saturación,  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $V$  es el volumen total adsorbido. La ecuación anterior puede reordenarse para obtener una ecuación más conocida:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)x}{V_m c} \quad \text{-----(10)}$$

de donde  $x$  es la presión normalizada  $P / P_0$ .

Como puede observarse, ésta ecuación representa una línea recta con pendiente  $m = (c-1) / V_m c$  y ordenada al origen  $b = (1 / V_m c)$ . De una gráfica experimental  $x / v(1-x)$  vs  $x$  pueden obtenerse el valor de  $b$  y  $m$ . De esta manera tenemos dos ecuaciones y dos incógnitas, resolviendo el sistema obtenemos los valores de  $V_m$  y  $c$ .

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{-----(11)}$$

$$c = 1 + (m/b) \quad \text{-----(12)}$$

Con el valor de  $V_m$  resultante y aplicando la ecuación (8) se obtiene el área superficial de los catalizadores por medio de la ecuación de BET.

Si se restringe el número de capas que se pueden adsorber una sobre otra como en el caso de capilares muy estrechos de catalizadores porosos, el análisis de BET debe ser modificado como sigue. Si definimos a  $n$  como el número total de capas permitidas se obtiene la ecuación:

$$V = \frac{V_m c x [ 1 - (n+1)x^n + nx^{(n+1)} ]}{(1-x)[ 1 + (c-1)x - cx^{(n+1)} ]} \quad \text{-----(13)}$$

Cuando  $n = 1$ , la ecuación se reduce a la forma de la ecuación de Langmuir, con la adecuada elección de los parámetros de la ecuación se pueden obtener los cinco tipos de isothermas vistas anteriormente.

Desde la publicación del clásico trabajo de Brunauer, Emmett, y Teller muchos otros científicos han desarrollado teorías más elegantes y complicadas del proceso de adsorción, sin embargo la teoría de Langmuir y BET continúan siendo las más significativas para las aplicaciones que requiere la ingeniería química.

#### **1.4 MÉTODOS DE MEDICIÓN DE ÁREAS SUPERFICIALES**

La idea general de cuantificar la adsorción como un medio para obtener el área superficial no es nueva. Benton (7) trató de medir el área superficial de catalizadores de platino por la quimiosorción de monóxido de carbono e hidrógeno ; de Boer y Dippel (8,9) propusieron la medición del área superficial de los cristales de fluoruro de calcio por la quimiosorción de vapor de agua.

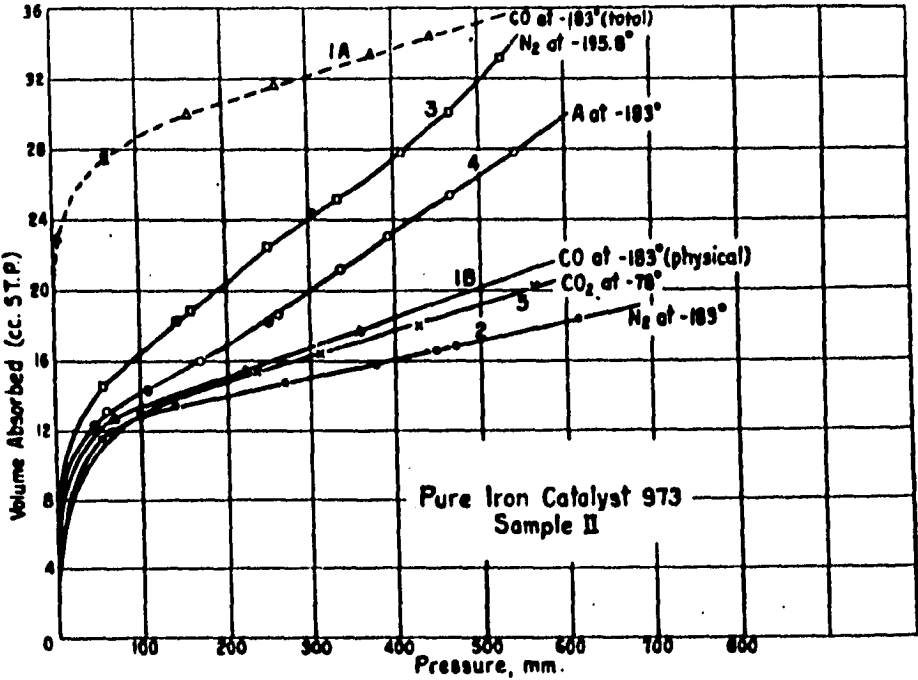
En ciertos casos específicos la quimiosorción es un medio efectivo para la medición del área superficial de catalizadores sólidos. Sin embargo en general existe una incertidumbre considerable respecto a si el gas quimiosorbido en la superficie , realmente corresponde a el área total del catalizador o únicamente a una parte del mismo.

La adsorción física ha sido frecuentemente utilizada para tener alguna idea acerca de las áreas superficiales de diferentes catalizadores así como los cambios que sufren determinados catalizadores al ser tratados o sinterizados. Benton y White (10) en un estudio de adsorción de baja temperatura de monóxido de carbono y nitrógeno en catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco pudieron dar con una pista para obtener un posible método para la medición de

áreas superficiales. Cuando ellos obtuvieron un isoterma de adsorción con forma de S, con nitrógeno a  $-191.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en un catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco, notaron un cambio drástico de la forma de la curva alrededor de los 120 mm de presión. Benton y White sugirieron que tal punto podría corresponder al final del llenado de la primera capa de gas adsorbido y el principio de la segunda capa de moléculas adsorbidas. Es evidente que si se puede determinar un punto de la isoterma el cual marcara el volumen de gas adsorbido necesario para la formación de una sola capa de moléculas adsorbidas, una simple multiplicación del número de moléculas en ese volumen por el área cubierta de cada molécula nos daría el área superficial absoluta del material examinado.

El primer grupo de resultados obtenidos por Brunauer y Emmett (11) se muestran en la figura (1.3). Estas isotermas marcan el inicio de una investigación que culminó en el desarrollo de un método simple, efectivo y preciso para la determinación de áreas superficiales de catalizadores sólidos.

Figura 1.3 Primeros resultados obtenidos por BET



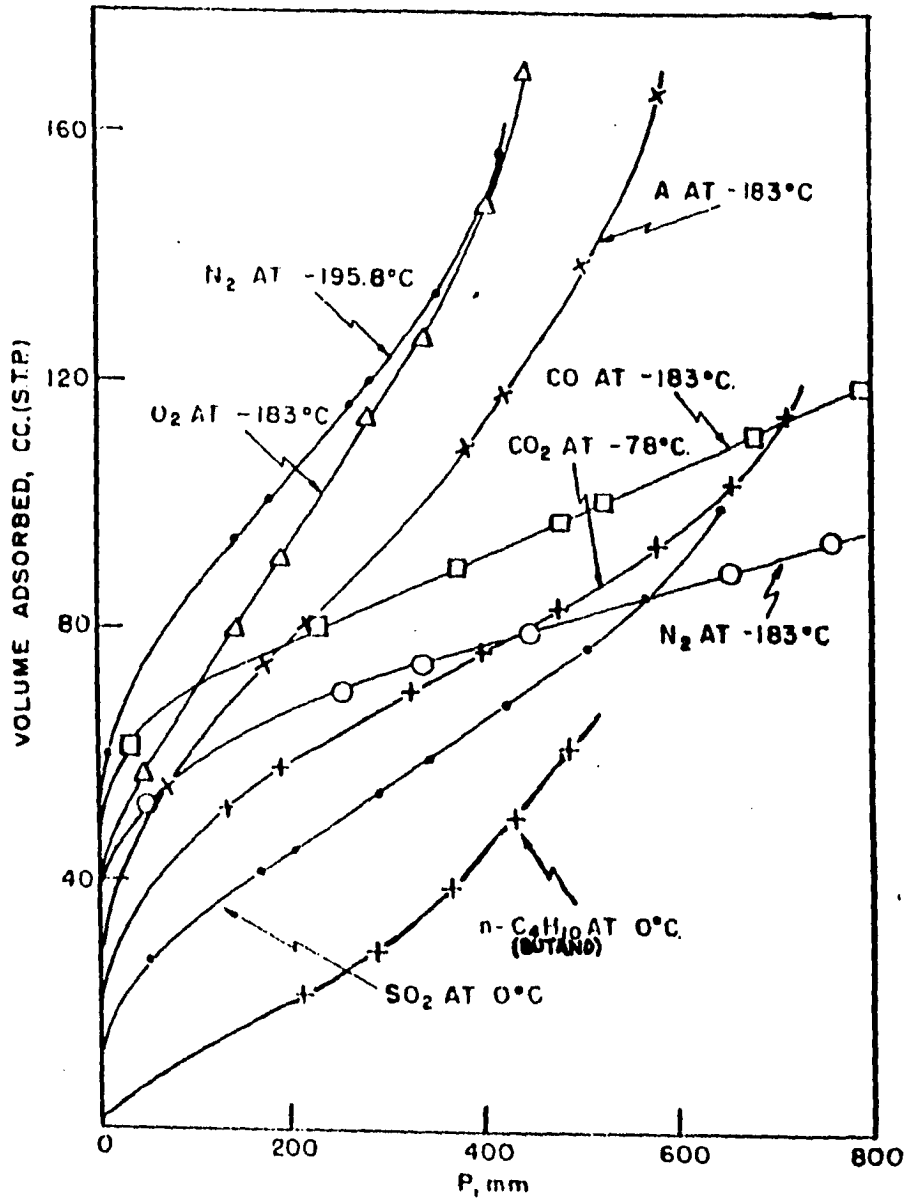
#### 1.4.1 MÉTODO DEL "PUNTO B "

Un examen superficial de las isothermas de la figura (1.3), muestra que el cambio drástico señalado por Benton y White no existe. La desaparición de el punto marcado por Benton y White se debe a correcciones aplicadas para la ley de los gases ideales en las condiciones del gas adsorbido a temperaturas del aire líquido. Sin embargo las isothermas corregidas todavía contienen un punto que puede relacionarse con la formación de una monocapa de gas adsorbido. Todas las isothermas se caracterizan por tener una zona lineal que se extiende por varios cientos de mm de presión.

Además los gases conteniendo moléculas de tamaños semejantes presentan en las isothermas porciones lineales aproximadamente en el mismo volumen de gas adsorbido. Parece razonable concluir que para los gases utilizados la parte lineal de sus isothermas representa el llenado de la segunda capa de gas adsorbido. Con esta base, el principio de la parte lineal de las isothermas con la forma de la figura (1.3) representaría el final de la formación de la primera capa de gas adsorbido, éste punto fue denominado "punto B" .

El uso de gases como nitrógeno, argón, CO, CO<sub>2</sub>, oxígeno, en bajas temperaturas sobre fierro y sobre varios tipos de sólidos finamente divididos, llevó a la conclusión que el método del punto B utilizando los gases antes mencionados, puede ser utilizado para la obtención del áreas superficiales de sólidos porosos. Las mediciones se realizaron a temperaturas cercanas a las de ebullición del gas respectivo utilizado. Sin embargo experimentos similares con gases como el butano (figura 1.4), dieron como el resultado que el método del punto B no puede ser aplicado para varios tipos de gases puesto que las isothermas obtenidas son casi lineales en su totalidad. Con esta forma es imposible obtener un punto B de la isoterma.

Figura 1.4 Isotermas de adsorción para varios gases



En vista del fallo del método del punto B, para utilización de cualquier tipo de gas sobre cualquier tipo de sólido, parecía redituable buscar una teoría cuantitativa de adsorción física con la cual se pudiera graficar los datos de los experimentos de adsorción de manera tal que se pueda obtener el volumen de gas que se requiere para la obtención de una monocapa adsorbida. Esta teoría fue la culminación del trabajo de Brunauer, Emmett y Teller antes mencionado.

#### 1.4.2 MÉTODO BET

Como se mencionó anteriormente la teoría BET desarrolló una ecuación (ver ecuación 13) de suma utilidad para el tratamiento de la adsorción multicapas. El uso del método de BET para la obtención del área superficial de un sólido involucra la estimación del área que ocupa una sola molécula del gas adsorbido. En la ausencia de un criterio para realizar esta tarea, Emmett y Brunauer sugirieron calcular el área de cada molécula de gas adsorbida apartir de la densidad del adsorbato líquido o sólido de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\text{Área por molécula de adsorbato} = \frac{4(0.866) \left[ \frac{M}{4N_0\delta} \right]^{(2/3)}}{(2)^{1/2}} \text{-----(14)}$$

Donde M es el peso molecular del gas,  $N_0$  es el número de Avogadro y  $\delta$  es la densidad del adsorbato líquido o sólido. Esta ecuación se deriva de la suposición que las moléculas del adsorbato están unidas en un arreglo bidimensional sobre la superficie. El área ocupada por cada molécula será la proyección de la sección transversal del volumen molecular calculado apartir de la densidad del adsorbato líquido o sólido. En la tabla (1.2) se muestran los datos originales obtenidos por Emmet y Brunauer apartir de la ecuación (14).



**Tabla 1.2**  
Áreas moleculares calculadas de adsorbatos típicos.

Gas	Densidad del sólido	Temperatura °C	Área por molécula en A <sup>2</sup>	Densidad del líquido	Temperatura °C	Área por molécula en A <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	1.126	-253	13.8	.0751	-183	17.0
O <sub>2</sub>	1.426	-253	12.1	0.808	-195.8	16.2
Ar	1.65	-253	12.8	1.374	-183	14.1
CO		-253	13.7	0.763	-183	14.4
CO <sub>2</sub>	1.565	-253	14.1	1.179	-56.6	16.8
CH <sub>4</sub>		-80	15.0	0.392	-140	18.1
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		-253	32	0.601	0	32.1
NH <sub>3</sub>		-80	11.7	0.688	-36	12.9

Una comparación del Vm obtenido por el método de BET y el método del punto B (Tabla 1.3), utilizando como adsorbato nitrógeno a bajas temperaturas muestra una excelente concordancia entre ambos métodos.

**Tabla 1.3**  
Comparación del método BET y del punto "B" para la obtención de los volúmenes de gas de la monocapa.

Sólido	Vm cc/g	Punto B cc/g
Catalizador fierro 973 I	0.13	0.12
Catalizador fierro 973 II	0.29	0.27
Catalizador Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 954	2.86	2.78
Catalizador Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 424	2.23	2.09
Catalizador Fe - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> O 931	0.81	0.76
Catalizador Fe - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> O 958	0.56	0.55
Catalizador Fe-K <sub>2</sub> O 930	0.14	0.12
Catalizador de Cu fundido	0.05	0.05
Catalizador de Cu comercial	0.09	0.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel	53.3	50.5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> activado	6.08	6.14
Sílica gel	116.2	127.0

El uso repetido de las gráficas de BET revela ciertas ventajas con respecto al método del punto B. Para empezar al valor de  $V_m$  de isothermas obtenidas con experimentos realizados con adsorbatos tales como el n-butano fueron razonables en comparación con el volumen de nitrógeno requerido para la formación de una monocapa utilizando en ambos casos el método de BET. Por otra parte, se considera imposible seleccionar un punto B en isothermas de adsorbatos como el n-butano para la obtención del valor de  $V_m$ .

La otra ventaja de las gráficas de BET es que si se utiliza nitrógeno para realizar las isothermas, la experiencia ha demostrado que la ordenada al origen de tales isothermas tiende a ser muy pequeña. Aprovechando este hecho, si para un sólido que presenta isothermas del tipo II o IV se obtiene un punto en la isoterma de nitrógeno entre el rango de presiones de 0.1 - 0.35 de presión relativa, se puede trazar una línea recta entre este punto y el origen de la gráfica de la ecuación de BET, el valor de  $V_m$  obtenido de esta forma difiere en no más del 5% del valor obtenido de la gráfica de la ecuación de BET de varios puntos experimentales. Esto nos permite el calcular áreas superficiales con un número muy pequeño de datos experimentales (uno en realidad) lo cual reduce el tiempo de análisis de cada muestra.

#### **1.4.3 OTROS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL.**

Muchos otros investigadores han propuesto métodos para la obtención de áreas superficiales en base a la adsorción de gases sobre la superficies de los sólidos, como por ejemplo: Harkins y Jura(12,13,14), Askey y Feachem, Gregg y Maggs(16,17), Mizushima(19), Zhukhovitskiĭ y Rubinshteĭn(20), Hütting(15) etc... sin embargo estos métodos necesitan de la realización de experimentos adicionales para la obtención de los parámetros necesarios en las ecuaciones propuestas por estos investigadores, lo que resulta en un tiempo mucho mayor

para la obtención de resultados de una sola muestra, así como un incremento en el gasto de sustancias y materiales para la experimentación. En el mejor de los casos la diferencia entre estos métodos y el método de BET no es de más de 5% .

**Tabla 1.4**

**Comparación de los métodos de Harkins y Jura vs BET.**

\* áreas superficiales en metros cuadrados por gramo.

Sólido	Método de Harkins y Jura				Método de BET			
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
TiO <sub>2</sub>	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	10.5	13.8
TiO <sub>2</sub>	8.7	8.4		8.7	8.6	11.7	8.8	8.7
SiO <sub>2</sub>	3.2	3.3		3.3	3.2	4.2	3.2	3.6
BaSO <sub>4</sub>	2.4	2.3	2.2	2.3	2.4	2.8	2.1	2.4
ZrSiO <sub>4</sub>	2.9	2.7			2.8	3.5	2.7	
TiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.6	11.8			9.5	12.5	9.5	

Como puede apreciarse los dos métodos dan como resultado áreas muy parecida si no es que iguales, pero para el método de Harkins y Jura se necesita además de una gráfica de log p vs 1/V, el conocer el valor de una constante k por medios independientes, lo que involucra un experimento adicional.

Para sólidos no porosos se han realizado comparaciones de las áreas obtenidas por los métodos de adsorción de gas del punto B, BET, y de Harkins y Jura contra las mediciones de áreas superficiales obtenidas por métodos independientes. De estas comparaciones se observó que los tres métodos tienen una gran concordancia con los métodos independientes.

En el caso de los sólidos porosos no existen métodos independientes para la medición del área superficial de forma absoluta.

Se han desarrollado otras formas de medición de áreas superficiales que implican técnicas de rayos x, microscopía óptica y electrónica, permeabilidad, métodos electroquímicos, por adhesión, radiactivos etc...

Varios de estos métodos únicamente proporcionan la forma geométrica y el tamaño de la partícula, con estos datos sólo se puede obtener el área superficial de la superficie externa. De ésta manera la medición de áreas superficiales de sólidos porosos queda excluida cuando se utilizan estos métodos, además de que el uso de estos métodos implica la utilización de equipos más costosos y sofisticados, así como el gasto en materiales caros y peligrosos (como el uso de isótopos radiactivos).

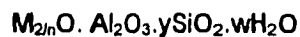
En conclusión, el método más utilizado para medir áreas superficiales de sólidos porosos y no porosos es el método de BET , por su simplicidad, seguridad, eficacia, costos y precisión.

## **CAPITULO 2**

### **PROPIEDADES DE ZEOLITAS Y FLÚOR**

## 2.1 ZEOLITAS

Las zeolitas fueron reconocidas como un nuevo grupo de minerales consistentes en aluminosilicatos hidratados de tierras alcalinas y alcalinotérreas por el mineralogista sueco Cronsted, al descubrir la estilbita en 1756. Como el mineral presentaba el fenómeno de intumescencia cuando era calentado con la flama de un soplete, él denominó a estos compuestos "ZEOLITAS", término que proviene de las palabras griegas ZEO y LITHOS que significan respectivamente piedra y hervir, es decir piedra que hierve. El por qué las zeolitas son consideradas como materiales especiales reside en sus propiedades particulares como son su carácter microporoso con dimensiones de poro muy regular, (lo cual permite el paso de algunos hidrocarburos al interior del cristal e impide el paso de otros, en función del tamaño y forma de las moléculas de hidrocarburos) sus cualidades para el intercambio iónico, su habilidad para desarrollar acidez interna y su alta estabilidad térmica. Las zeolitas constan de un esqueleto tridimensional formado por la combinación de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos entre sí por la compartición de oxígenos. Las zeolitas, pueden ser representadas por la fórmula empírica:



donde y es un número entre 2 y 10, n es la valencia del catión, y w representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. El estudio de las zeolitas se ha llevado a cabo por más de 200 años.

Las zeolitas minerales (o zeolitas naturales ) se consideran como componentes minoritarios en las cavidades de las rocas volcánicas y basálticas. El uso de la difracción de rayos x permitió examinar rocas sedimentarias de grano fino, lo que resultó en el descubrimiento de varios tipos de zeolitas en un amplio territorio del oeste de los Estados Unidos. Algunas zeolitas se presentan en cantidades suficientemente grandes para poder ser extraídas por medio de la

minería. Este tipo de zeolitas (como son la cabazita, erionita, mordenita, y clinoptilolita) son comercializadas para fines de adsorción.

Las zeolitas sintéticas empezaron su desarrollo con Barrer en 1948, año en el que se logró la primera síntesis artificial obteniendo la mordenita. Inspirado en el trabajo de Barrer, Milton de la división Linde de la Corporación Union Carbide, inició sus estudio en la síntesis de zeolitas en busca de mejorar la separación y purificación del aire. Entre los años de 1949 y 1954 Milton y su colaborador D.W. Breck descubrieron un numero signficante de zeolitas con usos comerciales, los tipos A, X, y Y. En 1954 la Union Carbide comercializó las zeolitas sintéticas como una nueva clase de materiales industriales para la separación y purificación. Las primeras aplicaciones fueron el secado de gases refrigerantes y de gas natural. En 1955 T.B. Reed y D.W. Breck reportaron la estructura de la zeolita tipo A. En 1959 Union Carbide vendió el proceso "ISOSIV" para la separación de n-parafinas, representando el primer uso a gran escala de la separación por medio de tamices moleculares selectivos. También en ese año Union Carbide vendió un catalizador en base a la zeolita Y para la isomerización.

En 1962 Mobil Oil utilizó la zeolita de tipo X como catalizador para la reacción de craking. En 1969 Grace describió la primera modificación química en basada en tratar a la zeolita Y con vapor a altas temperaturas para obtener una zeolita ultraestable. En 1967-1969 Mobil Oil reportó la síntesis de las zeolitas altas en silicio, la tipo beta y ZSM-5. En 1974 Henkel introdujo el uso de la zeolita A en detergentes como un remplazo para los ambientalmente controvertidos fosfatos. Para 1977 se utilizaban 22,000 toneladas de zeolita Y para el craking catalítico.

En la década de los 80's se llevó a cabo un extenso trabajo en la síntesis y aplicaciones de la ZSM-5 y ha proliferado un gran número de miembros de la familia de zeolitas de alto silicio. Esfuerzos considerables se han aplicado en

sintetizar tamices moleculares de silicatos metálicos, con metales tales como : galio, titanio, germanio y otros. Además en los 80's se desarrollaron las síntesis secundarias y modificación química de las zeolitas. Fueron reportadas estructuras enriquecidas con silicio en más de una docena de zeolitas utilizando técnicas como: la modificación termoquímica (un tratamiento largo de las zeolitas con vapor de alta temperatura), tratamiento a altas temperatura con tetracloruro de silicio y en bajas temperaturas con gas flúor.

Las propiedades de las zeolitas son exploradas en varios campos de la ciencia: química inorgánica y orgánica, fisicoquímica, química de los coloides, bioquímica, mineralogía, geología, química de superficies, oceanografía, cristalografía, catálisis y en todo tipo de tecnología de procesos en ingeniería química. El amplio uso que tienen las zeolitas incluye separación y recuperación de parafinas normales de hidrocarburos, catálisis en reacciones de hidrocarburos, secado de refrigerantes, separación de los componentes del aire, soportes catalíticos para el curado de plásticos y hules, recuperación de iones radiactivos de desperdicios nucleares en solución, remoción de compuestos de azufre y dióxido de carbono del gas natural, etc...



Tabla 2.0 Aplicación industrial de las zeolitas

<u>Adsorción</u>	<u>Separación</u>
-Endulzamiento de gases	-Parafinas lineales de ramificadas
-Purificación de gases industriales	-Xilenos
-Anticontaminantes ambientales	-Olefinas
<u>Intercambio iónico</u>	
Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de $Ca^{+2}$ y $Mg^{+2}$ ).	
Eliminación de iones $NH_4^+$ de aguas negras	
Soporte de fertilizantes y drogas medicinales	
Almacenamiento de desechos radiactivos ( $Cs^+$ y $Sr^{2+}$ )	
<u>Catalizadores y soportes de catalizadores.</u>	
Craqueo catalítico.	
Hidrocraqueo.	
Hidroisomerización.	
Transformación de metanol a gasolina.	
Alquilación.	
Isomerización de aromáticos.	
Polimerización.	
Síntesis orgánica.	
Química inorgánica.	

### 2.1.1 NOMENCLATURA DE LAS ZEOLITAS

No existe una nomenclatura sistemática para denominar a los materiales zeolíticos. Los materiales sintéticos desarrollados por Milton, Breck y colaboradores en Union Carbide fueron nombrados con letras del alfabeto arábigo, por ejemplo: las zeolitas A, X, Y, L. El uso del alfabeto griego fue introducido por las compañías Mobil Oil y Union Carbide para las zeolitas alfa, beta y omega. Varias de las zeolitas sintéticas que presenta las estructuras

topológicas de las zeolitas naturales son denominadas por su nombre natural mas el título de sintéticas, por ejemplo: mordenita sintética, chabazita sintética etc...

La literatura de los tamices moleculares se encuentra repleta de siglas para la denominación de las zeolitas: ZSM-5,-11 ..., ZK-4(Mobil); EU-1, NU-1 (ICI); LZ-210 y AIPO, SAPO, MeAPO, etc. La única publicación de nomenclatura de la UIPAC en 1979 a este respecto, se limita a las zeolitas conocidas hasta ese momento.

### **2.1.2 ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS**

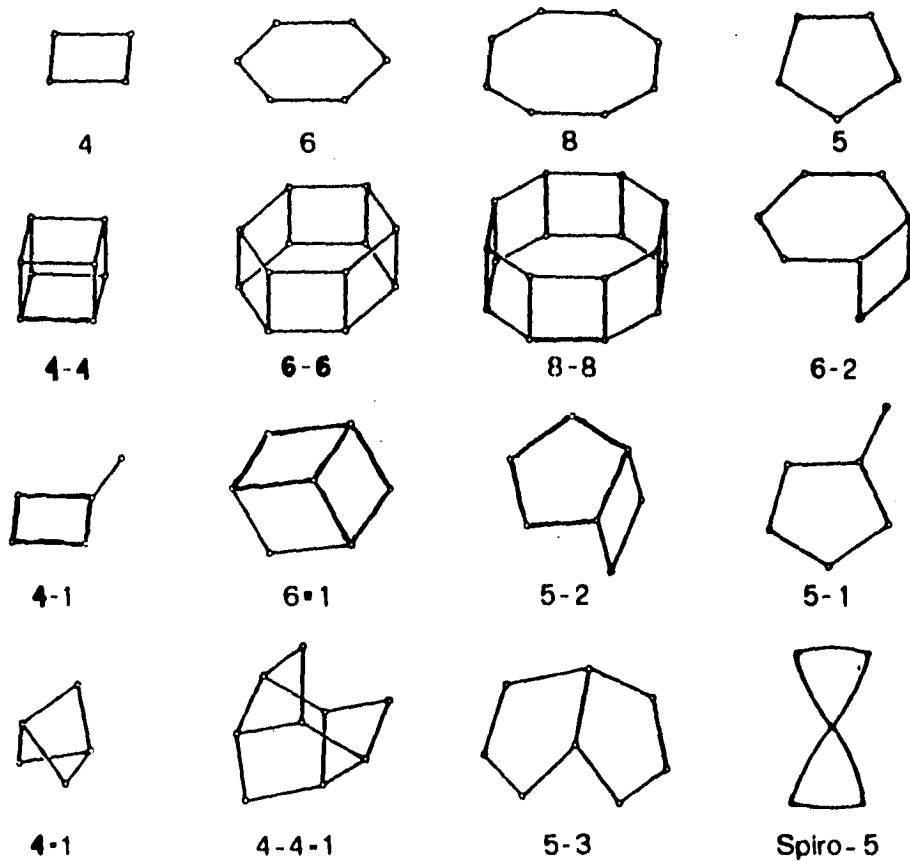
La estructura de una zeolita dada define, en una gran extensión su posibles aplicación industrial tanto en proceso físicos de separación.y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica.

Por lo general dichos procesos son producto del efecto de tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las diferentes moléculas de reactivos y productos. Este tamizado molecular depende del tamaño y de la forma de los canales y cavidades de la zeolita y de las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos.

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor del átomo central, generalmente aluminio y silicio. Las diversas zeolitas son obtenidas de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. Ello hace difícil concebir la construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja a través de una simple combinación de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  . La formación de las mismas puede visualizarse más fácilmente a través de unidades estructurales comunes o "unidades secundarias de construcción o SBU"

(fig.2.0)originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas. Existe otro tipo de estructura que es la que provee a la estructura de las zeolitas su uniformidad de tamaño de poro, esta basada en el arreglo de los oxígenos de los tetraedros de Si y Al (fig 2.1).

Figura 2.0 Unidades Secundarias de Construcción (SBU)



Se conocen más de 50 estructuras distintas de zeolitas. Estas estructuras presentan aberturas de poro de 0.3 a 0.8 nm, y volúmenes de poro de 0.1 a 0.35 cc/g. Tamaños típicos de poros (utilizando el arreglo de los oxígenos) se presentan en la figura 2.1:

Figura 2.1 Arreglo típico de oxígenos en diferentes tipos de zeolitas

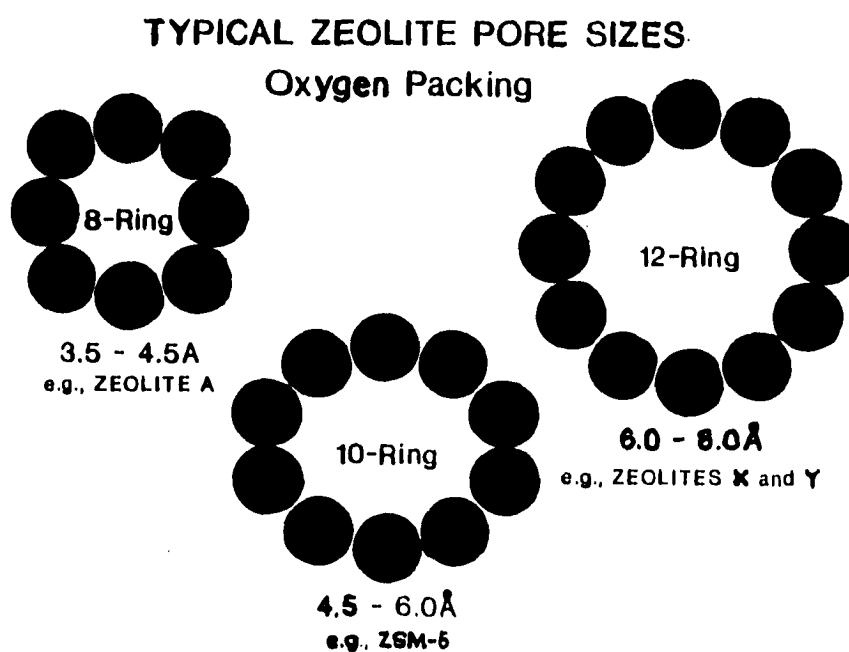


Figure 2. Typical zeolite pore sizes illustrated with oxygen packing model.

Se incluye en estas figuras las zeolitas de poro pequeño con anillos formados por 8 átomos de oxígeno, que tienen un diámetro de abertura libre de 0.30-0.45 nm, por ejemplo la zeolita A; zeolitas de poros medios, formados por anillos de 10 átomos de oxígeno y que se presentan en las zeolitas del tipo de la ZMS-5 con una abertura de diámetro de 0.45-0.60 nm; y las zeolitas de gran tamaño de poro como las del tipo X y Y con anillos formados por 12 átomos de oxígeno y tamaño de la apertura de 0.8 nm. El efecto de tamiz molecular se ilustra en la figura (2.2) en la cual se ve a una molécula de n-octano pasando a través del poro de una zeolita A cálcica con una apertura del poro formado por 8 átomos de oxígeno, y en la parte de abajo se ve una molécula de isooctano la cual por su forma no puede pasar por la misma apertura de poro. La estructura de las zeolitas debe ser vista en alguna forma como flexible, con el tamaño y la forma de la estructura y poro en función de la temperatura y de las especies huéspedes. Por ejemplo la zeolita ZMS-5 con neopentano sorbido tiene un poro circular de 0.62 nm, pero con aromáticos sustituidos como la especie huésped el poro asume una forma elíptica y un diámetro entre 0.45 y 0.70 nm en diámetro.

Algunas de las zeolitas más importantes que han sido utilizadas en aplicaciones comerciales incluyen a las zeolitas minerales mordenita, chabazita, erionita y clinoptilolita, y las zeolitas sintéticas tipo A, Y, X, L, omega, ZSM-5 y zeolitas F y W.

### 2.1.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción.

La clasificación de las zeolitas consiste en 7 grupos; dentro de cada grupo, las zeolitas tienen en común una subunidad de estructura, la cual representa una

forma específica de arreglo de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ . Cada grupo de clasificación ha sido denominado por el nombre de un miembro característico del grupo, sin embargo es preferible una designación arbitraria por número ya que ningún miembro es más representativo que otro. Los siete grupo son :

Tabla 2.1

Grupo	Unidad secundaria de construcción
1	Anillo simple de 4, S4R
2	Anillo simple de 6, S6R
3	Anillo doble de 4, D4R
4	Anillo doble de 6, D6R
5	Unidad Compleja 4-1, $\text{T}_5\text{O}_{10}$
6	Unidad Compleja 5-1, $\text{T}_8\text{O}_{16}$
7	Unidad Compleja 4-4-1, $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$

Figura 2.2 Representación del efecto de tamiz molecular en las zeolitas

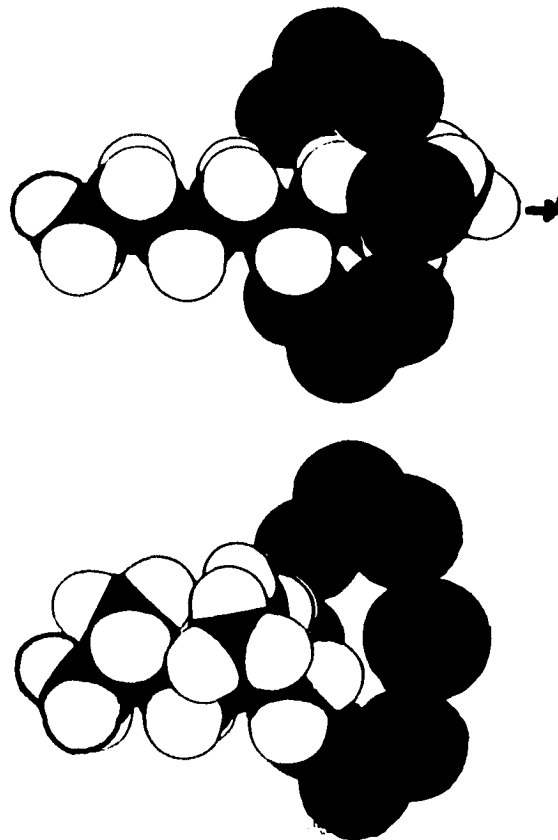


Tabla 2.2  
Clasificación estructural de las zeolitas según Meier.

Grupo	Nombre de la zeolita
1	Analcima, Harmotoma Filipsita, Gismodina P,Paulingita, Laumontita Yugawaraita
2	Eronita, Offretita, T Levinita, Omega Sodalita, Losod
3	A, N-A, ZK-4, Polucita
4	Faujasita, X, Y Chabazita ZK-5, L, Gmelinita
5	Natrolita, Scolecita, Mesolita, Tomsonita, Gonnardita, Edingtonita
6	Mordenita, Daquiardita Ferrierita, Epistilbita Bikitaia
7	Heulandita, Clinoptilolita Stilbita, Brewsterita

La estructura de una zeolita, puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la figura(2.3).

Figura 2.3 Unidades poliédricas de construcción.

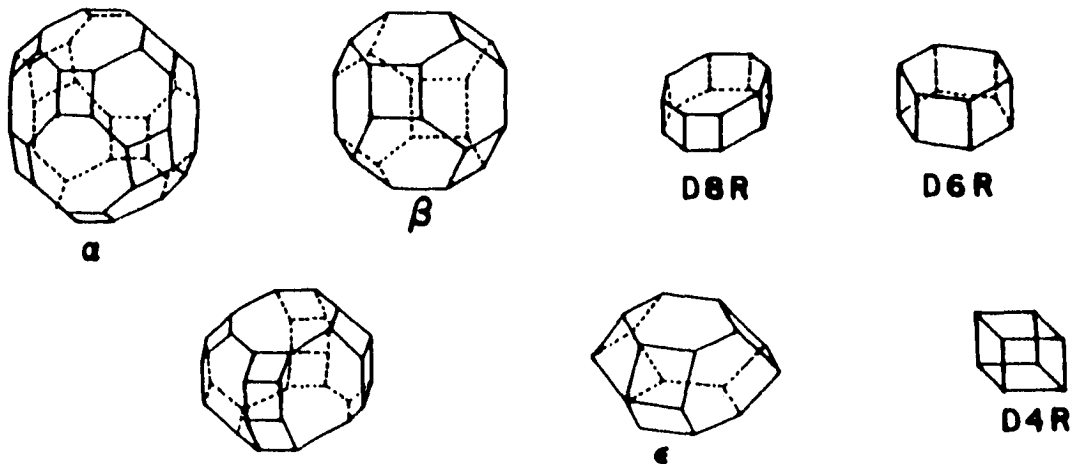
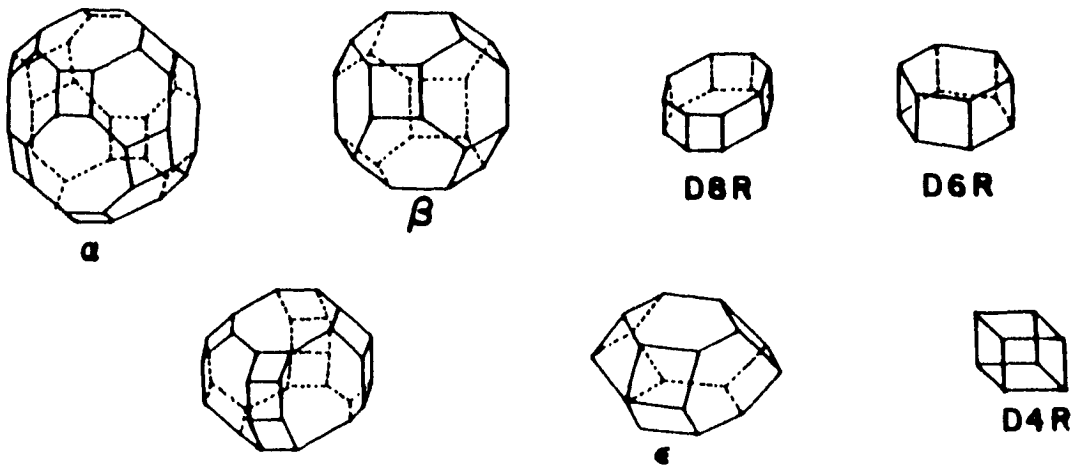


Tabla 2.2  
Clasificación estructural de las zeolitas según Meier.

Grupo	Nombre de la zeolita
1	Analcima, Harmotoma Filipsita, Gismodina P, Paulingita, Laumontita Yugawaralita
2	Erionita, Offretita, T Levinita, Omega Sodalita, Losod
3	A, N-A, ZK-4, Polucita
4	Faujasita, X, Y Chabazita ZK-5, L, Gmelinita
5	Natrolita, Scolecita, Mesolita, Tomsonita, Gonnardita, Edingtonita
6	Mordenita, Daquiardita Ferberita, Epistilbita Bikitaia
7	Heulandita, Clinoptilolita Stilbita, Brewsterita

La estructura de una zeolita, puede, en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la figura(2.3).

Figura 2.3 Unidades poliédricas de construcción.





### 2.1.3 ZEOLITAS TIPO Y

Las zeolitas tipo Y presenta una relación de Si/Al superior a 1.5. Estas zeolitas cristalizan en sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica presentan un parámetro de celda que varían entre 25.0 y 24.18 Å, dependiendo de la relación Si /Al de la estructura cristalina. Esto hace que se presenten 192 tetraedros por celda unitaria. Estructuralmente puede describirse a través de la unión de dos tipos de poliedros :

- Un poliedro, resultado de sobreponer dos anillos de 6 tetraedros(fig. 2.4).
- Un octedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocida como caja b o caja sodalita (fig. 2.5).

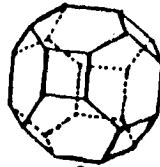
La unión de cajas sodalitas, por cuatro de sus caras hexagonales, con los dobles anillos C6-C6, conduce a un poliedro, el cual encierra una gran cavidad conocida como "supercaja a" (fig. 2.6) de diámetro interno igual a 12.4 Å y a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8Å (fig. 2.7). La combinación de las supercajas a entre sí y con las cajas sodalitas originan la estructura final de la zeolita. La misma presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

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

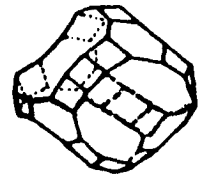
Figuras 2.4,2.5,2.6,2.7



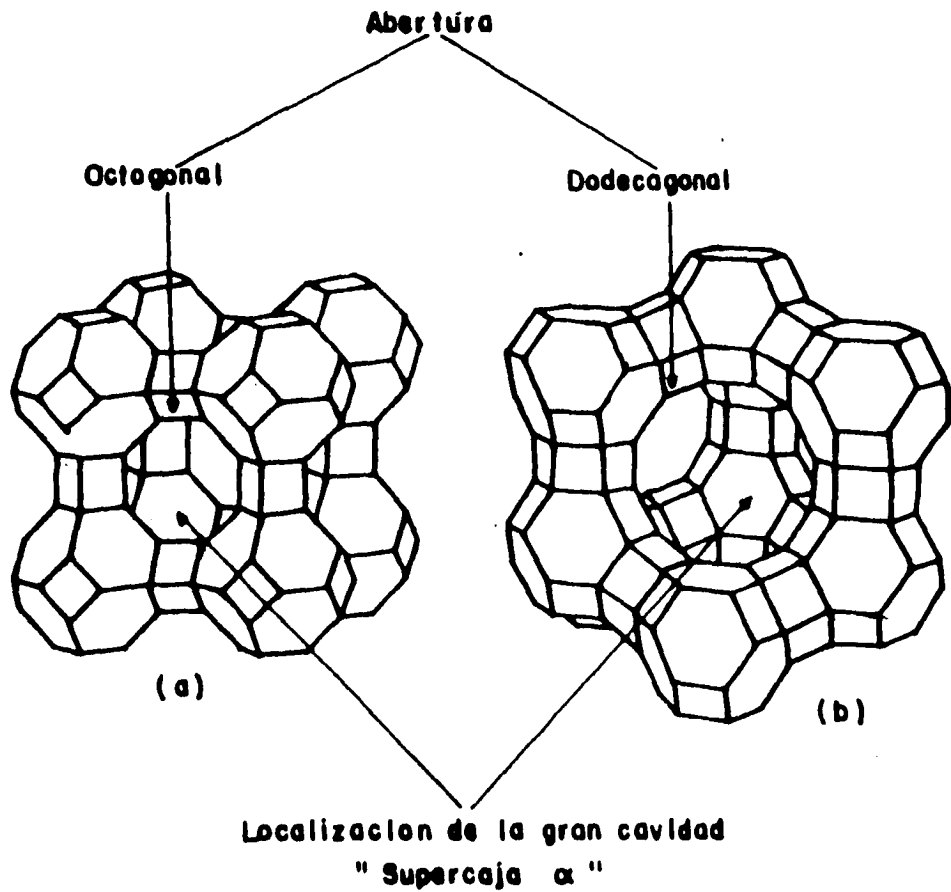
D6R



$\beta$



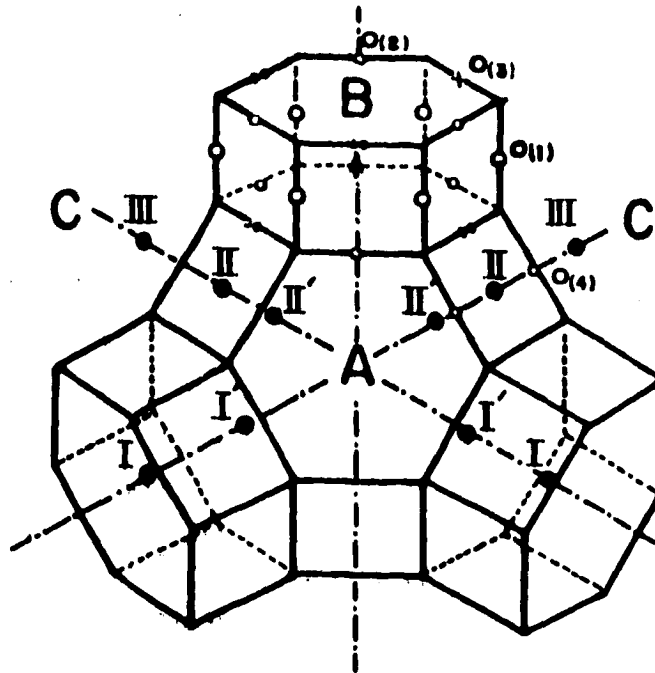
SUPERCABA  $\alpha$   
(26 CARAS)



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

Con respecto a los cationes de compensación se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones diferentes (ver fig. 2.8):

Figura 2.8 Localización de las cargas catiónicas de compensación.



- los sitios S(I) localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios S(I) por malla)
- los sitios localizados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios S(I') por malla, 4 por caja sodalita)
- los sitios S(II) situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en las supercajas (32 sitios S(II) por malla)
- los sitios S(II') simétricos a los precedentes, en la relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas (32 sitios S(II') por malla).

Estas zeolitas intercambiadas con cationes multivalentes y/o bajo forma protónica se utilizan en numerosos procesos de refinación y petroquímica, especialmente en craqueo catalítico.

#### **2.1.4 MODIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS**

Las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos (intercambio catiónico, desaluminación, realuminación, tratamientos hidrotérmicos, ...) por medio de los cuales es posible darles propiedades físicas y químicas deseadas. El incremento de la estabilidad térmica es una de las modificaciones más deseadas. Industrialmente los catalizadores a base de zeolitas deben soportar condiciones extremadamente severas; un ejemplo son las condiciones de regeneración a las cuales son sometidos los catalizadores de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), esto es, tratamiento en presencia de vapor de agua a temperaturas de 700 o 800°C. Los catalizadores FCC son fundamentalmente zeolitas de tipo X y. Puesto que la estabilidad de la estructura depende de la cantidad de aluminio intrarreticular, estos sólidos son altamente sensibles a dichos tratamientos de regeneración. Para aumentar la vida útil de estos catalizadores, deben ser sometidos a procesos previos de estabilización como son el intercambio catiónico con elementos de tierra raras y/o dealuminación.

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na y K, por otros cationes. Dicho intercambio produce modificaciones de importancia en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. Mientras que las zeolitas sódicas y potásicas son inactivas en reacciones de catálisis ácida, las zeolitas protónicas y las zeolitas intercambiadas con metales alcalinotérreos y metales tierras raras presentan una gran actividad catalítica.

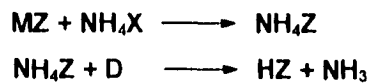
Siendo las estructuras de las zeolitas sumamente abiertas, ellas permiten el ataque por ácido de sus átomos de aluminio. La estabilidad de las zeolitas en dicho medio quedará limitada por la solubilidad del aluminio intrarreticular. Según McDaniel y Maher (21,22) estos sólidos pueden ser clasificados en tres grupos dependiendo de la estabilidad de sus forma ácida.

Grupo I: Zeolitas que no se pueden obtenerse en forma ácida sin colapsar la estructura cristalina.

Grupo II: Zeolitas que pueden prepararse en forma ácida por intercambio iónico con una solución ácida:



Grupo III: Zeolitas que pueden obtenerse en forma ácida solamente por métodos indirectos. Esto implica el intercambio de la zeolita con un ion. (Ejemplo  $\text{NH}_4^+$ ), el cual por calentamiento se descompone originando la zeolita ácida:



**Tabla 2.3**  
**Resistencia de las zeolitas al tratamiento para transformarlas a su forma ácida**

GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III
(Inestable bajo la forma HZ )	( HZ puede prepararse por intercambio con ácido sin la destrucción de la estructura )	( HZ puede prepararse indirectamente )
A X L cancrinita sodalita	mordenita clinoptilonita erionita huelandita ferrierita ZMS-5 ,ZMS-11, b	faujasita chabazita Ygmelinita

Normalmente se prefiere el método indirecto para la obtención de la H-zeolita. El intercambio con ácidos conduce a desaluminaciones, en la mayoría de los casos acompañadas por pérdidas de cristalinidad.

Aunque aparentemente sencillo, el proceso de desamoniación de zeolitas es sumamente delicado ya que, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se realice (velocidad de descomposición, temperatura, tiempo de tratamiento etc...) se pueden producir reacciones de deshidratación y desaluminación.

## 2.2 FLÚOR

El flúor es el primer elemento del grupo de los halógenos (grupo VIIA), fue Berzelius , quién habiendo observado las violentas reacciones de los elementos de este grupo con los metales para formar sales, les dio el nombre de halógenos, que significa literalmente "generadores de sales".

El flúor fue obtenido por primera vez por el francés Henry Moissan, quien aplicó un método anteriormente sugerido por Davy y Ampere. El término flúor, proviene de la palabra latina "fluere", que significa fluido y alude a la relativa facilidad con que se fundían algunos de sus minerales. Mucho antes de su descubrimiento ya se utilizaban uno de sus minerales naturales, la fluorita, para

bajar el punto de fusión de cierto materiales ( el uso de la fluorita como fundente fue descrito en 1529).

### 2.2.1 USOS DEL FLÚOR

La producción comercial de este elemento se produjo 50 años después de su descubrimiento. La demanda de fluoruros inorgánicos para la industria del aluminio se ha incrementado de manera continua desde 1900. Gases como el freón se produjeron para la refrigeración y como propelentes en aplicaciones presurizadas debido a su facilidad para la vaporización y su baja reactividad, pero últimamente han tenido una disminución en el uso de estos gases debido a implicaciones ecológicas. En 1938 se desarrolló el politetrafluoroetileno (PTFE) más conocido como Teflón™. Durante la II Guerra Mundial, la demanda de hexafluoruro de uranio,  $UF_6$ , en los Estados Unidos e Inglaterra, y el  $ClF_3$ , trifloruro de cloro, en Alemania, obligó al desarrollo de celdas comerciales de generación de flúor.

Actualmente, el principal uso del flúor es la producción de  $UF_6$ , que se utiliza para la obtención de combustible nuclear, utilizado para la producción de energía eléctrica, por medio de los reactores nucleares. El amplio uso del  $UF_6$ , ha forzado el desarrollo de compuestos orgánicos fluorados que funcionen como lubricantes y sellos que resistan su acción corrosiva ( $WF_6$ ). Otros compuestos de importancia del flúor son los fluoruros de azufre como el  $SF_6$  y el  $SF_4$ , el primero utilizado en la industria electrónica como dieléctrico y el segundo se utiliza como agente fluorante selectivo en la industria farmacéutica y herbicida. Otras aplicaciones del flúor es la fabricación de interhalógenos, los cuales tiene diferentes aplicaciones; el  $ClF_3$ , se utiliza en la industria nuclear, el  $BrF_3$  es utilizado en el corte químico por la industria de pozos de aceites, el  $IF_5$  se emplea como fluorante selectivo en la producción de intermediarios fluoroquímicos. En la última década se han desarrollado nuevos compuestos de flúor de un gran interés

científico y tecnológico, entre los que destacan los vidrios fluorados que por su alta transparencia en el infrarrojo medio son materiales muy atractivos para el desarrollo de fibras ópticas.

### **2.2.2 FUENTES Y OBTENCIÓN DE FLÚOR**

Debido a su alta reactividad el flúor no se encuentra en forma libre en la naturaleza, excepto por trazas en materiales radiactivos, peor es común encontrarlo combinado con otros elementos. Su concentración en la corteza terrestre es de aproximadamente 0.065% en peso, el cual le proporciona el 13° lugar en abundancia.

La fuente natural más importante de flúor es el mineral denominado fluorita,  $\text{CaF}_2$ , el cual contiene alrededor del 49% de flúor en peso. La fluorita se hace reaccionar con ácido sulfúrico para obtener el ácido fluorhídrico, el reactivo más común para la producción de compuestos fluorados. La fluorita se encuentra en depósitos naturales en varios continentes y en casi todas las naciones industrializadas, siendo México el primer productor mundial. Últimamente, se ha presentado una disminución en la producción de fluorita y el empleo de fluoroapatita ha visto incrementado su importancia como segunda fuente de flúor.



**Tabla 2.4**  
**Minerales que contienen flúor**

MINERAL	FÓRMULA	% DE FLÚOR EN PESO
Fluorita	$\text{CaF}_2$	49
Criolita	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	45
Fluoroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3-4
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$	-
Sellaíta	$\text{MgF}_2$	61
Villiaumita	$\text{NaF}$	55
Bastnaesita	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$	9
Hidrosilicatos de flúor	$n\text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2 + m\text{MgSiO}_4 +$ $M\text{TiO}_2 + 4\text{Mg}_2\text{TiO}_2$	-

El agua natural contiene trazas de flúor, en el caso del agua de mar la cantidad de flúor es ya considerable, 0,3 mg/l. Así mismo plantas y animales presentan trazas de este elemento en diferentes partes de estos organismos.

El flúor se obtiene por medio de la electrólisis de bifluoruro de potasio anhidro,  $\text{KHF}_2$  ó  $\text{KF}\cdot\text{HF}$ , conteniendo concentraciones variables de HF libre. En las celdas electrolíticas se forma el gas flúor en el ánodo al ser oxidado el ion fluoruro y los iones hidrógeno son reducidos en el cátodo donde se forma hidrógeno. Se han utilizado tres tipos diferentes para la obtención de flúor, son las celdas de baja temperatura (-80° a 20°C), temperatura media (60° a 110°C) y temperatura alta (220° a 300°C). Las celdas que han tenido mayor éxito son las de temperatura media debido a que presentan las siguientes ventajas.

- A) La presión de vapor de HF sobre el electrólito es menor.
- B) La composición del electrólito puede variar en un rango relativamente amplio, sin afectar las condiciones de operación de la celda o la eficiencia de la misma.
- C) Los problemas por corrosión se reducen.
- D) El agua templada puede ser utilizada como refrigerante.

E) La formación de una película de alta resistividad sobre la superficie del ánodo se reduce considerablemente en comparación con las celdas de alta temperatura.

Actualmente, todas las instalaciones comerciales para la obtención de flúor, utilizan celdas de temperatura media y con una corriente de operación de más de 6000 Amperios, empleando ánodos de carbón para evitar la corrosión excesiva encontrada en los metales.

### 2.2.3 PROPIEDADES FÍSICAS

El flúor es un gas amarillo pálido que condensa a un líquido naranja amarillento a  $-188^{\circ}\text{C}$ . Este se transforma en un sólido amarillo a  $-220^{\circ}\text{C}$  que se vuelve blanco por una transición de fase a  $-228^{\circ}\text{C}$ . El flúor tiene un olor penetrante, el cual es fácil de detectar a partir de concentraciones tan bajas como son 20 partes por billón. El olor es el característico que presentan todos los halógenos y se compara con la intensidad del ozono.

El único isótopo que existe en forma natural tiene un peso atómico de 18.9984 y forma moléculas diatómicas con un peso molecular de 37.9968. Otros isótopos radiactivos con pesos atómicos entre 17 y 22 se preparan artificialmente y tienen vidas medias que oscilan entre los 4 segundos para el  $^{22}\text{F}$  y 110 minutos para el  $^{18}\text{F}$ .

Tabla 2.5  
Propiedades físicas del flúor

PROPIEDAD	VALOR
Punto de fusión	-219.61°C
Punto de ebullición	-188.13°C
Temperatura de transición de fase	-227.6°C
Temperatura crítica	-129.2°C
Presión crítica	5571.0 Kpa
Calor de vaporización a -188.44°C y 98.4 Kpa	6544 J/mol
Calor de transición	727.6 J/mol
Calor de fusión	510.0 J/mol
Capacidad calorífica:	
sólido a -223 °C	49.338 J/(mol-K)
-238 °C	31.074 J/(mol-K)
-253 °C	12.987 J/(mol-K)
líquido	57.312 J/(mol-K)
gas	31.46 J/(mol-K)
Densidad del líquido en el punto de ebullición	1516.0 Kg/m <sup>3</sup>
Densidad del sólido	1900.0 Kg/m <sup>3</sup>
Índice de refracción	
del líquido en el punto de ebullición	1.2
del gas a 0°C y 101.3 Kpa	1.000214
Tensión superficial	14.7 dinas / cm <sup>2</sup>
Viscosidad : líquido a -193°C	14.8 cp
gas a 0°C y 101.3 Kpa	0.218 cp
Conductividad térmica, gas a 0°C y 101.3 Kpa	24.77x10 <sup>-7</sup> W/(mK)
Presión de vapor	0.22 Kpa
53.56K	2.79 Kpa
63.49K	18.62 Kpa
72.56K	80.52 Kpa
83.06K	162.11 Kpa
89.40K	

## 2.2.4 PROPIEDADES QUÍMICAS

El flúor es el elemento más reactivo de la clasificación periódica, por lo que se combina con casi todos los elementos, materiales inorgánicos y orgánicos a temperatura menor o igual a la ambiente.

En condiciones de presión y temperaturas ambientales, se presenta como un gas amarillo pálido formado por moléculas diatómicas, F<sub>2</sub>, originadas por la combinación de dos átomos.

Los átomos de flúor tienen nueve electrones los cuales ocupan los niveles de energía  $1s^2 2s^2 2p^5$ . El tipo de enlace que presenta en sus compuestos va desde el iónico puro hasta el covalente pero siempre con un grado de carácter iónico, dado su alta electronegatividad.

Los iones fluoruro son muy estables lo cual se refleja en su potencial de electrodo estándar,  $E^\circ = -2.85 \text{ eV}$ , para la transición:  $2F^- \longrightarrow F_2 + 2e^-$ .

Además el flúor es el elemento más oxidante de la tabla periódica, por lo que puede inducir estados de oxidación extraordinariamente altos en los elementos con los que reacciona. Por ejemplo:  $IF_7$ ,  $PtF_6$ ,  $PuF_6$ ,  $BiF_5$  Y  $AgF_2$ .

El flúor presenta diferencias cuantitativas importantes en sus propiedades, con respecto a los demás elementos de su grupo, como se puede apreciar en la tabla (10) donde se muestran las energías de enlace de las moléculas de los cuatro halógenos(50), así como las energías de los haluros de hidrógeno, carbón, boro, y aluminio. La energía de enlace del flúor con los otros elementos es mayor que la de los otros halógenos, lo que indica que las reacciones del flúor ocurren más rápidamente, son altamente exotérmicas y frecuentemente ocurren en condiciones que los otros halógenos no reaccionan.

Tabla 2.5  
Energías de enlace (kcal/mol) para compuestos de los halógenos

	XX	HX	BX <sub>3</sub>	AlX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>
F	37.71	135.99	154.16	139.1	108.00
Cl	58.25	103.01	106.12	102.06	78.15
Br	46.13	87.95	87.95	86.04	65.01
I	36.11	70.98	65.01	68.12	57.12

Esta alta reactividad es atribuida a diferentes propiedades del flúor, como son:

1. Su alta afinidad electrónica (79.49 Kcal/mol).
2. Baja energía de disociación (37.9 Kcal/mol).
3. Alto potencial de ionización (401 Kcal/mol).

Sin embargo, sus propiedades así como su alta reactividad, se atribuyen principalmente al pequeño tamaño que tienen sus átomos (radio iónico = 133 picómetros), su distancia F - F es de sólo 149 pm en la molécula de F<sub>2</sub>. Como se puede ver la distancia entre los átomos de flúor en la molécula F<sub>2</sub> es muy pequeña, por lo que los pares electrónicos no ligantes se repelen.

También, debido al pequeño tamaño del átomo de flúor, la atracción del núcleo hacia los electrones es mayor que en los demás halógenos, por lo que los electrones están bien sujetos y es más difícil ionizarlos o polarizarlos, que en los otros miembros del grupo VIIA.

La formación de estados de oxidación positiva en el flúor es virtualmente imposible de conseguir, debido a su alta energía de ionización en comparación de otros halógenos. Por consecuencia el flúor es exclusivamente univalente negativo y sus compuestos son formados cada uno por la ganancia de 1 electrón para dar F<sup>-</sup> (2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>) o por la compartición de 1 electrón en un enlace simple covalente.

El flúor reacciona virtualmente con todos los elementos e incluso algunos de los elementos denominados nobles. Se han logrado obtenerlos fluoruros de xenón, radón, y kriptón por combinación directa con flúor elemental. Los átomos de flúor debido a su pequeño tamaño, pueden ser acomodados en número relativamente grande alrededor de los átomos con los cuales se combina. Esta propiedad, combinada con su alta afinidad electrónica, da como resultado la

formación de muchos fluoruros simples y complejos en los cuales los elementos muestran sus valencias altas ( $\text{AgF}_2$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{OsF}_8$ ,  $\text{IF}_7$ ). Esto también es la causa de que los compuestos inorgánicos de flúor presenten características diferentes a las que tienen los compuestos equivalentes con los otros halógenos. Algunos de los productos fluorados como el hexafluoruro de azufre, los fluorocarbonos y trifluoruro de nitrógeno son altamente estables, en cambio el ácido fluorhídrico y los fluoruros de halógenos, son extremadamente reactivos.

El flúor reacciona con casi todos los compuestos inorgánicos. Con las sales produce reacciones de desplazamiento que dan lugar a fluoruros metálicos.

#### **2.2.4.2 METALES**

El flúor reacciona de manera vigorosa con los metales a temperatura ambiente, formando los fluoruros correspondientes. Con algunos metales como el aluminio, cobre, níquel, y hierro reacciona formando una película compacta del fluoruro correspondiente en la superficie, con la cual el material queda protegido contra ataques posteriores.

Los fluoruros metálicos no iónicos tienen la propiedad única de su alta volatilidad, como son el  $\text{UF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ .

#### **2.2.2.3 NO METALES**

El silicio reacciona fácilmente con el flúor formando el  $\text{SiF}_4$ , reactivo volátil e incoloro, cuyo descenso de la temperatura de fusión es muy drástico, comparándolo con el fluoruro de aluminio que pertenece al mismo período de la tabla periódica. (p.f.  $\text{AlF}_3 = 1291^\circ\text{C}$ ; p.f.  $\text{SiF}_4 = -90^\circ\text{C}$ ). La reacción de flúor y azufre produce el extrañamente estable  $\text{SF}_6$ . La combinación química de flúor y el

antimonio, arsénico o fósforo da origen a los tri o pentafluoruros correspondientes.

#### **2.2.4.4 HALÓGENOS**

Como se ha mencionado forma interhalógenos tales como el ClF, ClF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>3</sub> etc...

#### **2.2.4.5 OXÍGENO**

El oxígeno no reacciona directamente con el flúor bajo condiciones ordinarias. Los fluoruros que se conocen (O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, OF, O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>) se producen con la ayuda de una descarga eléctrica en temperaturas criogénicas.

#### **2.2.4.6 HIDRÓGENO**

Con el hidrógeno forma el ácido fluorhídrico. La reacción es de autoencendido y extremadamente energética.

#### **2.2.4.7 GASES NOBLES Y NITRÓGENO.**

Con helio o nitrógeno el flúor no reacciona en forma espontánea; el nitrógeno es utilizado incluso como diluyente del flúor en reacciones en fase vapor. Sin embargo es posible obtener el NF<sub>3</sub> por medios radioquímicos(23), descarga de arco(24) y síntesis de plasma(25).

Las reacciones del flúor con el xenón para la obtención de XeF<sub>4</sub>, XeF<sub>6</sub> son bajo condiciones drásticas de temperatura y presión (300° - 400°C, 60-67 atmósferas de presión y la intervención de una chispa eléctrica). En el caso de el fluoruro de radón la reacción se lleva a cabo a 400°C. Para la obtención del

difluoruro de kriptón se necesitan 1 volumen de Kr, 2 volúmenes de Flúor, temperaturas criogénicas, 10 mmHg de presión y la presencia de una descarga eléctrica(26).

#### **2.2.4.8 COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Generalmente, la reacción de flúor con compuestos orgánicos va acompañada por una ignición o explosión violenta. Puesto que el calor desprendido en este tipo de reacciones es muy alto, su eliminación es el principal problema en fluoración directa. Las velocidades de reacción pueden controlarse diluyendo al flúor en grandes cantidades de nitrógeno, o por la presencia de un relleno metálico finamente dividido. Éste último se usa en la llamada fluoración "catalítica" de vapores orgánicos; este proceso fue desarrollado en los Estados Unidos por Bigelow(27).

#### **2.2.4.9 CARBÓN Y GRAFITO**

El carbono amorfo reacciona con el flúor iniciándose la reacción a temperatura ambiental pero terminando el proceso a temperaturas elevadas, para formar tetrafluoruro de carbono con pequeñas cantidades de fluorocarburos. El grafito requiere calentarse a color rojo para iniciar la reacción bajo condiciones controladas para producir un monofluoruro de policarburo, los cuales suelen ser utilizados como lubricante sólido superior (28) y un material catódico en baterías de alta energía (29).

#### **2.2.4.10 POLÍMEROS**

La dilución de flúor con nitrógeno o helio permite las reacciones con polímeros hidrocarbonados a elevadas temperaturas de forma controlada.



## **2.2.5 OPERACIONES CON FLÚOR.**

Como se ha dicho, el flúor es el elemento más reactivo conocido, por lo tanto es considerado un material peligroso.

El gas flúor es altamente corrosivo e irritante para cualquier tipo de tejido vivo. La inhalación de bajas concentraciones es irritante al tracto respiratorio, en altas concentraciones origina asfixia y de seguir respirando flúor, una grave congestión pulmonar.

El flúor en concentraciones altas en la piel produce quemaduras del tipo térmico, a bajas concentraciones presenta un quemado parecido al del tipo químico, como en el caso del ácido fluorhídrico.

El flúor no causa toxicidad crónica. El efecto crónico de asimilación de flúor o sus fluoruros, está limitado a la fluorosis.

Los primeros auxilios en caso de estar en contacto con flúor son:

- Lavar la zona afectada con agua corriente por un mínimo de 15 minutos.
- Una vez limpia la zona afectada deberán ser tratadas con una solución de amoníaco al 2-3% seguido con lavados con agua fresca.
- Finalmente aplicar una solución helada de sulfato de magnesio o alcohol helado al 70 %.

En caso de inhalación de flúor la víctima deberá ser retirada inmediatamente de la zona contaminada y recibir atención médica. Lo primordial es que a la víctima se le suministre oxígeno, este procedimiento solo deberá ser aplicado por personal especializado.

Si la zona afectada son los ojos deberán ser lavados con agua corriente durante 15 minutos y aplicar un anestésico tópico acuoso (pentocaína al 5%), seguido otro lavado con agua fresca por 15 minutos.

#### **2.2.5.1 MANEJO DE FLÚOR**

El flúor gaseoso puede ser manejado sin peligro con una gran variedad de materiales y aleaciones tales como el monel, níquel, aluminio, magnesio, cobre, latón, acero inoxidable y acero al carbón.

Todas las líneas, y equipo en el cual se va trabajar con flúor deberán estar perfectamente secas y limpias. La hermeticidad del sistema debe ser comprobada a la presión de trabajo con burbujas de jabón y aire seco o nitrógeno a presión, en caso de que la presión de trabajo sea menor a la atmosférica, el sistema deberá ser probado en vacío.

La resistencia a la corrosión por flúor dependerá de la pasivación del sistema. Esta es una operación para eliminar las trazas de sustancias extrañas en el sistema, y para formar una capa de fluoruro en la superficie del material.

## **CAPITULO 3**

### **EXPERIMENTACIÓN**

### **3.1 DESCRIPCIÓN DEL ANALIZADOR DE ÁREAS SUPERFICIALES**

El equipo utilizado para la medición de las áreas superficiales de los materiales es un analizador GEMINIS 2360 de la compañía Micromeritics, este tipo de analizador presenta las siguientes características:

1. Se pueden obtener análisis multipunto.
2. Presenta un alta precisión y exactitud.
3. No necesita una mezcla de gases para llevar a cabo el análisis.
4. Debido al diseño no es necesario realizar correcciones para la ley de los gases ideales.
5. Proporciona tres tipos de análisis para la obtención de las áreas superficiales: Langmuir, BET multipunto y BET de un sólo punto.

Básicamente, el equipo usa una técnica de flujo de gas en la cual el gas de análisis fluye en los dos tubos, el de balance y el de la muestra, al mismo tiempo. La única diferencia entre los dos tubos es que en uno está presente la muestra a analizar. La cantidad de gas que entra en el tubo de muestra es dependiente de la cantidad de gas que es adsorbido por la muestra; el flujo de gas en el tubo de balance es controlado de tal forma que la presión sea igual en ambos tubos en cualquier momento. Cuando la presión del gas en el tubo de muestra tiende a bajar por ser adsorbido el gas de análisis, el aparato compara la presiones en ambos tubos y como en el tubo de muestra es menor, permite la entrada de gas en el tubo de muestra para igualar la presión en los tubos, lo que permite que la presión del adsorbato en el tubo de muestra sea constante.

#### **3.1.1 CALIBRACIÓN DEL APARATO GEMINIS 2630**

Debido a que el aparato es de reciente adquisición, tuvo que ser calibrado. Para realizar dicha tarea se proporciona con el mismo una muestra de Kaolinita

en polvo así como el área superficial que debe de presentar ( $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$  con una desviación máxima permisible de 5 % ).

Utilizando los parámetros proporcionados por el fabricante para realizar la medición del área superficial de la kaolinita, se realizaron varias mediciones (los resultados de tales mediciones se presentan el capítulo de resultados), así mismo se modificaron dichos parámetros para ver su influencia en el área superficial medida; se modificó el número de puntos de medición así como la presión relativa ( $P/P_0$ ).

### **3.1.2 METODOLOGIA PARA MEDIR ÁREAS SUPERFICIALES EN EL APARATO GEMINIS 2360.**

#### **3.1.2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

1. Los tubos de ensayo, de balance y de muestras son lavados con agua y jabón a mano.
2. Los tubos de ensayo son puestos en una solución jabonosa de 5g de Alconox en 500 ml de agua y colocados en un sistema de ultrasonido durante un mínimo de 15 minutos.
3. Se toman los tubos de ensayo (con guantes para evitar contaminarlos) y se enjuagan con agua corriente y después con agua destilada.
4. Los tubos se enjuagan con isopropanol y son secados con una corriente de nitrógeno.
5. Los tubos perfectamente secos se pesan en una balanza analítica y se anota el peso de cada uno.
6. Se coloca en cada tubo la muestra a analizar y se pesa en la balanza analítica, se anota el peso.
7. La resta del peso del tubo vacío al peso del tubo más la muestra nos proporciona el peso de la muestra antes de degasear.

8. Los tubos con muestra se colocan a degasear y deshidratar en un sistema calefactor con corriente de nitrógeno con un flujo de  $25 \text{ c}^{\text{m}^3}/\text{min}$ .
9. Una vez que ha transcurrido el tiempo elegido para que la muestra se degasee se retiran los tubos de las celdas de calentamiento y se colocan en los espacios destinados para que se enfríen (la corriente de nitrógeno se mantiene durante todo el proceso de enfriado).
10. Cuando los tubos alcanzan la temperatura ambiente se tapan y se pesan, se anota el peso de los tubos con muestra degaseado. La resta del peso de tubo con muestra degaseada y el peso del tubo vacío, nos proporciona el peso de la muestra para el análisis.

### **3.1.2.2 ANÁLISIS DE LA MUESTRA**

- 1.- Se colocan el primer tubo para muestra en el GEMINIS 2360 y se realiza el análisis de la muestra, el cual transcurre de manera automática a la temperatura de nitrógeno líquido.
- 2.- Cuando el análisis de la muestra anterior acaba, se quita el tubo con la muestra analizada y se sustituye por otro tubo para realizar el siguiente análisis. Se continua se esta forma hasta acabar con la serie de tubos (normalmente 6 tubos)

### **3.2 ANÁLISIS POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.**

A la largo de la experimentación se recurrió al uso de la espectroscopia infrarroja como auxiliar para determinar el efecto sobre la muestra de los tiempos y temperaturas de secado así como para caracterizar a las zeolitas a las cuales les estabamos midiendo el área superficial.

La técnica para realizar los espectros infrarrojos es realmente simple: se utilizó un sistema infrarrojo de la marca NICOLET FT-IR de la serie 5SX que

permite medir espectros infrarrojos en el rango de longitud de onda de 300 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , así mismo se utilizaron celdas de bromuro de potasio de 3 cm de diámetro como soporte de las muestras. La cantidad requerida para realizar un espectro infrarrojo es mínima.

Las muestras se tomaban antes realizar la medición del área superficial (una vez degaseadas), excepto cuando se realizó la prueba de la celda de gas, las muestras se colocan sobre un vidrio de bromuro de potasio y se cubría con otro vidrio de bromuro de potasio, este paquete se colocaba en la celda para el espectroscopio infrarrojo y se realizaba el espectro. Después se quitaban los vidrios de la celda, se limpiaban con cloroformo y se secaban en una corriente de aire caliente, se esta forma quedaban listos para realizar otro espectro infrarrojo.

### **3.3 FLUORACIÓN**

#### **3.3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE FLUORACIÓN**

Parte de las mediciones de áreas superficiales se hicieron sobre muestras de zeolita tipo "Y" fluoradas, por lo que a continuación se describe el sistema utilizado y las condiciones de fluoración.

El sistema de fluoración consta de (figura 3.1):

1. Un tanque de flúor de 2.27 Kg .
2. Una bureta de expansión para controlar el volumen de flúor en el sistema.
3. Una trampa química de NaF para retener el HF que viene como impureza en el flúor gaseoso.
4. Una bomba mecánica de vacío marca Leybold-Heraeus, modelo Trivac D4A, adaptada para el manejo de gases fluorados, alcanza vacío de  $5 \times 10^{-3}$  mbar.
5. Una trampa de cal sodada para atrapar el flúor sobrante de las reacciones de fluoración.

6. Un plato reactor de 0.546 litros, en este reactor es donde se coloca la zeolita a fluorar.
7. Un dedo frío de 28 cm<sup>3</sup> de capacidad, el cual es llenado con otro tipo de zeolita enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. El dedo frío tiene la finalidad de capturar la humedad que se desprende de las muestras en el proceso de secado.
8. Un cilindro contenedor de flúor de 1270 cm<sup>3</sup> cuya única finalidad es la tener una cantidad de flúor suficiente para realizar las reacciones de fluoración.
9. Un tanque de nitrógeno de alta pureza que se utiliza para la limpieza y para comprobación de fugas del sistema.
10. Las uniones de las diferentes partes del sistema son mediante bridas de tipo VARIAN con sellos de aluminio y bridas planas con sello de Teflón™.

### **3.3.2 PREPARACIÓN DEL SISTEMA**

Los recipientes se une al sistema mediante bridas con sellos de aluminio, dichos sellos deben estar perfectamente limpios y para ello se aplica el siguiente proceso de limpieza.

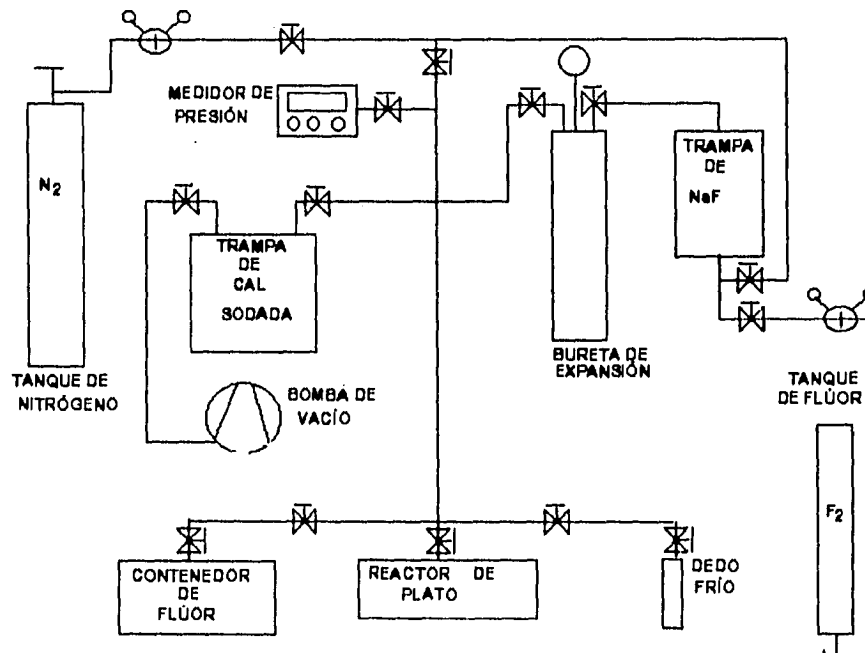
- Se lavan los sellos con una solución básica (carbonato de sodio - citrato de sodio) caliente ( 50°C) durante 5 minutos.
- Se enjuagan con agua destilada.
- Se sumergen en un solución ácida(ácido fluorhídrico - ácido nítrico) fría durante dos minutos.
- Se enjuagan los sellos en agua destilada en el ultrasonido .
- Finalmente se secan en una corriente de aire caliente.

Una vez limpios los sellos se manejan con guantes para evitar que se contaminen. Cuando el sistema se ha montado, se le aplica una prueba de hermeticidad en vacío y a presión de trabajo utilizando nitrógeno. Una vez que se



consigue la hermeticidad seguiría la parte del pasivado del equipo pero debido a que éste ya había sido pasivado no hubo necesidad de realizar este paso.

Figura 3.1 Diagrama del sistema de fluoración



### 3.3.3 FLUORACIÓN

Para realizar la fluoración de las muestras se llevan a cabo los siguientes pasos.

1. Se pesan aproximadamente 6 gramos de la zeolita a fluorar y se colocan en el plato del reactor.
2. Al reactor se le coloca un sello de aluminio limpio y se procede a cerrar el reactor.
3. El reactor se monta en la línea destinado para ello, colocando un sello de aluminio en la brida correspondiente.
4. El dedo frío se llena con zeolita de tipo A en gránulo presecada a 200°C durante por lo menos 24 horas, la zeolita se debe colocar caliente en el dedo frío para evitar que se hidrate. El dedo frío se monta en la línea colocando un sello de aluminio en la brida correspondiente.
5. Cuando el dedo frío ha alcanzado la temperatura ambiente se procede a producir vacío en la línea, reactor, contenedor de flúor y el dedo frío. El vacío debe alcanzar cero en el manómetro digital.
6. Una vez que se tiene el cero en el manómetro digital se cierran todas las válvulas y se procede a colocar una resistencia de calentamiento con control de temperatura alrededor del reactor. El reactor se aísla con tela de asbesto.
7. Al dedo frío se le coloca un baño de nitrógeno líquido.
8. Se abren las válvulas de manera que queden conectados únicamente el reactor y el dedo frío.
9. Se inicia el calentamiento del reactor hasta 200°C. La presión del sistema aumenta debido a que la muestra desprende agua. El secado se considera completo cuando la presión del sistema regrese a cero y al cierre de la válvula del dedo frío la presión permanezca inalterada por 2 minutos por lo menos.
10. Una vez que se tiene seca la muestra se cierran todas las válvulas, se reemplaza el dedo frío, se detiene el calentamiento y se retiran las tiras de las telas de asbesto y tiras de calentamiento para permitir que el reactor se enfríe.

11. Una vez que se enfría el reactor se procede a la reacción con el flúor. Se abre la válvula del tanque de flúor y se permite que la bureta de expansión tenga una presión de 5 psias.
12. Se abren las válvulas de tal manera que el flúor llegue al reactor hasta que alcance una presión de 142 mbar para fluorar a 100 mbares de presión de flúor y a 426 mbares de presión de flúor para fluorar a 300 mbares (éstas presiones se obtienen por el uso del factor de expansión obtenido con uso de nitrógeno en el sistema).
13. Se permite la reacción del flúor con la zeolita durante 10 minutos aproximadamente, que es el tiempo en el cual la presión se estabiliza (al poner en contacto el flúor y la zeolita la presión decrece debido a la reacción y a la adsorción del flúor en la zeolita).
14. Después de transcurridos los 10 minutos se abren todas las válvulas y con la ayuda de la bomba de vacío se procede a retirar lentamente el flúor remanente del sistema.
15. Una vez alcanzado el cero de presión en el manómetro digital, se cierra la válvula que conecta el sistema con la bomba de vacío y se introduce nitrógeno hasta una presión de 400 mbares para realizar un primer lavado del sistema y arrastrar la totalidad del flúor remanente.
16. Se cierra la entrada de nitrógeno y se abre la válvula de la bomba de vacío, hasta que el sistema alcance una presión de cero mbares. Se repite el proceso de lavado (pasos 14, 15, 16) tres veces y en el último lavado se permite una última entrada de nitrógeno hasta 800 mbares para dejar una atmósfera inerte y seca en el sistema.
17. Se retira el reactor del sistema y se introduce en una cámara de atmósfera controlada donde se abre y se toman las muestras para realizar los análisis de áreas superficiales.

## **CAPITULO 4**

### **PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

#### **4.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE OPERACIÓN**

Antes de iniciar las determinaciones de los valores de las áreas superficiales de las muestras en estudio, fue necesario poner a punto la técnica experimental con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados que habrían de obtenerse.

Para ello se inició con la calibración del equipo utilizado para la determinación del área superficial (Gemini 2360), según se indicó en el apartado de metodología. Durante la calibración del aparato se realizó un ensayo para evaluar el primer parámetro operacional que fue el número de puntos a utilizar para la medición del área superficial. El equipo puede obtener áreas superficiales con un sólo punto (método BET de un sólo punto) o hasta con 1000 puntos de medición. Basándonos en el hecho de que para obtener el valor de referencia del área superficial de la kaolinita ( $16.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se habían utilizado 5 puntos sobre la isoterma de adsorción en el intervalo de  $P/P_0$  desde 0 hasta 0.5 (30), se determinó en primer lugar el área superficial utilizando estas condiciones, y a continuación se realizaron mediciones con diez puntos, dentro del mismo intervalo, para ver cómo se afectaba el valor del área superficial de la kaolinita. Los resultados obtenidos promediando para cada caso los valores de seis muestras, se presentan en las tablas 4.1 y 4.2, en las que se observa que ambas determinaciones son comparables ya que los valores obtenidos no difieren en más de 2% del valor de referencia, por lo que se decidió llevar a cabo todas las mediciones utilizando cinco puntos en la isoterma. El utilizar mediciones de áreas superficiales con cinco puntos tiene la ventaja de que el análisis se realiza de forma más rápida y de esta manera se tiene un ahorro sustancial en la cantidad de gas nitrógeno de alta pureza (99.995% puro) que se utiliza en cada medición.

**Tabla 4.1**

**Calibración del aparato de medición utilizando como material de referencia kaolinita**

Numero de puntos	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Promedio (m <sup>2</sup> /g)
5	16.51	16.4
5	16.33	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
5	16.43	
5	16.43	0.15
5	16.46	
5	16.53	
5	16.07	

**Tabla 4.2**

**Calibración del aparato de medición utilizando como material de referencia kaolinita**

Numero de puntos	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Promedio (m <sup>2</sup> /g)
10	16.51	16.2
10	69.33	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
10	15.81	
10	15.81	0.34
10	16.16	
10	16.46	
10	16.55	

Una vez definido el número de puntos a utilizar para la determinación del área superficial, se procedió a determinar otro de los parámetros básicos en este tipo de mediciones, esto es, la relación  $P/P_0$ , según se discutió en el apartado de bases teóricas. Puesto que el intervalo de  $P/P_0$  utilizable puede variar de un material a otro, fue necesario determinarlo específicamente para la zeolita tipo Y.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

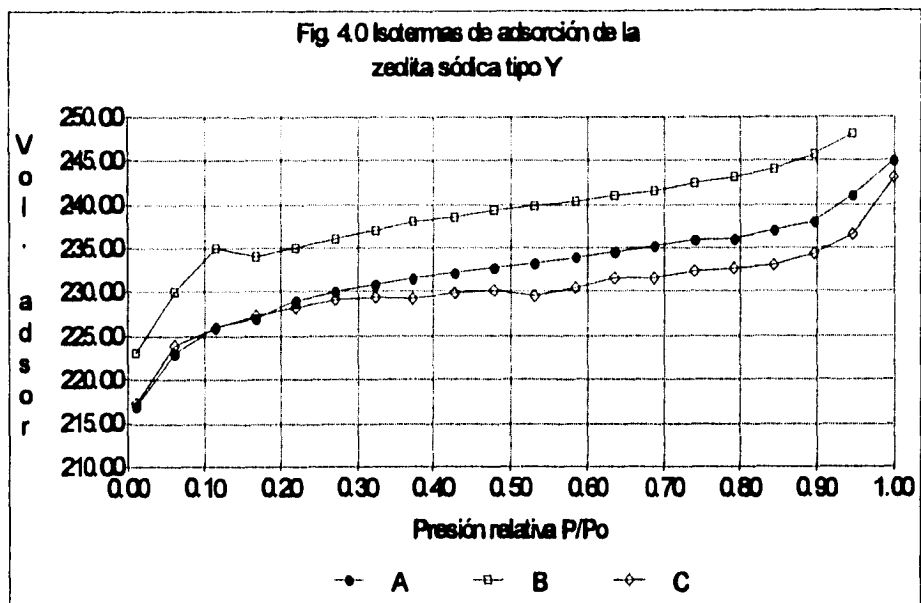
## 4.2 ZEOLITA Y SÓDICA

La experimentación se inició con la forma sódica de esta zeolita (ZY-Na) debido a que es la más estable de los tres formas de zeolita Y utilizadas en este trabajo. Para ello se determinó el volumen de gas adsorbido para todo el intervalo de valores de  $P/P_0$  con el objeto de obtener la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre la ZY-Na a la temperatura del nitrógeno líquido (83 K); para la obtención de un valor confiable se realizó la determinación sobre tres muestras diferentes con masas respectivas de 0.0112, 0.0132 y 0.0128 gramos. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.3 y se grafican en la figura 4.0, en la que se puede observar que en todos los casos la parte lineal de la isoterma se extiende hasta valores de  $P/P_0$  ligeramente mayores a 0.1, lo cual concuerda con lo visto en la literatura (3), por lo que se decidió utilizar este valor para la relación  $P/P_0$  en la medición de las áreas superficiales de la zeolita tipo Y durante todo el trabajo.

Tabla 4.3 Comprobación de la relación  $p/p_0$  para la zeolita tipo Y

Presión relativa ( $p/p_0$ )	Muestra a (0.0112 g) volumen adsorbido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Muestra b (0.0132 g) volumen adsorbido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Muestra c (0.0128 g) volumen adsorbido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0.01	217	223.1	217.3
0.06	223	230	223.9
0.11	226	235	225.9
0.17	227	234	227.3
0.22	229	235	228.2
0.27	230	236	229.1
0.32	230.8	237	229.35
0.38	231.5	238	229.2
0.43	232.1	238.5	229.8
0.48	232.7	239.3	230.1
0.53	233.2	238	229.5
0.58	233.9	240.3	230.4
0.64	234.5	241	231.5
0.69	235.2	241.5	231.5
0.74	235.9	242.4	232.3
0.79	236	243.1	232.6
0.84	237	244	233
0.90	238	245	234.3
0.95	241	248	236.5
1.00	245	255.3	243



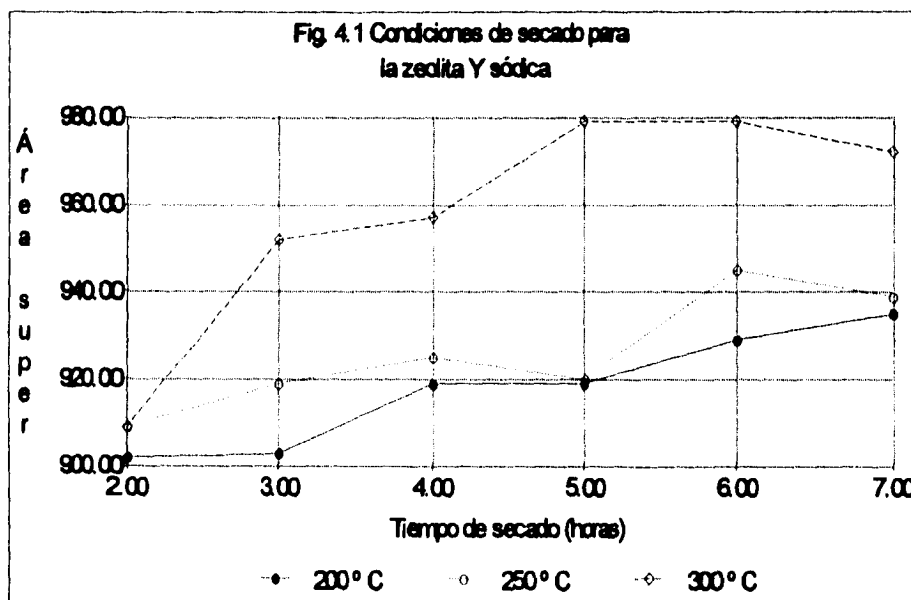


Definidos los parámetros del número de puntos y de la relación P/Po para la zeolita tipo Y, se pasó a estudiar la temperatura y tiempo de secado óptimos para la determinación del área superficial. El criterio seguido para este propósito fue utilizar los tiempos y temperaturas de tratamiento que proporcionaran valores máximos del área, lo que es un criterio válido para la ZY-Na dada su alta estabilidad térmica (son estables hasta temperaturas de 900°C (43)). Las temperaturas ensayadas fueron de 200,250 y 300°C con tiempos de secado de 2 hasta 7 horas; estos valores iniciales se tomaron en función de los datos generales dados por la literatura(43,44,45). La tabla 4.4 resume los datos obtenidos.

Tabla 4.4

Determinación de las condiciones de secado para la zeolita sódica de tipo Y.  
áreas superficiales en m<sup>2</sup>/g

Tiempo de secado (horas)	Temperatura de secado 200 °C	Temperatura de secado 250 °C	Temperatura de secado 300 °C
2	902	909	909
3	903	919	952
4	919	925	957
5	919	920	979
6	929	945	979
7	935	939	972



Como se puede apreciar en los datos de la tabla 4.4 y en la figura 4.1 para las muestras secadas a 200 y 250°C se obtuvieron áreas superficiales que van incrementándose de forma lineal con el tiempo de secado. Esto nos indica que en esas condiciones no se obtiene un secado total de la muestra, pues de ser así los valores del área superficial deberían estabilizarse después de cierto tiempo de tratamiento térmico.

Por lo contrario, las muestras tratadas a 300°C presentan un área superficial máxima a las cinco horas de tratamiento y pasado este tiempo se observa una tendencia a estabilizarse. Es de hacer notar que la pendiente del incremento del área superficial en función del tiempo es claramente superior a 300°C que a 200 y 250 °C.

Por tanto, se puede concluir que el tratamiento más adecuado para la preparación de las muestras de ZY-Na, es desecarlas en un flujo de nitrógeno a 300°C durante cinco horas.

#### 4.2.1 DATOS EXPERIMENTALES PARA LA ZEOLITA TIPO Y SÓDICA

Una vez determinadas los parámetros experimentales se procedió a el área superficial de la ZY-Na y los resultados se presentan en la tabla 4.5

Tabla 4.5  
Área superficial de la zeolita y sódica, secada a 300° C durante 5 horas

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0130	980
0.0136	944
0.0112	1022
0.0115	920
0.0070	1050
0.0091	967
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
980.43	40.43

La siguiente parte fue determinar la variación del área superficial de la ZY-Na al someterla a un tratamiento con flúor elemental gaseoso, con presiones de 100 y 300 mbars, para evaluar así la pérdida estructural que sufre la zeolita. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

**TABLA 4.6****Área superficial de la zeolita y sódica fluorada a 100 mbars de presión de flúor.**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0237	689
0.0208	668
0.0165	615
0.0168	644
0.022	636
0.0156	623
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
645.83	25.58

**Tabla 4.7****Área superficial de la zeolita y sódica fluorada a 300 mbars de presión de flúor.**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0257	497
0.055	646
0.017	474
0.0172	471
0.0224	572
0.0188	874
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
553.67	81.35

Como se puede apreciar en las tablas anteriores, los valores del área superficial de la ZY-Na disminuyen en relación a la presión de flúor aplicada a las muestras, al aumentar la presión de flúor al área superficial disminuye, llegando hasta a una pérdida de un 43% en el caso de la ZY-Na tratada con 300 mbars de presión de flúor, en comparación con la zeolita original.

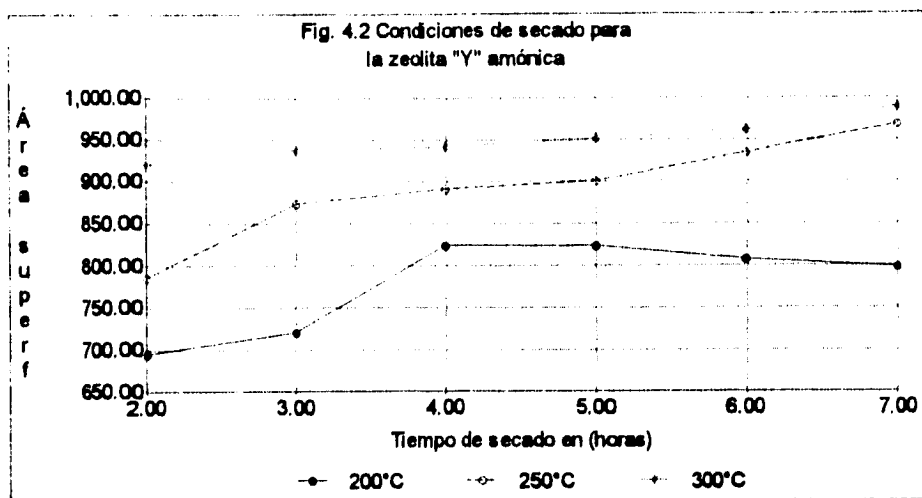
### 4.3 DATOS EXPERIMENTALES PARA LA ZEOLITA AMÓNICA TIPO Y

Para la zeolita de tipo Y amónica en un principio se realizaron las mismas etapas para determinar las condiciones ideales de secado. Se realizaron por tanto diferentes experimentos entre 200 y 300°C con tiempos de secado de 2 a 7 horas, tomando áreas superficiales cada hora. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 4.8**  
Determinación de las condiciones de secado para la zeolita de tipo y amónica

Tiempo de secado (horas)	Temperatura de secado 200 °C	Temperatura de secado 250 °C	Temperatura de secado 300 °C
2	695	786	920
3	720	873	941
4	824	891	961
5	823	900	989
6	807	934	937
7	798	945	951

Estos resultados se consideraron como anómalos, ya que para la zeolita amónica era de esperarse un área superficial menor a la de la zeolita sódica debido a que el ion amonio tiene un tamaño mayor que el ion sodio. Sin embargo como se puede apreciar en la tabla 4.8 y la figura 4.2,



en algunas condiciones fue mayor el área de la zeolita Y amónica (ZY-NH<sub>4</sub>) que en la de la zeolita sódica, lo que parecía indicar que el proceso de secado en estas condiciones estaba afectando la composición de la ZY-NH<sub>4</sub>, y por tanto falseando los resultados obtenidos.

Para poder confirmar esto se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de la muestra de zeolita-Y amónica sin tratar. El termograma de la zeolita-Y amónica se presenta en la fig. 4.2 en la que se observa una pérdida de peso continua entre temperatura ambiente y 300°C, pero con dos puntos inflexión evidentes, lo que nos indica que la pérdida de peso involucra al menos dos procesos diferenciables, que, dada la naturaleza química de la muestra deberían de ser la deshidratación y la desamonización de la misma, pudiendo existir un intervalo de temperatura alrededor de los 200°C en que ambos procesos ocurran simultáneamente.

Adicionalmente, se tomaron espectros infrarrojos de las muestras para cada temperatura y tiempo de secado y se comprobó que la zeolita amónica empezaba a perder amonio y transformarse a la zeolita tipo Y ácida por medio de la reacción:



a temperaturas de 200°C y después de un tratamiento de 5 horas. Es de resaltar que en la literatura consultada (43,44,45) se manifiesta que para obtener la zeolita ácida por descomposición de la zeolita amónica se necesitan temperaturas alrededor de 500°C.



Figura 4.3 TGA de la zeolita-Y amónica sin tratamiento

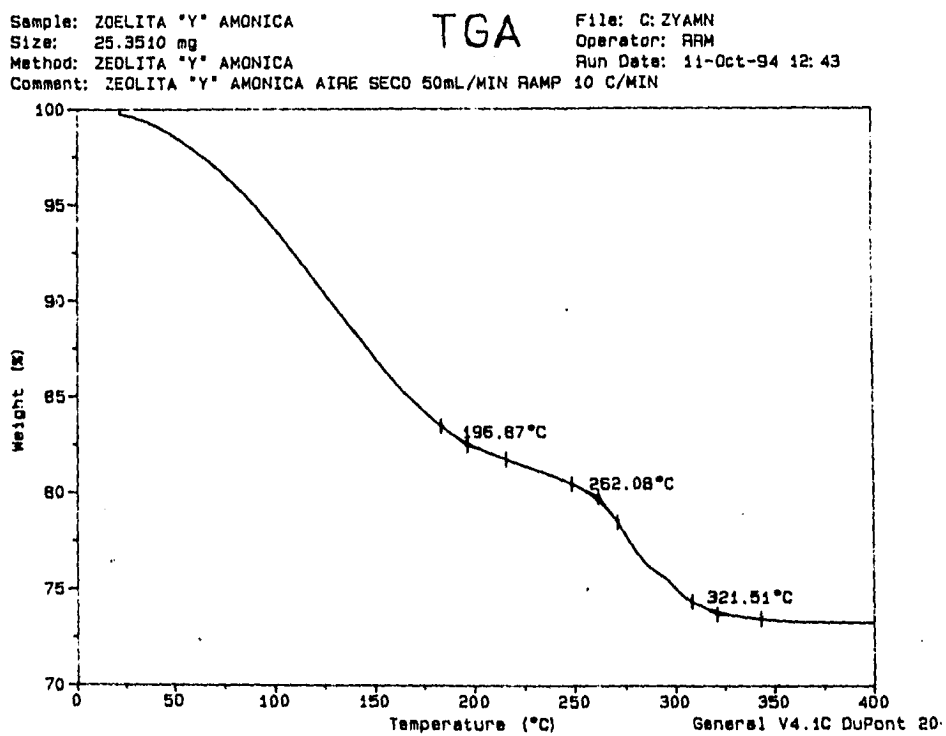


Figura 4.4 a,b Espectros infrarrojos de la zeolita-Y amónica sin tratamiento y tratada a 200°C durante 2 horas.

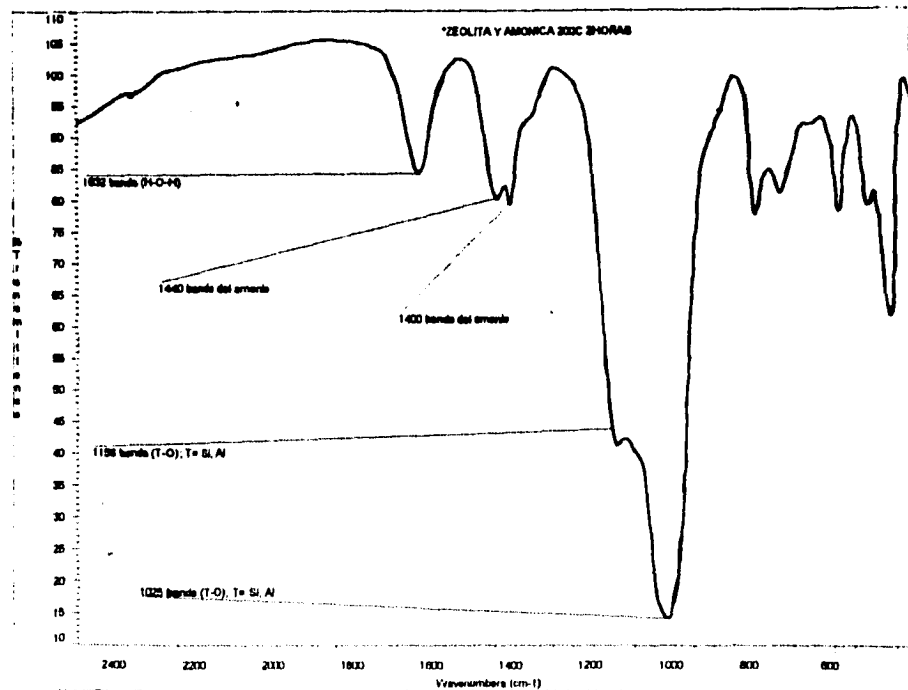
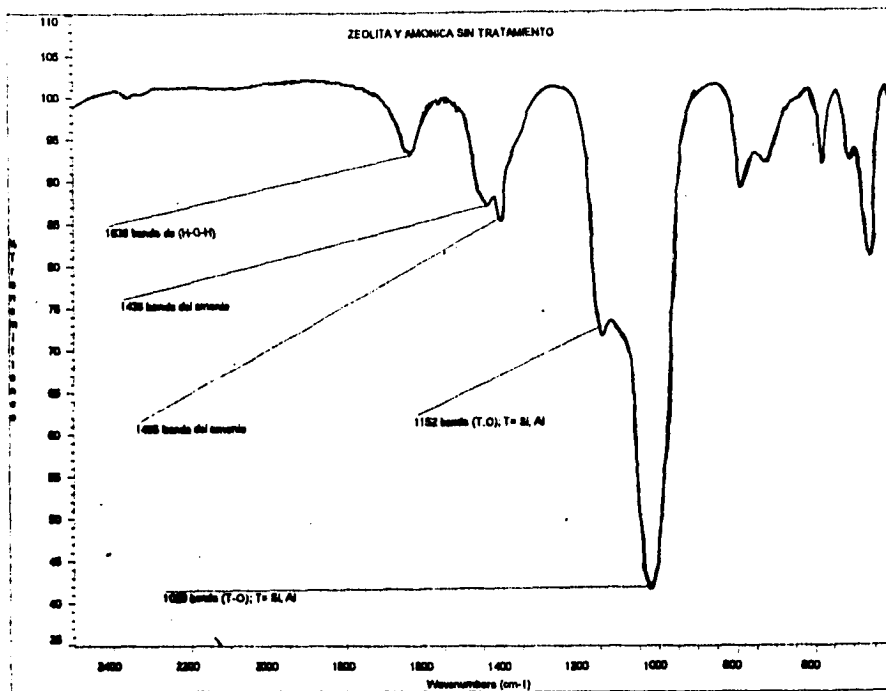


Figura 4.4 c,d Espectros infrarrojos de la zeolita-Y amónica tratada 4 horas a 200°C y tratada a 200°C durante 5 horas.

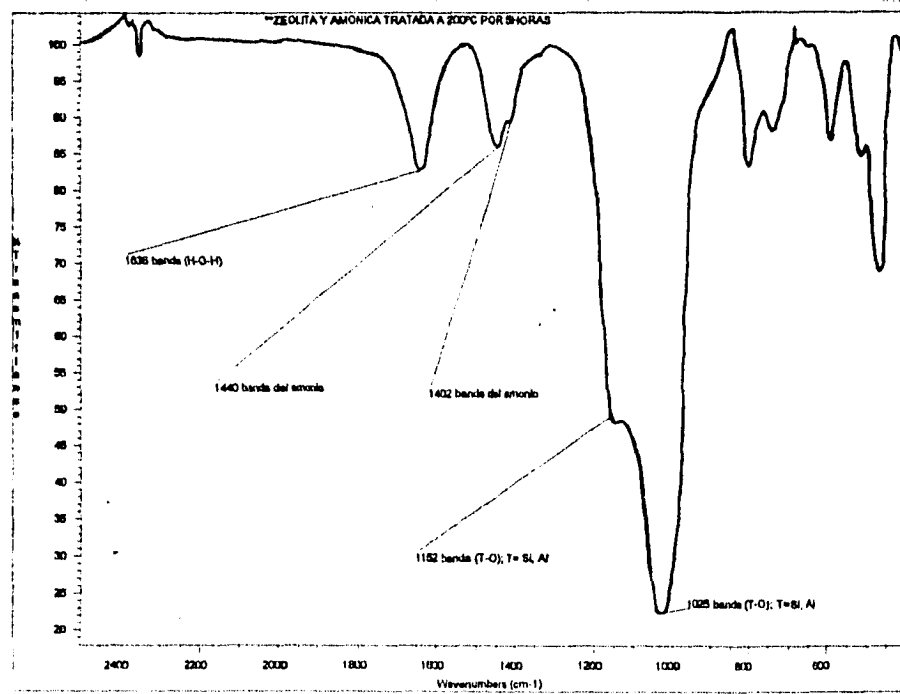
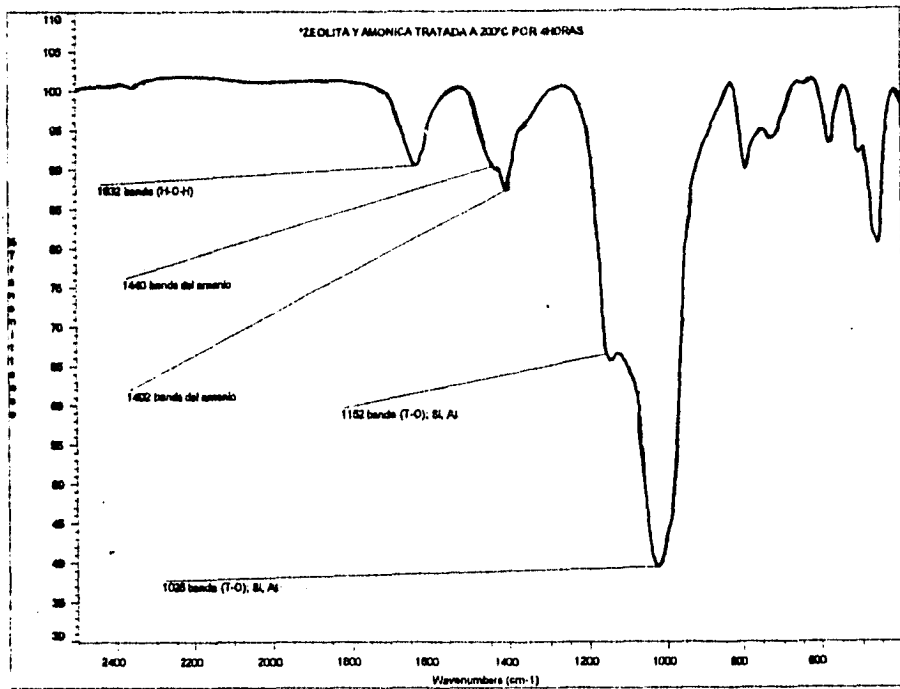
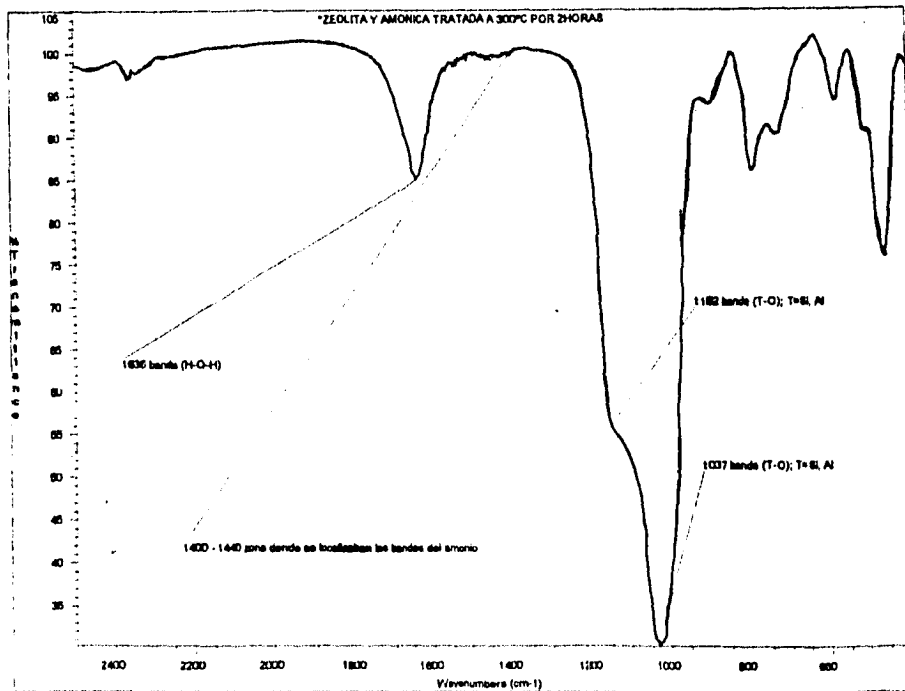
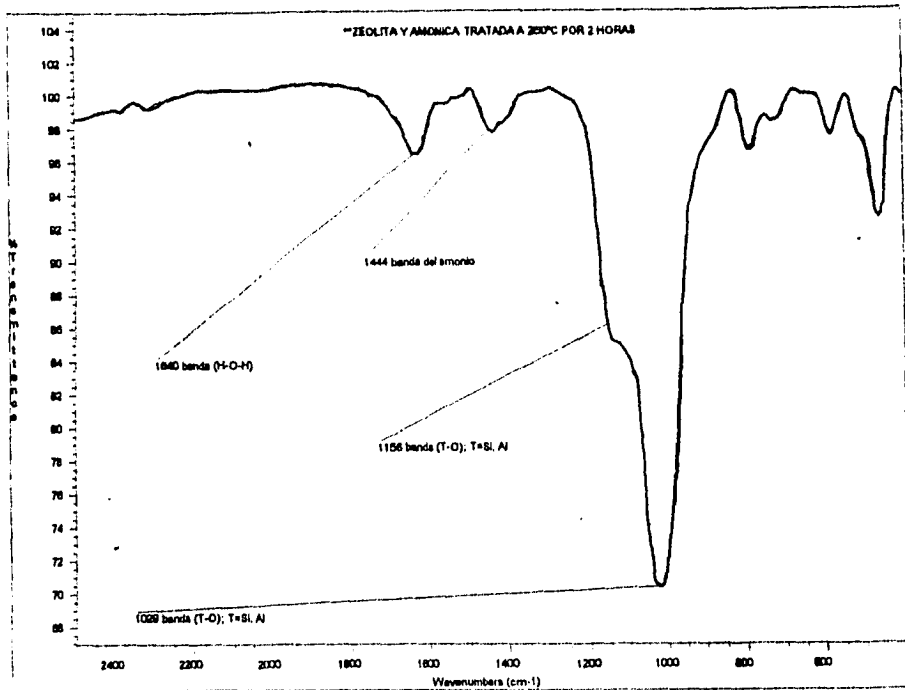


Figura 4.4 e,f Espectros infrarrojos de la zeolita-Y amónica tratada 2 horas a 250°C y tratada a 300°C durante 2 horas.



En el espectro de la zeolita Y amónica original ,fig. 4.4 a, se distinguen fundamentalmente dos zonas que presentan diferentes tipos de bandas de absorción:

2000 - 1200  $\text{cm}^{-1}$  La banda presentes alrededor de 1630  $\text{cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones del agua,  $\delta(\text{H-O-H})$ , presente en las muestras (rehidratadas durante el proceso de preparación), mientras que en las cercanías de 1400  $\text{cm}^{-1}$  las bandas se deben a las vibraciones del  $\text{NH}_4^+$ ,  $\delta(\text{NH}_4^+)$ , presente en las muestras.

1100 - 400  $\text{cm}^{-1}$  Bandas características de los enlaces Si-O y Al-O de las zeolitas.

Las bandas de mayor interés son las que se presentan en las proximidades de los 1400  $\text{cm}^{-1}$  es decir los que representan al  $\text{NH}_4^+$ .

Las figuras 4.4 b, c y d presentan los espectros infrarrojos de la zeolita tipo Y amónica tratada térmicamente a 200°C durante 2, 4 y 5 horas respectivamente; las figuras 4.4 e y f corresponden a las muestras tratadas a 250 y 300°C por dos horas.

En términos generales, se observa una disminución de la intensidad de las bandas alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica que se está dando una pérdida progresiva de amonio al incrementar los tiempos y temperaturas del tratamiento. Para tener una información cuantitativa de la magnitud de amonio perdida en cada uno de los tratamientos se hizo, para cada espectro, una medición de las áreas de las bandas alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$  (vibración ion amonio) y entre 1000 y 1100 (vibraciones T-O) y a partir de estos valores se obtuvo la relación de áreas

de las bandas ( $\text{NH}_4$ ) / (T-O). Suponiendo que durante el tratamiento térmico no se produce una alteración significativa del área de la banda correspondiente a las vibraciones T-O, la relación anterior debe de mostrarnos la proporción de amonio perdido en cada tratamiento. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9**  
Proporción de amonio perdido por tratamiento térmico en la zeolita tipo y amónica

Condiciones de secado	Área de las bandas de vibración $\text{NH}_4^+$	Área de las bandas de vibración de T-O	Relación de áreas de $\text{NH}_4^+$ / T-O	% de amonio perdido
20°C 24 horas	6.740	48.736	0.138	0
200°C 2 horas	10.875	124.585	0.0872	36
200°C 4 horas	5.286	62.874	0.0868	37
200°C 5 horas	5.517	100.61	0.0548	60
250°C 2 horas	0.744	23.716	0.0313	77
300°C 2 horas	0	78.945	0	100

Los valores presentes en la tabla anterior nos confirman la tendencia que ya se había indicado, pero permiten hacer un estudio más cuidadoso del proceso. Como puntos mas importantes se observa que:

- a) Entre la muestra original y la secada a 200°C por dos hora, hay una pérdida de 36% de amonio.
- b) Entre las muestras tratadas a 200°C por dos y cuatro horas no se observa una pérdida significativa de amonio.
- c) Al pasar de cuatro a cinco horas de tratamiento a 200°C se observa nuevamente una pérdida importante de amonio (23% adicional, 60% total).
- d) Al realizar los tratamientos por dos horas a 250 y 300°C, las perdidas de amonio en relación a la muestra original son muy superiores (77 y 100%) a las observadas a 200°C.

El conjunto de los resultados anteriores puede explicarse como sigue. El amonio perdido entre la muestra original y la tratada a 200°C por dos horas, podría deberse a la salida del amonio no ligado a los sitios catiónicos de la zeolita, sino solvatado con el agua de hidratación. Una vez eliminado el amonio solvatado, hay un periodo (entre 2 y 4 horas a 200°C) en el que la zeolita se deshidrata pero no presenta una pérdida adicional de amonio. Pasado este periodo, se observa nuevamente una pérdida importante de amonio, que en este caso sí debería corresponder al asociado a los sitios catiónicos del armazón de la zeolita. La pérdida del amonio en sitios catiónicos parece ser entonces un proceso no ligado únicamente a la temperatura de tratamiento de la zeolita, sino también a su grado de hidratación. Esto se relacionaría con el efecto estabilizador del agua en las estructuras zeolíticas, ya que su alta constante dieléctrica suaviza las fuertes interacciones electrostáticas dentro del armazón (49).

De los resultados anteriores, se tomó una solución de compromiso de manera que se tratara la zeolita Y amónica en unas condiciones tales que nos proporcionaran muestras suficientemente deshidratadas y que a la vez conservaran la mayor cantidad de amonio posible, por lo que se decidió tratar las muestras a 200°C durante 4 horas. Debido a que es un punto de compromiso no podemos asegurar que la zeolita esté completamente deshidratada, a decir verdad es muy factible que en el punto seleccionado contenga todavía algo de agua, pero es mejor tener la zeolita amónica con un mínimo de humedad a tener una zeolita entre amónica y ácida totalmente seca. Los resultados obtenidos en estas condiciones se presentan a continuación.

Tabla 4.10

Área superficial de la zeolita y amónica. tiempo de secado elegido 4 horas y una temperatura de 200°C

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0078	851
0.0067	869
0.0042	791
0.004	798
0.0058	860
0.0161	827
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
832.67	29.93

Después de obtener el área superficial de la zeolita tipo Y amónica se nota que efectivamente, la zeolita sódica presenta un área mayor que la de la zeolita amónica.

Por las razones expuestas para la fluoración de la zeolita Y sódica, y siguiendo la metodología dada en el capítulo 3, la zeolita amónica se fluoró y se midieron sus áreas superficiales las cuales son presentadas en las tablas 4.11 y 4.12

Tabla 4.11

Área superficial de la zeolita y amónica fluorada a 100 mbars de presión de flúor.

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0092	650
0.015	669
0.0066	661
0.0076	592
0.0105	503
0.0141	593
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
611.33	57.35



**Tabla 4.12**

**Área superficial de la zeolita y amónica fluorada a 300 mbars de presión de flúor.**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.009	308
0.0066	282
0.0079	190
0.0094	268
0.0056	241
0.005	312
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
266.83	41.91

Nuevamente el área superficial de la zeolita disminuyó en forma proporcional a la presión de flúor aplicada, llegando a perder hasta un 68% del área de la zeolita Y amónica original. Tal porcentaje de pérdida, resulta mayor al porcentaje de área superficial perdido por la zeolita Y sódica bajo las mismas condiciones de fluoración.

#### **4.4 DATOS EXPERIMENTALES PARA LA ZEOLITA TIPO Y ÁCIDA**

Para medir el área superficial de la zeolita ácida se utilizó la información de los experimentos anteriores, donde, además de poder determinar las condiciones de secado ideales para medir áreas superficiales de la zeolita amónica se vio que a una temperatura de 300°C y 5 horas la zeolita amónica se transformaba totalmente en zeolita ácida, por lo que se utilizaron estas condiciones para medir el área superficial de esta forma de la zeolita.

**Tabla 4.13**

**Área superficial de la zeolita y ácida.**

**tiempo de secado de 5 horas a una temperatura de 300°C**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0172	968
0.0141	978
0.013	956
0.0166	967
0.0099	968
0.0147	971
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
968	6.51

Para realizar las fluoraciones primero se trataron las muestras de zeolita amónica en un flujo de nitrógeno a una temperatura de 300°C y un tiempo de 5 horas para tener la zeolita ácida, misma que fue fluorada de la forma explicada en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos son los siguientes.

**Tabla 4.14**

**Área superficial de la zeolita y ácida fluorada a 100 mbars de presión de flúor.**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0125	392
0.0113	317
0.0122	365
0.012	367
0.0127	403
0.0108	375
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
369	27.21

**Tabla 4.15**  
**Área superficial de la zeolita y ácida fluorada a 300 mbars de presión de flúor**

Peso de la muestra (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
0.0183	277
0.0142	405
0.0157	279
0.0116	330
0.0137	395
0.0163	286
Promedio (m <sup>2</sup> /g)	Desviación estándar (m <sup>2</sup> /g)
312	45.19

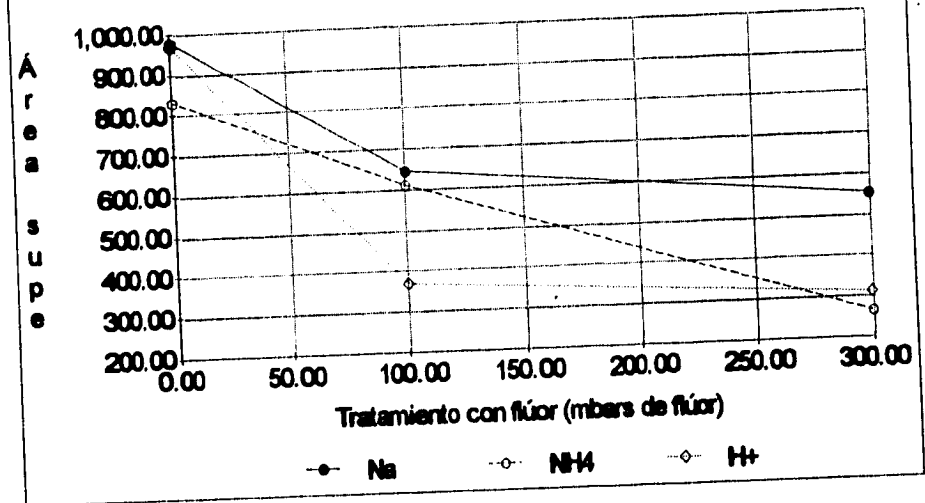
Una vez más la fluoración provocó que el área superficial bajará en forma proporcional a la presión de flúor aplicada a la zeolita, siendo la pérdida más importante a los 300 mbars de presión de flúor con un 68% con respecto a la zeolita Y ácida original. Resumiendo todos los resultados en la tabla 4.15 y en la figura 4.3

**Tabla 4.15**  
**Resumen de los resultados (áreas superficiales en m<sup>2</sup>/g)**

Condiciones	Zeolita tipo "Y" sódica	Zeolita tipo "Y" amónica	Zeolita tipo "Y" ácida
0 mbars DE FLÚOR	979	832	968
100 mbars DE FLÚOR	645	611	369
300 mbars DE FLÚOR	555	266	312

Como puede apreciarse en la figura 4.3 las zeolitas Y sódicas y ácida presentan un comportamiento similar entre ellas, el cual difiere bastante del comportamiento de la zeolita amónica. Las zeolitas sódica y ácida presentan una mejor resistencia estructural a los tratamientos con flúor que la inestable zeolita amónica.

FIG. 4.3 Comparación de los Resultados para las tres formas de zeol



## **CAPITULO 5**

### **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

En relación con la puesta a punto del método se determinaron los parámetros idóneos para la medición de las áreas superficiales de la zeolita. Pueden distinguirse dos clases de parámetros operacionales. Dentro de la primera clase se encuentran la relación entre la presión de trabajo y la de saturación  $P/P_0$ , así como el número de puntos de medición sobre la isoterma; ambos factores se mostraron independientes de la forma catiónica de la zeolita-Y, y probablemente sean también independientes del tipo de zeolita utilizada. Por el contrario, los parámetros relativos a la preparación de las muestras, tales como la temperatura y el tiempo de secado, dependieron fuertemente de la forma catiónica utilizada.

El caso del secado de la zeolita-Y amónica, resultó ser el punto que requirió un estudio más profundo en este trabajo. Ello se debió a que los procesos de secado y de desamonización de estas muestras ocurren dentro de intervalos de temperatura próximos e incluso se traslapan; cuando se trabaja dentro de esta zona de traslape, parece que en principio ocurre la deshidratación de manera preferencial, pero alcanzado cierto grado de sequedad la desamonización llega a ser el proceso preponderante. Por ello se hizo evidente que el secado de estos materiales debe de hacerse controlando estrictamente tanto temperatura como tiempo; de otro modo se corre el riesgo de que la deshidratación de la muestra vaya acompañada de un proceso de desamonización que implica cambios indeseables en la forma de la zeolita.

Los resultados obtenidos en las condiciones experimentales previamente fijadas, demostraron la influencia de la forma catiónica de la zeolita en el valor del área superficial. Se observó como la presencia de los cationes de compensación de carga con mayor volumen, como es el caso del amonio, reduce el valor del

área superficial, a pesar de que se trate del mismo armazón estructural que es el que en principio define la estructura básica de la zeolita.

Por otro lado, se comprobó el fuerte efecto de reducción del área superficial que se obtiene al fluorar las muestras, para todas las formas catiónicas estudiadas. En general esta pérdida de área puede tener dos causas:

- a) En primer lugar la preexistencia de una cantidad significativa de flúor fisi o quimiadsorbido podría explicar una disminución aparente del área superficial de las muestras, cuando ésta se determina posteriormente por adsorción de nitrógeno.
- b) La pérdida parcial de estructura cristalina provocada por el ataque del flúor sobre el armazón de la zeolita, que origina su transformación en un compuesto casi amorfo, lo que conlleva a una fuerte disminución real del área superficial de las muestras.

Para poder distinguir entre ambos fenómenos los resultados obtenidos en este estudio deberán compararse con los espectros de difracción de rayos-X de muestras equivalentes de la zeolita-Y tratadas en las mismas condiciones.

## **BIBLIOGRAFÍA**



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hougen O. A., Watson K.M. , "Chemical Process Principles" Part 3. Kinetics and Catalysis p.p. 906-907 Wiley, N.Y. 1947
2. Taylor
3. Brunauer S. And Emmett P.H. J. Am. Chem. Soc. 57, 1754 (1935)
4. Brunauer S., Emmet P.H. , Deming L.S., Deming W.E. J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).
5. Langmuir, J., J. Am. Chem. Soc. 38, 221, (1916)
6. Langmuir, J., J. Am. Chem. Soc. 40, 1361,(1918)
7. Benton, A.F., J. Am. Chem. Soc. 48, 1850, (1926)
8. de Boer J. H. and Dippel C.F., Z Physik. Chem B3, 407(1929)
9. de Boer J. H., Rec. Trav. Chim 65, 576 (1946)
10. Benton, A.F. and White, T. A., J. Am. Chem. Soc. 54, 1820, (1932)
11. Brunauer S. And Emmett P.H. J. Am. Chem. Soc. 59, 2682 (1937)
12. Harkings, W.D., and Jura, G., J. Am. Chem. Soc. 66, 1366 (1944)
13. IBID 66 9191 (1944)
14. IBID 66 1362 (1944)
15. Hütting, G.F., Monatsh., 78, 177 (1948)
16. Gregg, S.J., J. Chem. Soc. 696, (1942)
17. Gregg, S.J.,and Maggs, F. A.P., Trans. Faraday Soc. 44, 123(1944)
18. Gregg, S.J.,J. of Chem. A. 41,5371 (1947)
19. Mizushima,M., J. Chem. Phys.,17 1357 (1949)
20. Zhukhovitskit A. A., Rubinstein, R. N., Doklady Akad. Navk. USSR 66,73 (1949)
21. McDaniel C.V. y Maher P.K., "Zeolite Chemistry and catalysis" ACS monograph 171 Washington D.C. 285 (1976 )
22. McDaniel C.V. y Maher P.K., "Molecular sieves", Soc. Chem. Ind. London 186 (1968)

23. Dmitrievskii, V.A., Cherednikov, V.N. *Khim Vys. Energ.* 7(3), 206 (1973)
24. Nikitin, I.V. *Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Khim* 7, 1464 (1970)
25. U.S. PAT 3,304,248 (Feb. 14, 1967), H.T. Fullan.
26. E.A. Tyczkowski and L.A. Bigelow *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3302-3303 (1940)
27. Bigelow, L.A. "The Action of Elementary Fluorine Chemistry" Vol I, Academic Press, Inc. N.Y. 1950
28. Fusaro R. L. y H. E. Sliney, Graphite Fluoride: A New Solid Lubricant, NASA Technical memorandum X-52624 NASA, Washington D.C. 1969
29. Hunger H.F. and Keymack G.J., *J. Electrochem. Soc.* 120. 1611 (1973)
30. Manual de operación, GEMINI 2360
31. Ashmore, Philip G. "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" N.Y. Academic Press
32. Clark, Alfred. "The Theory of Adsorption and Catalysis" 1970 N.Y. Academic
33. Emmett, Paul Hugh, "Catalysis", 1954, NY Reinhold
34. Bender, Myron, "Catalysis and Enzyme Action" 1924, Academic Press
35. Satterfield, Charles N "Heterogeneous Catalysis in Practice" 1980, McGraw-Hill Mexico, NY
36. Thompson, Samuel J., "Heterogeneous Catalysis" 1968, Edinburgh Oliver & Boyd
37. Bond, Geoffrey Colin "Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications" 1987 McGraw-Hill NY
38. Matar Sami "Catalysis in Petrochemical Process" Dordrecht: Kluwer Academic 1989
39. Campbell Ian McIntyre "Catalysis at surfaces" 1988 London: Chapman and Hall
40. Toral Teresa "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersas" 1973 Bilbao Urmo
41. Adamson Arthur W. "Physical Chemistry of Surface" 1982 John Wiley & Sons NY

42. J.J. Bickerman "Surface Chemistry Theory and Applications" 1958 Academic Press NY
43. Giannetto G. P. "Zeolitas, Características, propiedades, y aplicaciones industriales" 1990 Editorial Innovación Tecnológica
44. Bekkum van H. "Introduction to Zeolite Science and Practice" 1991 Elsevier Science Publishers
45. Breck W. Donald "Zeolite Molecular Sieves" 1978 John Wiley & Sons NY
46. Flores F. J.O. y Sánchez F. N. A. " Estudio de la fluoración de la Zeolita Tipo X" tesis UNAM, 1989