



# Universidad Nacional Autónoma de México

## FACULTAD DE QUÍMICA

*“Variación del campo local en hexacianometalatos por  
ozonación para su uso como tamiz molecular”*

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

### PRESENTA

Fernando Martínez Zendejas

CDMX

2020





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:

**PRESIDENTE:** Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero  
**VOCAL:** Dr. Ricardo Flores Hernández  
**SECRETARIO:** Dr. Jorge Balmaseda Era  
**1er. SUPLENTE:** Dr. German Basurto García  
**2do. SUPLENTE:** Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales

**ASESOR DEL TEMA:**

*Balmaseda*

Dr. Jorge Balmaseda Era

**SUPERVISOR TÉCNICO:**



Dr. Arturo de Jesús García Mendoza

**SUSTENTANTE:**



Fernando Martínez Zendejas

## AGRADECIMIENTOS

- A Dios y a mi familia, donde encuentro fuerza y motivación día con día.

- A mi tutor Dr. Jorge Balmaseda Era, por sus consejos, amistad y amor por la docencia.

- A mi asesor técnico Dr. Arturo de Jesús García Mendoza por su paciencia y enormes conocimientos en electroquímica.

- A el Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto por su oportuno apoyo con la cinética química.

- A los excelentes técnicos: M. en C. Adriana Tejeda Cruz por su ayuda con los análisis de DRX, Q. Miguel Ángel Caseco Martínez por su apoyo con las instalaciones, I. Q. Karla Eriseth Reyes Morales por su apoyo con las técnicas de TGA, M. en C. Francisca García López por su enorme apoyo con los muestreos de ICP-MS.

- A mis amigos que en más de una ocasión me alentaron a seguir adelante, y a todas aquellas personas que estuvieron presentes durante este proceso que de una forma u otra influyeron en la conclusión del mismo, en especial a Lu quien es ahora muy especial para mí.

- Al proyecto PAPIIT IG100618 "Separación adsorbtiva de olefinas y parafinas" por su apoyo económico.

Tal como el Doctor José Sarukhán Kérmez recupera de las reflexiones de *Mensaje a un joven economista*, sito (Rey y col., 1994):

*El hombre es hoy, a pesar de las comodidades de que ha sabido rodearse, tan feliz o desdichado como cuando escucha en el Ágora de Atenas las arengas encendidas de Pericles. El problema estriba en hallar las formulas o en descubrir los medios para armonizar al hombre con la naturaleza, al hombre con los demás hombres y, sobre todo, al hombre consigo mismo. Si tales metas se alcanzaran alguna vez, en eso consistiría la civilización. Pero no basta ser ilustrado para ser útil a la humanidad en general y en particular al grupo social en que se ejerce función rectora; es menester vivir preocupado por el grupo social y por la humanidad, por sus problemas vitales y por sus anhelos de superación. El que sólo sabe, no sabe para qué sirve lo que sabe, si no sabe sentir las palpitaciones del mundo circundante. ... el auténtico hombre de ciencia es aquel que vive poseoso de amor apasionado por la verdad y hondo interés desinteresado por la suerte del género humano. Por eso todo hombre de ciencia verdadero es humanista y todo verdadero humanista es hombre de ciencia. El estrecho maridaje de las humanidades con la ciencia es la forma suprema de cultura.*

**Jesús Silva Herzog**

# Índice general

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>4</b>
2.1. Materiales porosos . . . . .	4
2.2. Posicionamiento de la economía del petróleo . . . . .	6
2.2.1. Características del crudo . . . . .	10
2.2.2. Posicionamiento . . . . .	12
2.3. Cristalización en gel . . . . .	15
2.3.1. Mecanismos de gelación y estructura de la sílica gel. . . . .	16
2.4. Ozonación y reducción . . . . .	18
2.5. Electroquímica . . . . .	21
2.5.1. Celdas electroquímicas e instrumentación . . . . .	21
2.5.2. Medición electroquímica . . . . .	22
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>24</b>
3.1. Contextualización de los experimentos, entendiendo la forma de trabajo. . . . .	24
3.2. Materiales e Instrumentos . . . . .	25
3.2.1. Precursores de los hexacianometalatos . . . . .	25
3.2.2. Materiales para ozonación . . . . .	26
3.2.3. Instrumentación para difracción de rayos X, infrarrojo y microscopia . . . . .	26
3.2.4. Instrumentación para ozonación . . . . .	26

---

3.3.	Metodología de síntesis . . . . .	29
3.3.1.	Síntesis de polvos . . . . .	29
3.3.2.	Síntesis de monocristales en agua . . . . .	29
3.3.3.	Síntesis de monocristales en gel de metasilicato de sodio . . . . .	30
3.3.4.	Síntesis de monocristales en gel de agar . . . . .	31
3.3.5.	Separación de cristal . . . . .	31
3.4.	Caracterización . . . . .	32
3.4.1.	Difracción de rayos X. . . . .	32
3.4.2.	Infrarrojo. . . . .	33
3.5.	Microscopia . . . . .	36
3.5.1.	Calibración . . . . .	36
3.5.2.	Distribución de tamaño de partícula . . . . .	37
3.6.	Ozonación y saturación . . . . .	38
3.6.1.	Alineación . . . . .	38
3.7.	Electroquímica . . . . .	40
3.7.1.	Montaje de celda y técnica . . . . .	40
3.7.2.	Análisis por CV y LSV. . . . .	43
3.7.3.	Funcionamiento del electrodo de referencia . . . . .	44
3.7.4.	Curvas de calibración . . . . .	44
3.7.5.	Análisis de las muestras ozonificadas . . . . .	45
3.8.	Muestreo por ICP-MS . . . . .	45
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>48</b>
4.1.	Estimado de costos para el uso de MeHC . . . . .	48
4.2.	Hexacianocobaltato de manganeso (II) . . . . .	54
4.2.1.	Microscopia óptica . . . . .	54
4.2.2.	Difracción de rayos X . . . . .	56
4.2.3.	Espectros en el infrarrojo . . . . .	59
4.2.4.	Análisis termogravimétrico . . . . .	64
4.2.5.	Voltamperometrías . . . . .	65
4.2.6.	Cinética de reacción . . . . .	71
4.2.6.1.	Ley de tasas . . . . .	73
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>80</b>

---

<b>Bibliografía</b>	<b>82</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>86</b>
<b>A. Sistemas</b>	<b>87</b>
A.1. Sistema de control . . . . .	87
A.2. Montaje y construcción . . . . .	90
<b>B. Electroquímica</b>	<b>98</b>
B.1. Potenciales de reducción . . . . .	99
B.2. Electrodo . . . . .	100

# Índice de figuras

1.	Reservas de crudo según datos de la OPEC, boletín estadístico anual (Abdel-Aal y col., 2014). . . . .	8
2.	Esquema de producción de gas y crudo . . . . .	9
3.	Consumo de energía total en USA en el año 2016. .	13
4.	Costos implicados en cuatro diferentes industrias.	14
5.	Tiempo requerido para gelificar metasilicato de sodio con respecto al pH. . . . .	18
6.	Diagrama $\Delta E$ vs. pH para yoduro, estilizado. Observe figura original en (Fuge y col., 2015). . . . .	20
7.	Esquema del sistema de modificación post-síntesis	28
8.	Blanco de infrarrojo para ATR (rojo) y KBr (negro).	34
9.	Morteros de ágata para uso exclusivo de KBr y muestras de MeHC . . . . .	35
10.	Juego para fabricación de ventanas de KBr compuesto por: base, pellet boca arriba, MnHCC, pellet, capuchón, pellet homogeneizador y pinzas de punta triangular finas mostrados de izquierda a derecha. . . . .	36
11.	Imagen tomada con microscopio National 4× a cristales de medio acuoso. Medidas de cristal en recuadros blancos. Se hacen varios conteos para obtener la distribución de tamaño de cristal. . . . .	37

- 
12. Portamuestras, con lana de vidrio para soportar el MeHC sin obstruir el flujo. . . . . 38
  13. Burbujeo de ozono en disolución de KI 0.02 M con buffer de acetatos 0.2 M, pH 4.5 . . . . . 39
  14. Celda electroquímica. (a) Arreglo de celda electroquímica para cuantificación de KI oxidado con ozono, (b) Celda con conexiones y ajustada a la altura deseada. Se utilizó una disolución buffer de ácido acético-acetatos,  $[C]_0 = 0.3$  M y pH = 4.5 como medio de reacción. . . . . 41
  15. Pulido del electrodo formando una figura de infinito. Cada ciclo se rota  $90^\circ$  para evitar la orientación hacia un solo lado (BASi, 2019). . . . . 42
  16. (Izquierda) Imagen  $10\times$  de los monocristales de MnHCC crecidos en agua, (Derecha) Imagen  $50\times$  de los monocristales de CoHCC crecidos en gel. . . 54
  17. Distribución de tamaño de cristales para el MnHCC en medio acuoso (Tubo H), medio agar y medio de metasilicato de sodio. . . . . 55
  18. Patrones de polvos del MnHCC sin ozonizar (negro) y simulado utilizando MATCH (azul). . . . . 56
  19. Espectro en el infrarrojo del agua líquida (negro) y del DCM (azul) . . . . . 60
  20. Espectro en el infrarrojo del MnHCC hidratado, sin ozonizar y sin saturar usando ventanas de KBr (negro). Espectro de infrarrojo del MnHCC deshidratado, ozonizado y sin saturar usando ventanas de KBr (azul). . . . . 61
  21. Espectros en el infrarrojo de: el MnHCC hidratado (rojo), el MnHCC deshidratado (azul), el MnHCC deshidratado y ozonizado (negro) y el anterior saturado con DCM (morado). . . . . 61

- 
22. Curvas termogravimétricas del: MnHCC hidratado, sin ozonizar y sin saturar (rojo), MnHCC deshidratado y ozonizado (azul) y MnHCC deshidratado, ozonizado y saturado con DCM (verde). . . . 65
  23. Voltamperogramas cíclicos de soluciones 0.1 M de  $K_3[Fe(CN)_6]$  a razones de cambio de: 200 mV/s (rojo), 400 mV/s (negro), 600 mV/s (cian), 800 mV/s (verde) y 1000 mV/s (anaranjado). . . . . 66
  24. CV obtenida con una ventana de -0.4V a 2V con una razón de cambio de 500mV/s . . . . . 68
  25. LSV's obtenidas para curva de calibración de concentraciones de KI . . . . . 70
  26. Identificación del panel frontal . . . . . 88
  27. Sistema de control. Se pueden observar las conexiones y la alimentación del controlados Novus, imagen de la derecha. . . . . 90
  28. Manta cocida con hilo, lo negro son partes quemadas. El alambre negro es el termopar (izquierda). Resistencia correctamente enrollada con diámetro de 6cm. . . . . 91
  29. La manta bien cocida y lista para ser usada (izquierda). Manta conectada al sistema de control (derecha). . . . . 92
  30. A) Moldes de yeso para una tapa de cerámica. B) Resistencia enrollada y montada en molde. Se puede usar arcilla para reparar cualquier daño en los moldes de yeso. . . . . 94
  31. Muestra de cerámica embonando con el portamuestras, sin acabados estéticos. . . . . 94
  32. Recipiente con el tubo de vidrio y la resistencia enrollada, izquierda. Diámetro del tubo de ensaye con la vista de la resistencia por dentro, derecha. . 95
  33. Sistema de ozonación, sistema de control, y sistema de calentamiento conectados. . . . . 96

34.	Sistema de calentamiento después de la activación en la parte más baja para poder observar la ozonación. . . . .	97
35.	Sistema de calentamiento con MnHCC ozonizado. Este en específico con el uso de arena para poder calentar y enfriar homogéneamente. . . . .	97
36.	Sistema de electrodeposición AgCl. En el caimán rojo se conectó un cable de plata y en la disolución se encuentra el HCl 1M. . . . .	100
37.	A la izquierda el electrodo de referencia almacenado en un recipiente con KCl saturado con una correcta electrodeposición de AgCl, a la derecha un cable de plata con óxidos debido al exceso de paso de corriente. . . . .	101
38.	(a) Electrodo de referencia recién armado; (b) Almacenamiento del electrodo, al fondo cristales de KCl y disolución saturada de la misma sal. . . . .	101

# GLOSARIO

$Mn_3[Co(CN)_6]_2$ .....	MnHCC
$Co_3[Co(CN)_6]_2$ .....	CoHCC
$K_3[Co(CN)_6]$ .....	KHCC
Voltamperometría cíclica (Cyclic voltammetry) .....	CV
Voltamperometría lineal (Linear Sweep Voltammetry) .....	LSV
Hexacianometalato .....	MeHC
Sitios con metales expuesto (Open Metal Sites) .....	OMS
Controlador másico (Mass Flow Controller) .....	MFC
Electrodo de trabajo (Working electrode) .....	WE
Electrodo de referencia (Reference Electrode) .....	RE
Electrodo auxiliar o Contra electrodo .....	AE
Disolución reguladora (Electrolit buffer solution) .....	EBS
Potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential) .....	OCP
Difracción de rayos X .....	DRX
Modificación post-síntesis .....	MPS
Diclorometano .....	DCM
American Petroleum Institute .....	API
American Society of Mechanical Engineers .....	ASME
Natural Gas Liquids .....	NGL

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

En la industria química el uso de materia prima es de vital importancia. Cada industria tiene materias primas específicas, sin embargo la mayoría de ellas provienen del crudo. Al hacer un tratamiento del petróleo, se obtienen cadenas de hidrocarburos más pequeñas. Los hidrocarburos de cadena más corta, tales como las olefinas (etileno, propileno, butileno, etc.) y aromáticos (benceno, tolueno, y xilenos) son usados como materia prima para la obtención de productos químicos (Abdel-Aal y col., 2014). Las olefinas y parafinas son de importancia en el presente trabajo, ya que pueden ser separadas por medio de tamices moleculares sintetizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), donde se desarrolló el presente trabajo.

En el trabajo de Abdel-Aal y col. (2014) se hacen observaciones sobre la economía del petróleo y la ingeniería del mismo, aquí se pueden notar algunos parámetros que faltan por detallar como es la optimización de energía y acuerdos políticos. Salgado (2010) realizó un análisis por medio de simulación de la optimización energética del proceso de tratamiento del petróleo. La destilación, al ser la que ocupa la mayor cantidad de energía, es punto clave en la solución. Esta podría ser sustituida por un tanque relleno de tamiz molecular para separar gases

y ahorrar la destilación criogénica. Además, se cuentan con datos de simulación para un híbrido (tanque tamiz con torre de destilación criogénica), en el presente trabajo también se analiza la viabilidad de utilizar nuestro tamiz como sustituto del proceso de destilación.

Los materiales que actúan como tamices para separación adsorptiva, tienen la capacidad de interactuar con olefinas que usualmente vienen mezcladas con parafinas. Al ser muy selectivos estos tamices obtienen un particular interés en su desarrollo. M. Ríos y col. (2017) estudiaron algunos tamices con la capacidad de separar olefinas de parafinas. Se estudió la caracterización del material, su interacción con algunos gases, su descomposición, su comportamiento a diferentes temperaturas, se simuló su interacción con diversas moléculas y fue sometido a una modificación post-síntesis (MPS) con ozono con el fin de mejorar la interacción adsorbato-adsorbente.

En este trabajo se tuvo como objetivo principal provocar la interacción de las moléculas de ozono en sitios con metales expuestos en el enrejado (OMS, por sus siglas en inglés), logrando cambiar el estado de oxidación del metal y aumentar la interacción entre adsorbato-adsorbente por medio de una MPS, usando un reactor de flujo pistón donde se llevó a cabo una reacción heterogénea entre el tamiz y el gas ozono. Entre los objetivos particulares se tuvo el diseño de un sistema cuantitativo de ozono por medio del uso de métodos electroquímicos, el diseño y fabricación de un sistema de calentamiento para la deshidratación del material insitu al momento de la ozonación (activación del tamiz), y la caracterización después de síntesis y MPS. Con esto se observó una oxidación de los metales de transición expuestos en el tamiz, la deshidratación exitosa del material y un cambio de fase del material después de la MPS por medio de técnicas tales como el infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX) y termogravimetría (TGA). Esto, con el propósito de favorecer la interac-

ción del adsorbato-adsorbente y reducir costos con las técnicas voltamperométricas ya que la cuantificación de ozono anteriormente se hacía por medio de UV-VIS y elevaba el costo de experimentación.

# Capítulo 2

## ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Materiales porosos

Tovbin (2018) resume en su libro una vasta información sobre materiales porosos. La estructura de los materiales porosos es extremadamente diversa, y eso afecta significativamente en el equilibrio de distribución de las moléculas, el curso de la transformación de fases y todos los procesos dinámicos que toman lugar dentro del material (el material poroso). El termino estructura se refiere a la localización y la relación del elemento que lo constituye al sistema en el espacio, por ejemplo, el concepto de “estructura” se refiere a un conjunto de elementos estructurales bien definidos con una autonomía limitada. Los elementos estructurales deben tener estructura cristalina, amorfa o con características de partículas vítreas de cada material artificial.

La porosidad varía para diferentes materiales. Los materiales porosos pueden ser clasificados como: porosidad pequeña, media y grande, basado en el número de poros (Peisheng y col., 2014). Si los espacios entre los átomos enlazados tienen un volumen

mayor que el de una esfera de 0.25 nm, entonces se pueden considerar como poros (McCusker, 2001; Sainz, 2009). Por otra parte, de acuerdo a la IUPAC, un macroporo es aquel con diámetro de 50 nm a 1  $\mu\text{m}$  y un microporo es aquel con diámetro menor a 2 nm. Los materiales con poros de 2 nm a 50 nm se denominan mesoporosos. Entre los materiales microporosos destacan las zeolitas, los carbones nanoporosos y los MOF.

Los hexacianometalatos (MeHC) de metales de transición pertenecen a una familia de materiales microporosos. El prototipo estructural para un MeHC es el azul de prusia, que se puede considerar como un ferricianuro férrico de fórmula molecular  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (insoluble).

Este compuesto fue extensamente usado por pintores europeos en sus diferentes variantes:  $\text{FeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (soluble),  $\text{Fe}_3\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (azul "Turnbull"), donde M es un determinado catión, y la cuarta variación  $\text{Fe}(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M. Ríos y col., 2017).

---

## 2.2. Posicionamiento de la economía del petróleo

La optimización en la producción de bienes intermedios (materias primas), o lo que es igual, el mejoramiento del proceso son claves para reducir costos y aumentar la utilidad. Algunos ejemplos de estos son:

- Optimización de la destilación en una torre empacada.
- Aprovechamiento del calor en sistemas de precalentamiento, condensado, enfriamiento, y relacionados.
- Aumento de eficiencia en catalizadores.
- Correcto escalamiento de reacciones químicas.
- Desarrollo de nuevos materiales para sustitución de procesos unitarios.

Por lo anterior, es que la investigación en materiales reductores de costos en procesos unitarios y del daño antropogénico son de interés por su impacto positivo en lo económico y social. La industria del crudo y gas han invertido millones de dólares en hallazgos de yacimientos, desarrollo, producción, investigación, transporte y refinamiento de hidrocarburos por más de un siglo y ha sido un enorme recurso de creación de riqueza (Abdel-Aal y col., 2014). Este proyecto en específico está enfocado en la separación adsorbtiva de las mezclas etano/etileno, propano/propileno, entre otras y por ende pretende lograr un impacto en lo económico, científico y social.

Abordando la parte económica primero Abdel-Aal y col. (2014) hacen una amplia revisión de la economía del petróleo y la ingeniería del mismo. En el libro se revisan las reservas de petróleo, la curva de oferta y demanda, la estructura de la industria del crudo, incluso ejemplos prácticos. Esto ayuda a entender dos puntos importantes: la importancia de la refinación

y donde focalizar el proyecto de investigación.

Estados Unidos sigue siendo el principal productor y consumidor de petróleo, es lógico, ya que el crecimiento económico de un país provoca un crecimiento en el consumo (Abdel-Aal y col., 2014). En el 2014 China e India eran las principales economías emergentes, y hoy siguen creciendo. Del mismo modo, no es raro observar como USA ha disminuido su dominio mundial en esta industria y se vea opacado sobre todo en la zona de los países árabes.

Las estadísticas muestran que las reservas de crudo pueden encontrarse en muchas regiones del mundo, donde el Medio Este contiene la mayoría. Las mayores reservas de gas se encuentran en el Medio Este y el Este de Europa, incluyendo Rusia. En el 2011 se hizo un descubrimiento de 242 reservas siendo el 45 % de las descubiertas en 2009, esto debido al difícil acceso a los nuevos yacimientos, o que se encuentran con restricciones por parte del gobierno, por activistas en contra de la explotación (como es el caso del Ártico) o por falta de tecnología. Hasta 1950 Estados Unidos era el país con mayores reservas, pero después de 1960 emergieron otras áreas como el Medio Este que ahora tiene el 65 % a nivel global. Observe la Figura 1 sobre reservas de crudo según la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEC, por sus siglas en inglés), en ella se puede observar el posicionamiento de las regiones.

## Reservas del mundo según la OPEC

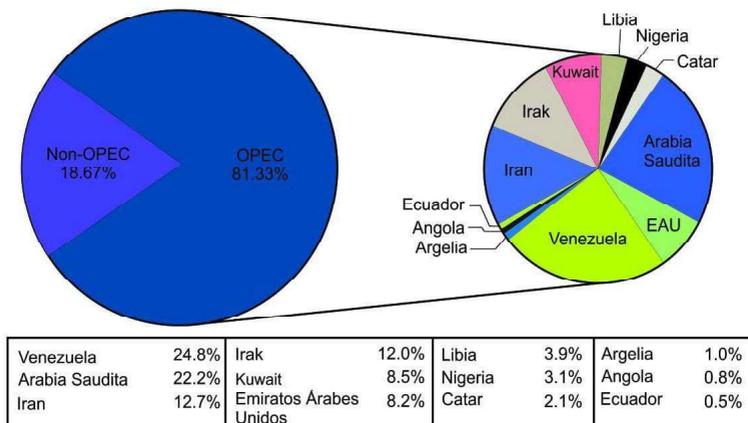


Figura 1: Reservas de crudo según datos de la OPEC, boletín estadístico anual (Abdel-Aal y col., 2014).

En 2010 la producción mundial de refinados del petróleo fue estimada en 82.3 trillones de dólares. Estados Unidos y el Oeste de Europa producen casi la mitad de los refinados del mundo; por otro lado, Latinoamérica, el Este de Europa, y en su mayoría Rusia representan tan solo el 10%. El medio Oeste, a pesar de ser el mayor productor de crudo, en refinamiento representa tan solo el 8% a nivel mundial. Esto deja en claro el posicionamiento de la economía de cada país según su capacidad de refinamiento en el mundo. Los refinados, la gasolina, los destilados intermedios, y el combustóleo son los productos más consumidos, representando un 83% del total de los productos refinados del petróleo.

Abdel-Aal y col. (2014) hacen un resumen estructural de la industria del gas y crudo en el mundo. Como cualquier otra industria, desarrolla sus productos a través de diferentes etapas como

se puede observar en la Figura 2 pero con una complejidad mayor. Las principales etapas en el tratamiento del crudo son: la explotación/ desarrollo, producción, refinamiento, transporte, y marketing.

El refinamiento es una serie de procesos físicos y químicos que convierten el crudo en muchos productos terminados, con un fin específico. Los procesos físicos son los que dependen de la destilación atmosférica, al vacío y otras, como es la criogénica. Para los procesos químicos, muchos métodos han sido usados, como cracking térmico y catalítico, procesos hidrogenados catalíticos, polimerización, alquilación, e isomerización.

El número de plantas de refinamiento ha aumentado de 646 en 1989 a 700 en 2008 localizadas en 120 países. La industria del crudo, incluyendo la de refinamiento, suele estar controlada por las grandes industrias. La mayoría de las refinerías operan en promedio al 85 % de su capacidad total, indicando un problema de exceso de capacidad.

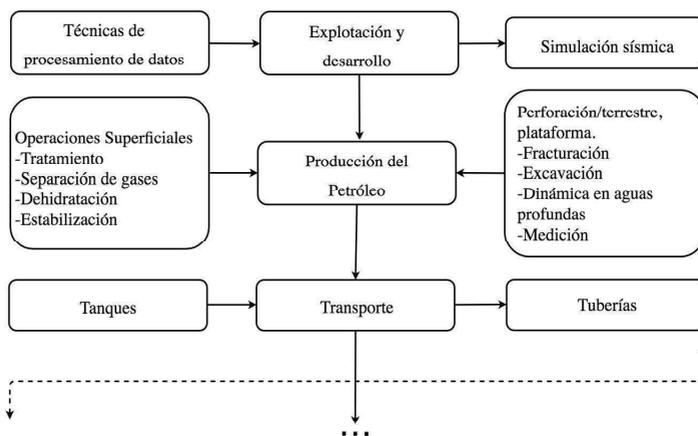


Figura 2: Esquema de producción de gas y crudo

---

### 2.2.1. Características del crudo

El crudo se clasifica en tres categorías: ligero, intermedio y pesado, según los grados API (Instituto Americano del Petróleo, por sus siglas en inglés). Mayor a 33 grados API es considerado ligero. Pesados, son los que tienen menos de 28 grados API, y la composición se divide en tres ramas: compuestos de hidrocarburos (alcanos, cicloalquenos, alquenos y aromáticos), compuestos no hidrocarbureados, y compuestos metálicos. Los alcanos o parafinas son compuestos saturados que tienen la forma general  $C_nH_{2n+2}$ . El más simple de los hidrocarburos, metano, se presenta disuelto en bajas proporciones en el crudo y es producido durante el refinamiento. Las parafinas son poco reactivas en comparación con los alquenos (olefinas) y los aromáticos. Sin embargo, son la principal materia prima en producción de olefinas (Abdel-Aal y col., 2014).

Las olefinas son hidrocarburos insaturados de fórmula general  $C_nH_{2n}$ . Son compuestos muy reactivos, y reaccionan por adición de simples agentes reactantes tales como el cloro, ácido clorhídrico y agua. El más simple de los alquenos, etileno, es un monómero importante en la producción química y uno de los compuestos de mayor importancia en este proyecto. Los alquenos no están presentes típicamente en el crudo, pero son producidos durante el procesamiento del mismo a grandes temperaturas. El cracking catalítico es el principal refinamiento para su producción. Sin embargo, debido a su gran demanda en el mercado también son producidas por procesos de craqueo de vapor no catalítico de etano, propano, nafta, combustóleo o residuos del destilado.

El etano y el propano se encuentran en diferentes proporciones en los líquidos del gas natural (NGL, por sus siglas en inglés). Estos son obtenidos del gas natural o de refinamiento en procesos del petróleo (Swift, 2017). Más adelante observaremos que el gas

natural es la principal fuente de energía utilizada en Estados Unidos. Al hacer un tratamiento del gas natural, como es la destilación a altas presiones y temperaturas, se obtienen cadenas de hidrocarburos más pequeñas. Los hidrocarburos de cadena más corta son usados como materia prima para la obtención de productos químicos, tales como las olefinas (etileno, propileno, butileno, etc.) y aromáticos (benceno, tolueno, y xilenos) (Swift, 2017).

Los insumos obtenidos de las primeras salidas se pueden encontrar mezclados en diferentes proporciones con ciertas olefinas como el etileno, propileno, butileno, entre otras. Debido a los cercanos puntos de ebullición en mezcla de los gases licuados, son difíciles de separar entre sí, como puede ser el caso del etano/etileno y del propano/propileno. Los tamices moleculares en base a MeHC son una opción para la sustitución de ciertos procesos unitarios como la destilación criogénica.

Todo el tiempo la economía juega un papel importante en la toma de decisiones al momento de hacer el refinamiento, determinará donde se deberá utilizar una corriente, un proceso o una mezcla con tal de reducir costos. El refinamiento se basa en cuatro de las más importantes operaciones en los procesos unitarios, siendo la destilación fraccionada la columna vertebral del procesamiento físico (Abdel-Aal y col., 2014). Estas son llamadas usualmente los cinco pilares del refinamiento de petróleo:

**Pilar 1:** Destilación fraccionada

**Pilar 2:** Craqueo

**Pilar 3:** Unificación (alquilación)

**Pilar 4:** Transformado (reformado catalítico)

**Pilar 5:** Hidrógenotratamiento

El refinamiento físico está enfocado en separar el crudo en diferentes compuestos según el punto de ebullición de cada molécula. La refinación química, por otro lado, es un caso especial de la conversión de combustible en donde se da énfasis en la manufacturación de olefinas y aromáticos.

### 2.2.2. Posicionamiento

Hay industrias estadounidenses que dependen específicamente de la química, ejemplos son las enfocadas a la agricultura, tratamiento del agua, textil, del papel, productos minerales, de aceros, servicios a maquinaria especializada, extracción (crudo, gas natural, minería), productos derivados del petróleo, productos de caucho y plástico, entre otras. Únicamente hablando de las últimas tres, generan 1.5 millones de empleos con remuneraciones que alcanzan los 133 billones de dólares.

Tabla 1: Ejemplos de industrias dependientes de la química

Industria	Puestos (miles)	Remuneraciones (bdd <sup>†</sup> )	Valor agregado (bdd <sup>†</sup> )
Extracción de crudo y gas, Minería	752	86.0	206.2
Productos del petróleo	110	12.5	161.8
Productos del caucho y plástico	687	34.8	71.0

<sup>†</sup>bdd: billones de dólares

Fuente: Bureau of Economic Analysis, Bureau of Labor Statistics, Census Bureau, and American Chemistry Council analysis.

En la Tabla 1 vemos que por cada billón de dólares desembolsado en remuneraciones la industria de productos del petróleo crea un valor agregado cercano a los 13 billones de dólares (\$161.8/\$12.5). Aunque estas no equivalen a la utilidad neta

se puede observar la magnitud de valor que se obtiene de este tipo de bienes intermedios. Esto provoca una gran demanda de nuevos materiales para poder aumentar el valor agregado.

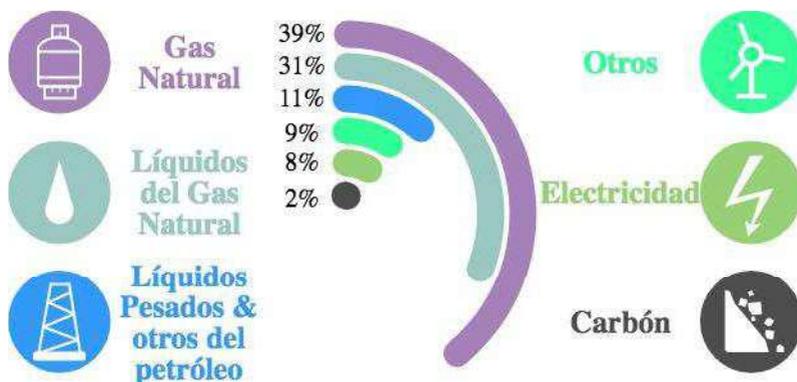


Figura 3: Consumo de energía total en USA en el año 2016.

En la Figura 3 se observa que las dos energías más consumidas son el gas natural y líquidos del gas natural. A estas formas de energía después de darles un tratamiento se puede obtener como productos finales el gas seco (el gas natural comercial), etileno y propileno (de Gas Natural y Petroquímicos., 2020). Esto recalca el interés y necesidad de estudiar materiales adsortivos con capacidades específicas de separación de olefinas. Siendo las energías más consumidas, al innovar en ellas, podemos obtener un mayor beneficio monetario.

En las etapas productivas de cualquier industria es necesario el uso de materia prima para la creación de bienes. La Figura 4 representa en color gris los costos que se invierten por ramo industrial, siendo tres de ellos la inversión de más del 50% en pura materia prima, proveniente de la industria petroquímica. Por esta misma razón, las empresas estarían dispuestas a la

inversión en materiales tamiz que puedan reducir el costo de materia prima.

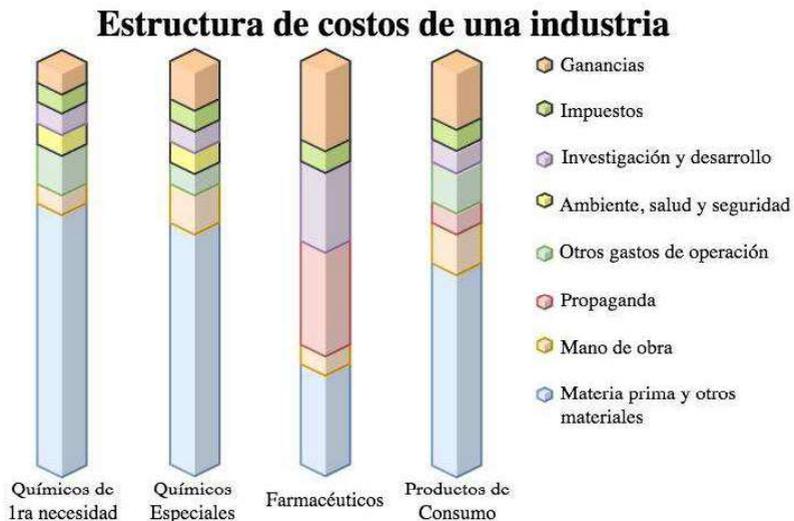


Figura 4: Costos implicados en cuatro diferentes industrias.

---

## 2.3. Cristalización en gel

Para hacer un avance en la ciencia del estado sólido, se debe tener la habilidad de sintetizar un cristal de alta pureza y dimensiones suficientes para hacer estudios. El crecimiento en gel depende de muchas variables como: temperatura, pH, tiempo de reacción, concentración del gel, concentración de los sustratos, coeficiente de difusión, geometría del cristal, etcétera. Desde un punto de vista genérico, el crecimiento de un cristal puede interpretarse como un hecho relacionado con procesos de difusión de iones y moléculas, que llegan a las caras del cristal, o bien como reacciones en la superficie del cristal. La razón de crecimiento, asumiendo un cristal esférico de radio  $r$ , puede expresarse como (Ordóñez y col., 2006):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(C_\infty - C_s)}{r} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:  $D$  representa el coeficiente de difusión,  $V_m$  el volumen molar del cristal;  $C_\infty$  la concentración a una distancia grande del punto donde crece el cristal;  $C_s$  la concentración en la superficie del cristal (asumiendo que es la concentración en equilibrio).

Los materiales que son ordinariamente llamados geles incluyen no solo la silica gel (usualmente preparada de una disolución de metasilicato de sodio con agua), sino, además: agar (un polímero carbohidratado derivado de algas), gelatina (una sustancia cercanamente relacionada a proteínas), jabón líquido (sales de potasio de ácidos grasos) y varios hidróxidos en agua (Heinisch, 1996).

Los métodos para la síntesis de monocristales han sido estudiados desde 1965 (Venkatesara, 1982). En el artículo de Venkatesara y Patel se hace un análisis de los diferentes métodos de síntesis, de una manera breve y usan las siguientes clasificaciones: (i) crecimiento de cristal por reacción, (ii) cristalización por el mé-

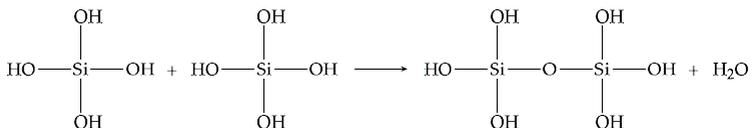
todo de disolución compleja y (iii) crecimiento de cristales por reducción. También hace mención a algunos datos como: (i) cristales en crecimiento a temperatura ambiente (de 20 °C a 40 °C) tendrán concentraciones más pequeñas, (ii) los cristales pueden ser observados prácticamente en todas las etapas de crecimiento, (iii) todos los cristales son retenidos en la posición de formación, evitando defectos por tocar el fondo o los costados del recipiente de síntesis, (iv) todas las nucleaciones están especialmente separadas, minimizando la precipitación, (v) el procedimiento puede ser convenientemente usado en la producción en masa de cristales, (vi) el método es extremadamente simple y barato.

### 2.3.1. Mecanismos de gelación y estructura de la sílica gel.

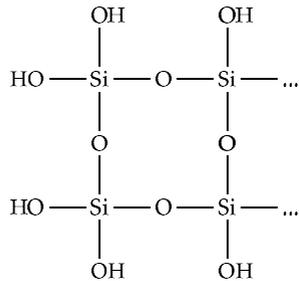
Aún con la existencia de varios tipos de gel, la sílica gel y en específico, el gel hecho de metasilicato de sodio es de nuestro interés debido a su fácil preparación y su amplio estudio tanto en difusión, estructura, formación, etcétera. La estructura de la sílica gel depende significativamente del método de preparación y en particular de la neutralización del ácido ortosilícico, (Heinisch, 1996). Cuando el metasilicato se disuelve, debe considerarse la producción de ácido, en concordancia con el equilibrio:



Es generalmente aceptado que el ácido puede polimerizar con la liberación de agua:



Esto puede pasar sucesivas veces, hasta establecer una red tridimensional de enlaces Si-O, hasta la sílica:



Conforme el proceso de polimerización continua, el agua se acumula en la superficie, fenómeno conocido como sinéresis. Cuando se forma el gel, incluso haciendo adiciones con el ácido más débil, es posible separar los reactivos y ralentizar la formación de cristales. Hay ocasiones donde el reactivo que sustituye los aniones forma inmediatamente un precipitado que no hace gelizar el metasilicato de sodio, por eso hay que conocer las concentraciones a usar y tener extremo cuidado con el pH.

Con respecto a la formación del monocristal en el recipiente con gel, el uso del tubo en U es necesario, ya que podemos controlar la adición de reactantes y esperar formación de monocristales en el fondo del tubo sin generar precipitados (Henisch y col., 1964). En la Figura 5 (Henisch y col., 1964) se observa que a un pH de 7.6 y temperatura de 17.5 °C se puede gelizar en tiempos menores de dos minutos. En nuestro caso, se observó gelación en un tiempo de 2 h a 12 h. Sin embargo, no se controlaba el pH del gel y siempre se hicieron a temperatura ambiente. Esto fue un problema que se discutirá más adelante en el análisis de resultados, lo que se hizo fue diferentes pruebas hasta obtener condiciones donde gelizara el ácido y se pudieran sintetizar los monocristales.

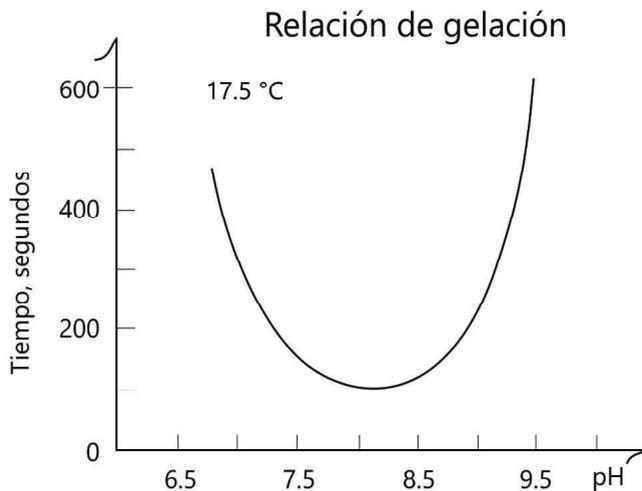


Figura 5: Tiempo requerido para gelificar metasilicato de sodio con respecto al pH.

## 2.4. Ozonación y reducción

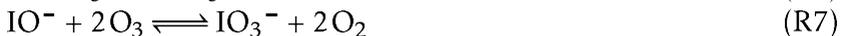
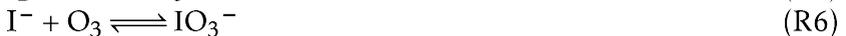
El ozono es una molécula inorgánica triatómica de oxígeno, muy inestable. En ciertas condiciones de temperatura y presión se divide para volver a formar oxígeno molecular con tiempos cortos de vida (Remondino y col., 2018). Como gas, producido del oxígeno y transformado de nuevo a oxígeno como producto final, el ozono es un “súper oxidante” eco-eficiente que necesita ser usado directamente después de su generación (Hostachy y col., 2014). Puede ser sintetizado de tres diferentes maneras: por descargas eléctricas de 10 kV a 15 kV, mediante la electrólisis de la molécula de oxígeno, a través de radiación ultravioleta y algunos procesos químicos (Remondino y col., 2018), por lo que se recomienda su uso como agente oxidante.

En el presente trabajo se pretende observar la concentración de ozono que reacciona con el tamiz molecular con respecto al tiempo. Se cuantificó el ozono utilizando una disolución de

yoduro de potasio (Rakness y col., 1996). Este se basa en la reacción de oxidación del anión yoduro debido a la presencia del ozono, para formar yodatos cuando el gas ozono se burbujea en una disolución de KI.

Observando los potenciales de reducción para el ozono y el yoduro (Tabla 16 del apéndice B) se puede observar que el potencial de reacción será positivo si se considera al ozono como agente oxidante y el yoduro como agente reductor. Lo que indicaría una reacción espontánea y aparentemente cuantitativa. Por ende, podemos usar disoluciones de yoduro de potasio para cuantificar el ozono remanente de la reacción tamiz-gas.

La propuesta teórica de Gálvez y col. (2016) explica los intermediarios en el medio acuoso necesarios para formar yodatos, en específico el  $\text{IO}_3^-$ . Entre las reacciones propuestas destacan las siguientes:



En el trabajo de Gálvez y col. (2016) se puede entender un poco más como suceden las formaciones de intermediarios durante la interacción del ozono con el agua. Es importante mencionar esto para tener una idea de que picos anódicos esperamos al momento de usar metodologías electroquímicas.

A simple vista es difícil determinar que reacción ocurrirá primero y cual después. Haciendo uso del diagrama de Pourbaix

adecuado,  $\Delta E$  vs. pH, presentado por Fuge y col. (2015) se observa como ocurrirán las reacciones, observe la Figura 6.

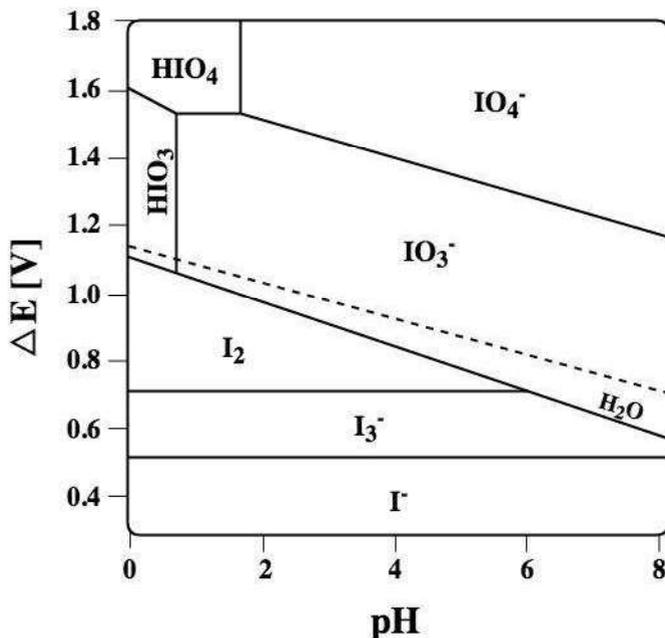


Figura 6: Diagrama  $\Delta E$  vs. pH para yoduro, estilizado. Observe figura original en (Fuge y col., 2015).

Si se fija un pH de 4.5, se supone un valor de potencial lo suficientemente reductor y progresivamente se incrementa el potencial con un barrido anódico con una ventana de 0.2 V a 1.0 V, o mayor, observaríamos que cuando  $\Delta E = 0.5$  V, la disolución pasaría a forma triyoduros a partir del yoduro; mientras que a  $\Delta E = 0.9$  V se observaría del yodo molecular al yodato y así sucesivamente. Los métodos electroquímicos tales como la voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica (LSV y CV, respectivamente por sus siglas en inglés) son ejemplos de barridos de potencial con los que se pueden hacer mediciones de las concentraciones.

---

## 2.5. Electroquímica

La electroquímica es la rama de la química encargada de la relación entre los efectos eléctricos y químicos. Una amplia parte de este campo lidia con el estudio de cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía vía reacciones químicas (Bard y col., 2000). En LSV y CV un cambio de potencial es impuesto en el sistema (se pasa una corriente eléctrica por un electrodo). En LSV, el potencial cambia entre dos límites a razón de cambio constante (scan rate/velocidad de barrido constante como se encuentra en artículos electroquímicos en español) y se monitorea la corriente. Una LSV es entonces solo el gráfico de corriente vs. el potencial (dependiente del tiempo). La CV es exactamente lo mismo excepto que el potencial es revertido al potencial inicial (Christensen y col., 1994).

Para llevar a cabo estos métodos es necesario un potencióstato y una celda electroquímica. La celda consiste en un recipiente que puede ser sellado para prevenir la entrada de aire a la solución, con agujeros de entrada y salida para permitir la saturación de la solución con gas inerte como el nitrógeno ( $N_2$ ) o el argón (Ar). La configuración de la celda puede ser a tres electrodos sumergidos, en el electrolito. Usualmente se emplea un electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), el contra electrodo o electrodo auxiliar (AE, por sus siglas en inglés) y un electrodo de referencia (RE, por sus siglas en inglés).

### 2.5.1. Celdas electroquímicas e instrumentación

Se debe tener una celda optimizada en su geometría. A escala de laboratorio el volumen de solución de trabajo debe tener un volumen estimado de entre  $10\ \mu\text{L}$  de una disolución diluida, a un volumen de solución tan grande como 1 L (escala molar). La corriente debe rondar de los submicroamperes a varios amperes. La resistencia específica de la celda electrolítica debe ser tan baja como  $2\ \Omega\ \text{cm}$  (1 M HCl acuoso) o tan grande como  $1 \times 10^5\ \Omega\ \text{cm}$

---

(0.1 M acetato de sodio en ácido acético). Debido a que el oxígeno es químicamente reactivo con muchas sustancias y electroquímicamente reducible, el trabajo electroquímico requiere la exclusión de oxígeno. Esto se logra purgando el sistema con un flujo de gas inerte (nitrógeno, argón helio, etc.), Para el trabajo en voltamperometría la presencia de oxígeno interfiere por su capacidad reductora electroquímica. Este fenómeno se minimiza, purgando la solución dentro de la celda con un gas inerte. De esta manera se reduce la concentración de oxígeno a un intervalo de 20 ppm a 200 ppm. El nitrógeno es el más usual por su costo y su alta pureza. Sin embargo, el argón, al ser más denso que el aire, es preferible debido a que la solución queda cubierta por una capa de gas inerte (Sawyer y col., 1995).

### 2.5.2. Medición electroquímica

Una manera de cuantificar el ozono fue mencionada en el apartado ozonación y reducción. El presente trabajo pretende hacer su determinación con el uso de la electroquímica y no solo la valoración analítica. El montaje para cuantificar ozono con "química húmeda", se hace usando tiosulfato de sodio, bureta graduada, matraz Erlenmeyer, entre otros para así hacer una valoración volumétrica y por último cuantificar la cantidad de ozono por medio del cálculo. El montaje para hacer voltamperometría con los frascos llenos de yoduro de potasio burbujeados con ozono será explicado más adelante en el apartado de metodología, pero aquí se hará mención de algunos aspectos a considerar.

Aoki y col. (1990) propusieron un análisis sobre el uso de ciertos electrodos de trabajo, como el de carbón vítreo o el de platino. Debido al poder oxidativo del ozono se requería tener el equipo adecuado para hacer voltamperometría sin degradar los electrodos y las membranas de medición. Lo que se propuso fue el uso de electrodos de grafito de carbón reforzado (GRC, por sus siglas en inglés), que a comparación con los convencionales (electrodos de carbón vítreo u oro) no eran selectivos o adecuados para su

uso en disoluciones ozonizadas y tenían menor degradación superficial. Así, no se veía la necesidad de adquirir electrodos de metales preciosos. Este electrodo GRC demostró ser apropiado en las concentraciones de ozono y pH regulados por disoluciones buffer electrolítica (EBS, por sus siglas en inglés) de su estudio. Además, Aoki y col. (1990) menciona que su uso (en ciertas condiciones) es tan bueno como el de un electrodo de platino u oro. En este proyecto se usaron electrodos de carbón vítreo y de platino como electrodos de trabajo y se observó que los datos obtenidos con el de platino no eran reproducibles, siendo así el de carbón vítreo el utilizado para todos los datos electroquímicos.

En el trabajo de Johnson y col. (1968) se estudia la reducción del ozono en medio ácido. En dicho trabajo se utilizaron el ácido sulfúrico y el ácido perclórico (como en el caso de Koichi (Aoki y col. (1990)) así como discos rotativos de platino, obteniéndose datos fiables y confiables. Los datos obtenidos con electrodos de trabajo planos de platino no eran los más certeros para el caso de Aoki y col. (1990). Sin embargo, con el trabajo de Johnson podemos observar que haciendo uso de un disco rotatorio es posible.

Ambos trabajos mencionan que las valoraciones voltamperométricas con yoduro de potasio son métodos viables para la cuantificación de ozono, por lo que en esta tesis se utilizó dicho método. Galicia y col. (2003) hacen el estudio de la evolución de los sistemas yoduro a yodo y yodo a yodato. Ellos llegaron a un diagrama de fases, vía electroquímica, muy parecido al de la Figura 6. Para el presente proyecto se usan condiciones similares al trabajo de Galicia y col. (2003). En nuestro caso se utilizaron razones de cambio de 0.3 V/s o 0.4 V/s hasta 0.9 V/s o 1.2 V/s para la verificación del funcionamiento del electrodo de referencia, EBS con pH = 4.5, un WE de carbón vítreo y un RE de Ag/AgCl(s) saturado con KCl.

## Capítulo 3

# MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. Contextualización de los experimentos, entendiendo la forma de trabajo.

Los pasos que se realizaron para cumplir el proyecto fueron:

**Sintetizar:** Se sintetizó el material de estudio, en nuestro caso MnHCC y CoHCC. Esto se corroboró con DRX. Existen tres formas de síntesis: polvos, monocristal en gel de metasilicato de sodio o agar y monocristal en agua por difusión. Los polvos son los seleccionados para su observación en la variación del campo local.

**Ozonación:** Uso de un sistema que garantizó la reacción ozonotamiz por completo y de forma hermética, es decir, cambiar el estado de oxidación del metal de los OMS para provocar el cambio en el campo local.

**Seguimiento de reacción:** Se usaron técnicas electroquímicas para cuantificar la concentración de ozono suministrada a

la entrada del portamuestra, la concentración de ozono a la salida del mismo y por diferencia se obtuvo la concentración de ozono en cualquier instante de tiempo.

**Saturación:** Después de ozonizar se hizo una purga con el aire extra seco para asegurarnos que el ozono salga del sistema. Este aire se pasó al saturador que contiene diclorometano (DCM), donde se burbujeó y saturó para entrar en contacto con el tamiz. En anteriores estudios se observó que el uso de DCM puede ser empleado para sustituir el uso de calor al momento de deshidratar materiales similares a los MeHC. Esto permite proteger los sitios del agua del ambiente y así puedan interactuar con los gases de interés Hong y col. (2015).

**Caracterización:** Haciendo uso del TGA determinamos las temperaturas de deshidratación y descomposición del compuesto. Con el IR observamos corrimientos de bandas características en el cristal demostrando un aumento en la energía de enlaces, también la presencia de agua o DCM antes y después de una MPS.

## 3.2. Materiales e Instrumentos

### 3.2.1. Precursores de los hexacianometalatos

Los precursores de los hexacianometalatos obtenidos en forma de polvos y de monocristal fueron:  $K_3[Co(CN)_6]$  Sigma-Aldrich 12902, ACS 97 %,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  Sigma-Aldrich C6768, ACS 99 %,  $MnSO_4 \cdot H_2O$  Sigma-Aldrich 221287, ACS 98 %,  $Na_2SiO_3$  Sigma-Aldrich, ACS 99 % y agar agar (E-406).

---

### 3.2.2. Materiales para ozonación

Se prepararon disoluciones a partir de yoduro de potasio KI Sigma-Aldrich, ACS 99 %; tiosulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  J.T. Baker, ACS 99 %; ácido clorhídrico J.T. Baker 37 %; nitrato de potasio  $\text{KNO}_3$  J.T. Baker, ACS 99 %; acetato de sodio  $\text{CH}_3\text{COONa}$  anhidro J.T. Baker, ACS 99 %; ácido acético J.T. Baker y ferricianuro de potasio  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  Sigma-Aldrich, ACS 99 %.

### 3.2.3. Instrumentación para difracción de rayos X, infrarrojo y microscopia

Los patrones de difracción en polvos se obtuvieron con un difractómetro de polvos Bruker axs D8 Advance con software Diffrac Plus Realse 2000.

Los espectros en el infrarrojo se registraron de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con un espectrofotómetro Nicolet iS5 Thermo Scientific, utilizando el método de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) y por el método de pastillas de KBr.

Fueron utilizados dos microscopios ópticos. El microscopio digital con Zoom Estéreo de National, modelo DC3-420TH, con cámara y el Microscopio Binocular modelo BA310 de Motic. Ambos, fueron calibrados con micrómetro de platina marca Motic de 0.1 mm por división. El software utilizado para el procesamiento de las imágenes fue Motic Images Plus Versión 2.0ML.

### 3.2.4. Instrumentación para ozonación

Se utilizó un multi-potenciostato de ocho puertos de la firma CH Instruments modelo 1000C Series. Las técnicas utilizadas fueron de barrido: CV y LSV.

---

Fue utilizado un sistema de ozonación cuyo esquema se muestra en la Figura 7, que cuenta con:

- Un controlador másico de flujo (MFC 1) modelo MKS Type 1479A Mass-Flo® con apertura de válvula porcentual de 0 % a 100 % y capacidad de 100 sccm.
- Un MFC 2 modelo SmartTrak® 100 Series con operaciones de trabajo de 100 sccm a 180 psi con medidor de flujo digital.
- Un generador de ozono marca ENALY, modelo 1000BT-12, con capacidad de producción de: 1000 mg de O<sub>3</sub> por hora con oxígeno puro y 300 mg de O<sub>3</sub> por hora con aire extra seco.
- Disolución de yoduro de potasio (KI) pureza del 99 % [2M] con tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), también denominada trampa killer o “Killer”.
- Portamuestra recto o tipo “U” de borosilicato.
- Sistema de calentamiento para la activación de muestras. Horno o manta fabricada en el laboratorio (Apéndice A).

Observe que en la Figura 7 se tienen flechas marcadas en rojo, referentes al camino que tomara el gas en el sistema. El primer esquema (a) se denomina de saturación ya que el aire pasa por el saturador que contiene DCM y se denomina alineación (AAA), teniendo las tres válvulas en fase A. El giro de la válvula pretende una fase B y se denomina alineación (BBB) siendo la de ozonación. En la ozonación el gas pasa por el ozonador y se lleva al portamuestra donde se encuentra el MeHC. EL ozono remanente pasa a la tercer válvula y se burbujea en una celda con KI para después realizar las pruebas electroquímicas. Si esta última válvula se encuentra en fase A pasa al killer para eliminar el ozono.

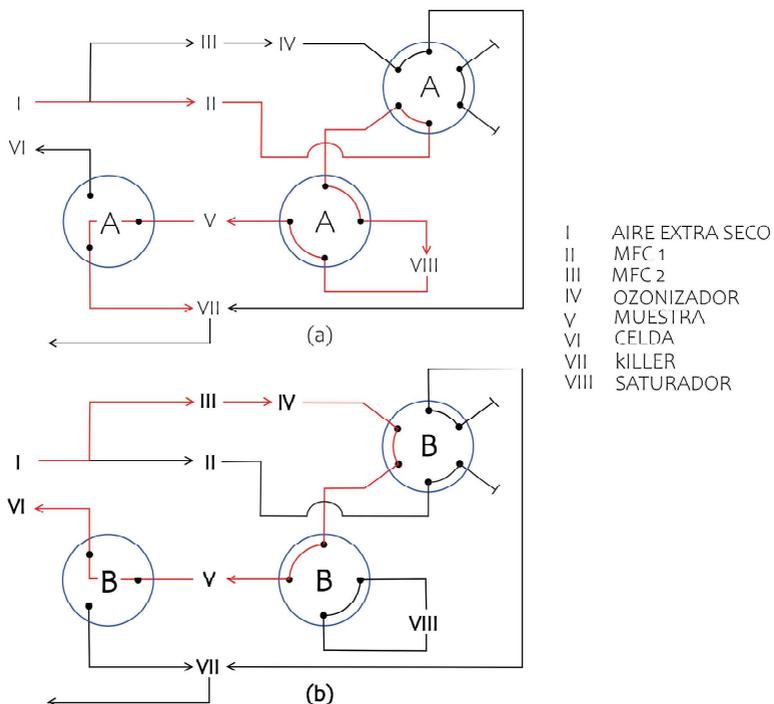


Figura 7: Esquema del sistema de modificación post-síntesis

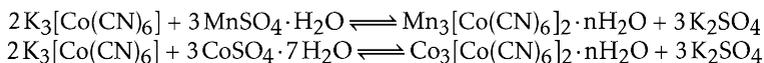
(a) Saturación de la muestra con DCM, el aire se burbujea en DCM y este pasa al compartimiento de la muestra. (b) Ozonación de la muestra y burbujeo a la celda electroquímica cuando no se burbujea se deja en la posición A la última válvula para burbujear en el killer. Las válvulas son de cambio de flujo, por lo que pueden estar en dos etapas la A y B.

---

### 3.3. Metodología de síntesis

#### 3.3.1. Síntesis de polvos

Esto se logra a partir de una reacción de doble sustitución.



Se hicieron disoluciones [0.25 M] de los precursores (sulfato de manganeso o cobalto, y el KHCC), se tomaron volúmenes correspondientes respetando la estequiometría de reacción de tal forma que se obtuviera 1 g de MeHC. Las disoluciones se hicieron en vasos de precipitado de 50 mL y la reacción se lleva a cabo en un matraz de Erlenmeyer de 250 mL con agitación en parrilla magnética. Siempre se agregó un exceso del 10 % de  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{CoSO}_4$  por dos motivos: el primero es desplazar la reacción hacia productos y el segundo es prevenir remanencia de KHCC.

Se dieron de 3 a 7 días de reposo al precipitado en el licor madre para que concluyera la precipitación. Se guardaron 2 mL de aguas madres por medio de decantación y el resto fue desechado en la zona de residuos a tratar. El MeHC se lavó utilizando de 5 mL a 10 mL de agua destilada y se centrifugó a 2300 RPM durante cinco minutos, al terminar se decantó el agua y se desechó. Se repitió el procedimiento cuatro veces. Al final, se llevó a una mufla a 115 °C por dos horas o las necesarias para secar el material. El material ya seco se pulverizó con ayuda de un mortero de ágata. Se guardó en un recipiente de vidrio y se dejó en un desecador hasta el momento de hacer la MPS.

#### 3.3.2. Síntesis de monocristales en agua

Esta síntesis se logró usando la cristalización por lotes (Niguel, 2001) pero con una pequeña modificación. Usualmente este tipo de cristalización se realiza en tubos horizontales, casi siempre

capilares. En nuestro caso se usó un tubo tipo H. Se dejó verticalmente en una cama de hielo hasta llegar al equilibrio térmico y se tapó con Parafilm® en lo que se preparaban las disoluciones. Se disolvieron 20 mg de  $\text{MnSO}_4$  en 0.5 mL de agua y se depositó en un extremo del tubo en H. En el otro extremo se colocó una disolución de 24 mg de KHCC en 0.5 mL de agua (ya considerando un déficit del 10 % en masa). Después se fue agregando agua destilada por las paredes poco a poco (para evitar convección) hasta conectar ambos lados. Es preferible llenar el tubo con agua con una temperatura menor a 10 °C. Los precursores se encontraron por difusión y se formó el cristal en las paredes. Este recipiente se dejó en un refrigerador a 10 °C, sin exposición a la luz y por más de 20 días de reposo, tiempo aproximado para observar crecimiento de cristales.

### 3.3.3. Síntesis de monocristales en gel de metasilicato de sodio

Se prepararon disoluciones de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  1.4 M,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2 M, KHCC 1 M y  $\text{MnSO}_4$  o  $\text{CoSO}_4$  (0.25 M y 1 M, respectivamente). En un vaso de precipitado se vertió el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con una barra magnética. Con ayuda de la parrilla magnética se agitó a 1200 RPM. Sin parar la agitación se agregó el  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gota a gota con ayuda de una pipeta o un gotero. Este procedimiento se detuvo cuando se observó un pequeño precipitado de color blanco. Se encontró una relación aproximada de 1:2 entre  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y el  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , respectivamente. Esto fue una aproximación ya que la formación del gel depende del pH, la cantidad de agua presente en la disolución, la temperatura, la calidad del precursor, etc.. La disolución fue vertida en un tubo recto o con forma de U. La viscosidad del gel aumentó pero no gelificó hasta después de siete horas aproximadamente. Se dejó por un día bien tapado y en la obscuridad. También se puede dejar a 10 °C en el refrigerador. En un extremo del tubo U se pone el  $\text{MnSO}_4$  o  $\text{CoSO}_4$  [1 M] y en el otro el KHCC. Para el tubo de ensayo recto se vertió

---

el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  junto con el sulfato [0.25 M], se hizo lo mismo con el ácido y se esperó el mismo tiempo en gelificar (este tubo queda de color rosado o blanco según el sulfato usado). Cuando gelificó se agregó el KHCC y se guardó bien sellado.

### 3.3.4. Síntesis de monocristales en gel de agar

La proporción de agar-agua fue de 15 g/L. El agar se disolvió con ayuda de una barra magnética y una parrilla magnética en un vaso de precipitado. Se agitó a 1500 RPM, se agregó la disolución de sulfato [0.25 M] y se fue aumentando la temperatura de la parrilla gradualmente sin parar la agitación hasta alcanzar los 190 °C en el tablero de la parrilla. Una que vez la disolución comenzó a hervir, se tornó de una color amarillo cristalino, en lugar de opaco y espeso como al principio. Se paró la agitación y se vertió en el tubo de ensaye o el tubo tipo U. Se esperó a que enfriara, se tapó y se dejó en el refrigerador hasta el día siguiente. El espacio sobrante en el tubo fue para agregar 1 mL de KHCC con concentración 1 M. En caso del tubo en U solo se omite el paso de mezclar el sulfato y se agrega en uno de los extremos con una concentración 1 M y del otro lado el KHCC.

### 3.3.5. Separación de cristal

Una vez sintetizado el cristal se procedió a separarlo del gel. El uso del microscopio National fue necesario ya que el espacio existente entre el lente y la platina dejó trabajar cómodamente, cosa que con el microscopio Motic no era posible. Se puso una porción de gel con cristales en un portaobjetos y se separaron uno a uno con ayuda de un material orgánico rígido, en nuestro caso se usó una espina foliar de una opuntia (espina de nopal). Con la punta de la espina se tocaba el cristal, este quedaba adherido y así se fue separando del gel uno a uno. Este proceso se repite hasta obtener la cantidad deseada de muestra (50 a 200 cristales). Mientras se trabajaba, el gel se iba secando por lo que se tuvo que

agregar gotas de agua destilada para poder manipular el cristal. El gel seco provocaba opacidad y por ende no se podía visualizar el cristal, por eso se tenía que tener agua destilada a la mano para rehidratar.

### 3.4. Caracterización

#### 3.4.1. Difracción de rayos X.

Los polvos ya secos y triturados fueron sometidos a pruebas de rayos X para corroborar la obtención de los productos esperados. Fueron montados en el portamuestra de análisis para DRX. El procedimiento de montaje consistió en hacer un montículo con el MeHC en el hueco del portamuestra e ir aplanando hasta dejar al ras, ayudándonos con un vidrio plano de 5 mm de espesor. El vidrio superior (aplanador) se giró con el inferior (portamuestra) haciendo fuerza para compactar el MeHC dentro del hueco pero con cuidado de no orientar el polvo. Se da un último aplanamiento sin girar para evitar la orientación del polvo ya que puede generar datos erróneos. Finalmente, se monta el portamuestra en el sujetador del difractor y se procede a hacer el análisis. Los parámetros a cuidar son: variables del goniómetro, tamaño de paso, tiempo de paso, uso de spiner rotor (que no se usó), amperaje o “valores de operación”, forma de guardado y frecuencia angular de rotación. Las condiciones de medición para el CoHCC y el MnHCC se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de medición para DRX

Muestra	Intervalo Angular	Tamaño de Paso	Tiempo de Conteo	Valores de Operación
MnHCC	5°–50°	1 °C	1 s/paso	30 kV/30 mA
CoHCC	5°–50°	1 °C	1 s/paso	30 kV/30 mA

La identificación de fases se realizó utilizando el software MATCH! V.1.9h y la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Satabasa) 2008 y Win Plotr versión abril 2010 de Full Prof Suite (De la Huerta, 2016).

### **3.4.2. Infrarrojo.**

Se montó el analizador iD5 ATR y lo primero fue obtener un blanco, igual al mostrado en la Figura 8. La línea base no fue corregida porque no afectaría en un análisis cuantitativo o cualitativo de los espectros del MeHC obtenidos con posterioridad. Se procedió a hacer limpieza del prisma y de la punta del muestreador con ayuda de algodón y acetona. Se tomó un poco de la muestra a analizar (MeHC) y se esparció por todo el prisma donde se hizo incidir la radiación infrarroja. Se bajó la punta metálica para hacer contacto con la muestra y el prisma, de tal manera que quedara compactada. Cuando el haz hizo contacto con la interface se obtuvo el espectro en el infrarrojo de la muestra y se guarda para su posterior análisis. Una vez obtenidos se sube la punta, se retira la muestra (que puede ser recuperada o desechada) y se vuelve a limpiar con algodón y acetona, también se puede hacer uso de isopropanol. Se tuvo cuidado de no rayar el prisma al momento de limpiar.

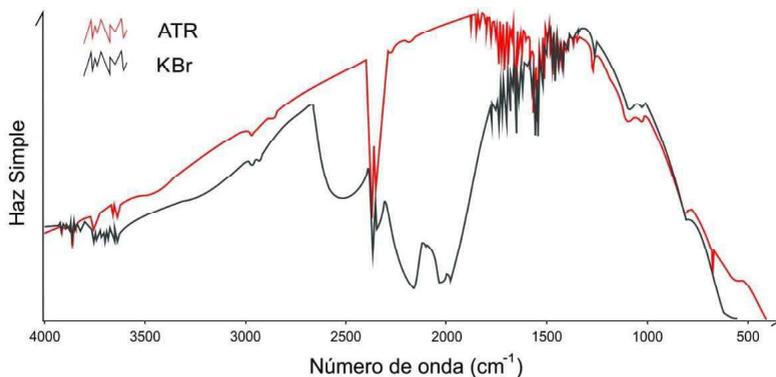


Figura 8: Blanco de infrarrojo para ATR (rojo) y KBr (negro).

Para desmontar el analizador iD5 ATR y poner el iD1 KBr basta con jalar hacia arriba el dispositivo con precaución, estos equipos cuentan con sujeción por medio de imanes de neodimio en las bases para quedar sujetos. El equipo Nicolet automáticamente hizo las modificaciones en el software para solo coleccionar el blanco o la muestra. Para el método KBr primero se dejó la sal completamente deshidratada usando una mufla a 135 °C durante un día (el tiempo mínimo recomendado en la mufla es de dos a tres horas). El KBr se mantuvo dentro de un desecador hasta el momento de su uso. Sin embargo, no es recomendado dejarlo mucho tiempo en el desecador sino usarlo un momento después de sacarlo de la mufla. Se mantuvo un control semanal en la silica gel del desecador para evitar la rehidratación del KBr.



(a) KBr triturado



(b) KBr antes de triturar con 2 mg de MeHC

Figura 9: Morteros de ágata para uso exclusivo de KBr y muestras de MeHC

Para cada pastilla de KBr se utilizaron 100 mg de ésta sal. Con ayuda de un mortero de ágata y su pistilo se trituro la sal para mantener un tamaño de partícula uniforme, mostrado en la Figura 9. Se usó un equipo prensa de PIKE THECNOLOGIES modelo CrushIR Digital Hydraulic Press. En el compartimiento de la prensa se introdujo un pellet con el lado espejo hacia arriba, 100 mg de KBr con 2 mg del MeHC bien triturado (que fueron esparcidos en la superficie del disco haciendo uso del pellet homogeneizador) y el segundo pellet con el lado espejo mirando hacia la sal (mirando hacia abajo), en ese orden como se puede observar en la Figura 10. El pellet homogeneizador fue agregado al final para poder ejercer la presión a la sal. Se aplicó una presión de 700 atm aproximadamente con el equipo prensa, y se dejó durante un minuto. Así la sal se volvió traslúcida. Se liberó la presión. Con cuidado se desmontó la ventana haciendo uso del mismo equipo prensa y unas pinzas de punta triangulada. Se montó la ventana en un portamuestra para KBr que viene con el equipo. Hay que recordar que antes de cada colección de muestra se debe hacer la colección del blanco.

Desde el momento en que se hizo la trituración del KBr con los 2 mg de muestra a analizar hasta la colección de muestra se trabajó lo más rápido posible para evitar la hidratación del MeHC.



Figura 10: Juego para fabricación de ventanas de KBr compuesto por: base, pellet boca arriba, MnHCC, pellet, capuchón, pellet homogeneizador y pinzas de punta triangular finas mostrados de izquierda a derecha.

## 3.5. Microscopia

### 3.5.1. Calibración

Se usó la calibración con escala de línea. Primero se puso el micrómetro en la platina y se le tomaron dos fotografías, se guardaron en la carpeta del equipo con la leyenda del aumento con que fueron tomadas (4×, 10×, 50× y 100×) y se procedió a la calibración por medio del software. En la pestaña “calibración” se escogió la opción de calibrar por escala de línea y se cargaron las imágenes verticales y horizontales. Se ajustó la línea base con la de la imagen. El software realizó una calibración de píxeles al grado de aumento que se guardó para su uso posterior.

### 3.5.2. Distribución de tamaño de partícula

Para esta actividad fue preferible usar el microscopio Motic por su precisión y calidad de imagen. Se colocó el portaobjetos con los cristales en la platina del microscopio y se tomó una imagen. Los cristales formados en el medio acuoso al formarse en las paredes tendían a ser cubos cercenados a la mitad, mientras que los obtenidos en gel eran cubos perfectos. Con ayuda del software se hicieron mediciones por secciones de la fotografía (Figura 11). Estas se recolectaron y se hizo una gráfica de la cantidad de cristales contra tamaño de cristal. En el caso de los cristales de MnHCC se usó un aumento 4× pero con los cristales de CoHCC es preferible usar el aumento 10× debido a su pequeño tamaño.



Figura 11: Imagen tomada con microscopio National 4× a cristales de medio acuoso. Medidas de cristal en recuadros blancos. Se hacen varios conteos para obtener la distribución de tamaño de cristal.

## 3.6. Ozonación y saturación

El portamuestra fue lavado perfectamente con agua y jabón líquido diluido al 3% de masa por unidad de volumen. Se enjuagó con agua destilada y se secó. Haciendo uso de lana de vidrio se hace un tapón de vidrio como se muestra en la Figura 12. Se monta en el sistema y se alinean todas las válvulas para iniciar la activación.



Figura 12: Portamuestras, con lana de vidrio para soportar el MeHC sin obstruir el flujo.

### 3.6.1. Alineación

La alineación u orientación de las tres válvulas se divide en:

- (a) Activación (deshidratación de la muestra)
- (b) Ozonización
- (c) Saturación

La primera alineación (activación) se escribe como (B,B,B) siendo la misma para ozonización, como se mostró en la Figura 7 (página 28). Para la activación el flujo de aire pasó por el sistema como se

muestra en la línea roja. Aunque el ozonizador estaba apagado el aire podía fluir sin sufrir cambios de composición, temperatura o presión. El horno fue ajustado al portamuestras y se inició el calentamiento, observe ANEXO A.

La temperatura se fijó en 150 °C utilizando un controlador de temperatura N1030 de la marca Novus. A temperaturas menores a los 90 °C no se pasó flujo de aire seco a través de la muestra. Alcanzados los 110 °C, la muestra se sometió a un flujo menor o igual a 50 sccm y se dejó, al menos, por 30 min una vez alcanzados los 150 °C. El propósito de mantener el flujo de aire seco es arrastrar el agua desorbida del material.

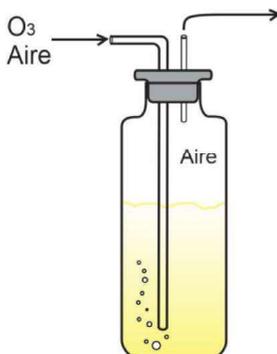


Figura 13: Burbujeo de ozono en disolución de KI 0.02 M con buffer de acetatos 0.2 M, pH 4.5

Para ozonizar, el arreglo sería el mismo (B,B,B), pero se aumentó el flujo a 100 sccm. La última válvula se giraba de posición A hacia la B para ozonizar en la celda. Al término de cada muestreo se giró la válvula en posición A para mantener el ozono en el killer. La Figura 13 muestra lo tubos de ozonación, en estos se

---

burbujeaba el ozono y se guardaban para una medición posterior de concentración de KI con electroquímica.

El arreglo para purgar el ozono del sistema sería el mismo que de ozonización pero con el ozonizador apagado. El DCM no debe entrar en contacto con el ozono y la purga dura de 15 min a 30 min. Para comprobar la remanencia de ozono en el sistema se tomó una celda con KI 0.05 M se burbujeó y de forma cualitativa se observó algún cambio en la coloración, en ausencia de esta se infiere la ausencia de ozono dentro del sistema. Se dejó burbujear por tres minutos para asegurar que no hubiese reacción.

La alineación para saturación con DCM sería (A,A,A). El DCM en lugar de ir a killer de KI se cambió por un frasco donde se condensó con hielo. La trampa de ozono contiene KI y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  por lo que se prefirió evitar la mezcla con DCM. Este DCM capturado a la salida del sistema no se volvió a usar.

### **3.7. Electroquímica**

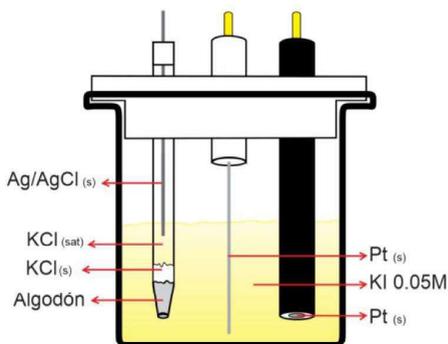
Se tomó la celda de ozonización con KI y se burbujeo con ozono por un minuto. Las disoluciones de las celdas burbujeadas en la ozonización fueron guardadas, etiquetadas, y aisladas de la luz. Las disoluciones fueron preparas el mismo día de la experimentación.

Para las celdas de ozonación se utilizó una disolución de 200  $\mu\text{L}$  de KI 1 M y 6 mL de una EBS pH 4.5 de acetatos y  $\text{KNO}_3$  0.1 M.

#### **3.7.1. Montaje de celda y técnica**

Se utilizó una celda conformada de tres electrodos: Un disco de platino o de carbón vítreo como electrodo de trabajo (WE),

una semicelda de Ag/AgCl(s) como electrodo de referencia (RE) y un alambre de platino como contra electrodo o electrodo auxiliar (AE). La celda cuenta con un soporte de teflón y una tapa trihoradada. El conjunto se puede ajustar a la altura deseada mediante el movimiento de la tapa como se puede observar en la Figura 14 y proceder al enjuague de los electrodos después de cada corrida.



(a) Arreglo de celda electroquímica



(b) Celda real del laboratorio

Figura 14: Celda electroquímica. (a) Arreglo de celda electroquímica para cuantificación de KI oxidado con ozono, (b) Celda con conexiones y ajustada a la altura deseada. Se utilizó una disolución buffer de ácido acético-acetatos,  $[C]_0 = 0.3 \text{ M}$  y  $\text{pH} = 4.5$  como medio de reacción.

El WE se pulió con alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$  y agua destilada. Se usó un microcloth con aproximadamente 500 mg de alúmina esparcida uniformemente sobre la superficie y se agregaron 5 mL de agua destilada para homogeneizar. Se realizaron movimientos siguiendo dos círculos tangentes sobre el paño, como se ilustra en la Figura 15. Al término de cada ciclo se giró el electrodo un  $1/4$  de su circunferencia. Al final del pulido el electrodo se enjuagó perfectamente con agua destilada. Este procedimiento

se efectuó antes de cada análisis. El pulido del WE de carbón vítreo no se realizó debido a su facilidad de sufrir daños como ralladuras y para garantizar la reproducibilidad de los ensayos.

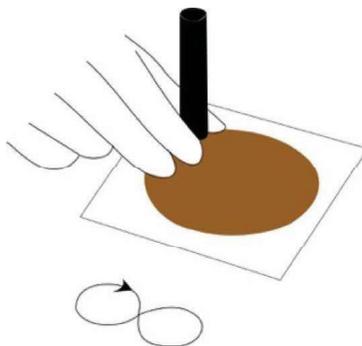


Figura 15: Pulido del electrodo formando una figura de infinito. Cada ciclo se rota  $90^\circ$  para evitar la orientación hacia un solo lado (BASi, 2019).

El WE se montó en la celda con ayuda de un O-ring. El RE se enjuagó con agua destilada y se secó por completo antes de montar. El AE se colocó al final, en él debe pasar la mayor cantidad de corriente para proteger los otros dos electrodos por lo que debe sumergirse lo más que se pueda. Al final de montar los electrodos hay que verificar que el WE no tenga burbujas de aire. Las conexiones electrodo-potenciostato fueron:

**WE** con el cable verde

**RE** con el cable blanco

**AE** con el cable rojo

Se evitó que las conexiones se tocaran entre sí y se verificó la calidad de las puntas de conexión de cobre, es decir, que no tuvieran presencia de óxidos.

La disolución ozonizada contenida en el frasco, fue vertida en la celda de vidrio, al mismo tiempo se agregó una barra magnética (con unas dimensiones de 3 mm×1.5 mm). Se agitó y burbujeó con nitrógeno por 30 s con ayuda de la parrilla magnética sin generar vórtices. Se dejó reposar por 30 s y se procedió a hacer el barrido.

### 3.7.2. Análisis por CV y LSV.

Se utilizó el software CH Instruments 1000C para suministrar la perturbación eléctrica del potencióstato a la celda. Los parámetros utilizados para las técnicas de CV y LSV se muestran en la Tabla 3 y Tabla 4. Para evitar la sobrecarga del equipo se trabajó con una sensibilidad de  $1 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Se obtuvo el valor del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) y se ingresó en los parámetros del software antes de los análisis.

Tabla 3: Parámetros para CV

Parámetros	Valor	Descripción
Init E (V)	OCP	Potencial inicial
High E (V)	2	Mayor potencial del barrido
Low E (V)	OCP	Menor potencial del barrido
Final E (V)	OCP	Potencial final
Ini P/N	Positive	Dirección inicial del barrido
Scan rate (V/s)	0.5	Razón de cambio
Sensitivity (A/cm <sup>2</sup> )	$1 \times 10^{-3}$	Escala de sensibilidad

Tabla 4: Parámetros para LSV

Parámetros	Valor	Descripción
Init E (V)	OCP	Potencial inicial
Final E (V)	1.1	Potencial final
Scan rate (V/s)	0.5	Razón de cambio
Sensitivity ( $A/cm^2$ )	$1 \times 10^{-3}$	Escala de sensibilidad

### 3.7.3. Funcionamiento del electrodo de referencia

Para poder verificar el correcto funcionamiento del electrodo de referencia se ejecutaron algunos análisis por CV usando  $K_3[Fe(CN)_6]$  como compuesto de referencia interna. Este compuesto presenta un comportamiento reversible bajo las condiciones de trabajo empleadas. Una forma de ponerlo en evidencia es el cruce de todos los registros por CV en el barrido de inversión, cuando la corriente de electrólisis tiende a cero en este punto.

Se tomó una alícuota de una disolución 0.1 M de  $K_3[Fe(CN)_6]$  y se ejecutó un barrido de potencial catódico con diferentes razones de cambio, comprendidas entre 100 mV/s y 1000 mV/s.

### 3.7.4. Curvas de calibración

Se ejecutaron varios barridos con diferentes concentraciones de KI para fabricar la curva de calibración. Las curvas se obtuvieron el mismo día que se analizaron las muestras ozonizadas junto con la comprobación de funcionamiento del electrodo. Se tomaron 6 mL de EBS de acetatos y  $KNO_3$  como blanco y se hizo el barrido, después se agregaron 120  $\mu$ L de la disolución de KI 1 M y se ejecutó un segundo barrido anódico a 500 mV/s. Tras guardar el registro, se prosiguió a realizar adiciones de 20  $\mu$ L hasta completar 220  $\mu$ L. Como se conocen las concentraciones para cada corrien-

---

te registrada, se obtuvo la curva de calibración  $i_{p,a}$  vs. C [mol/L] mostrada en el apartado de resultados, Figura 25.

### 3.7.5. Análisis de las muestras ozonificadas

Primero se hizo un análisis por CV y se observó el pico anódico. Este valor corresponde al potencial límite en donde se debería aplicar el barrido para la LSV, por ejemplo: los LSV para el experimento deben tomarse desde el OCP hasta 1.1 V vs. ER. El realizar un análisis por LSV en lugar de CV evita la producción de iones no deseados como los yodatos y así se controla la producción de reacciones químicas acopladas que puedan cambiar la concentración de la muestra.

## 3.8. Muestreo por ICP-MS

La Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se utilizó para observar la posible composición de los elementos que componen el monocristal disuelto. Esta técnica fue utilizada para determinar la cantidad molar en una disolución del tamiz. Los monocristales sintetizados se disolvieron en agua y se les hizo un tratamiento ácido para dicha técnica, todos de medio acuoso. La determinación de la estructura cristalina del material a partir de difracción de rayos X en monocristales arrojó la fórmula molecular:  $K_{0.40}Mn_{2.80}[Co(CN)_6]_2$ .

Las concentraciones de cada ion están plasmadas en la Tabla 5. Siendo la muestra FF1 y FF2 los sintetizados por su servidor sin y con tratamiento (digestión ácida), respectivamente. La muestra LL1 y LL2 son de los cristales sintetizados por M. Ríos y col. (2017) sin y con digestión, respectivamente. Los cálculos pertinentes fueron obtener la cantidad de moles por muestra y la relación entre cada ion, como es Mn/K, Co/K y Mn/Co. Las fórmulas moleculares obtenidas se reportan en la Tabla 6.

Tabla 5: Datos obtenidos en ICP-MS

Etiqueta <sup>†</sup>	K [ppm]	Mn [ppm]	Co [ppm]
FF1	1.15	18.45	14.10
FF2	4.05	33.70	26.25
LL1	4.20	18.00	3.80
LL2	5.10	33.80	26.10

† FF indica que fue preparado en medio acuoso en este trabajo, LL que fue preparado en el mismo medio por M. Ríos y col. (2017), el número 1 indica que no se realizó tratamiento ácido y el número 2 que sí se realizó tratamiento ácido.

Tabla 6: Fórmulas moleculares obtenidas por ICP-MS y difracción de rayos X en monocristales (etiqueta DRX). Para el significado de las etiquetas ver Tabla 5.

Etiqueta	Estructura	% Error K	% Error Mn
FF1	$K_{0.25}Mn_{2.81}[Co(CN)_6]_2$	38	0.36
FF2	$K_{0.47}Mn_{2.75}[Co(CN)_6]_2$	18	1.79
LL1	$K_{0.92}Mn_{2.80}[Co(CN)_6]_2$	130	0.00
LL2	$K_{0.59}Mn_{2.78}[Co(CN)_6]_2$	48	0.7
DRX	$K_{0.40}Mn_{2.80}[Co(CN)_6]_2$	-	-

La composición que más se acerca a la obtenida por difracción de rayos X en monocristal fue la correspondiente a la muestra FF2 (Tabla 6). Esta muestra fue sometida a tratamiento ácido y el error en la determinación del manganeso es inferior al 2 %. En la determinación estructural se propuso la existencia de una sal doble de potasio puesto que se observó que los cristales eran solubles. Su existencia esta justificada ya que el potasio forma parte de uno de los precursores. Sin embargo, la cuantificación del potasio esta sujeta a muchos errores. Por ejemplo, parte de este puede ser

eliminado durante el lavado debido a la solubilidad de la sal. Una vez que se tiene el monocristal, se separa de las aguas madres o del gel y se lava con agua destilada, existiendo así la posibilidad de arrastrar el catión.

## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los datos recabados durante el proyecto. Se expone una discusión en la que se incluye la caracterización del material con cada instrumento con el objetivo de verificar que el compuesto corresponde al deseado, como fue su evolución a lo largo de la investigación y las características más relevantes de cada método de análisis.

### 4.1. Estimado de costos para el uso de MeHC

Para calcular los costos de inversión y producción en la separación de etano/etileno o propano/propileno es necesario entender todas las etapas en su producción. Las dos principales materias primas para la producción de etileno son la nafta y el gas natural. Lo primero que se hace es un crackeo de las materias primas para obtener etileno y otros productos en un horno, esto requiere de grandes temperaturas. El proceso se llama pirólisis (Management, 2010).

En la primera etapa de refinación del crudo hay un precalentamiento de 500 °C a 680 °C de la materia prima y des-

pués se lleva a un reactor tubular a temperaturas de crackeo (de 750 °C a 875 °C). Las residencias largas favorecen las reacciones secundarias, no siempre deseadas (Tabla 7).

Tabla 7: Reacciones del calentamiento en la materia prima

Reacciones primarias			Reacciones secundarias	
Materia prima/vapor	a	Etileno Propileno Acetileno Hidrógeno Metano etc.	a	Productos C <sub>4</sub> Productos C <sub>5</sub> Productos C <sub>6</sub> Aromáticos Productos C <sub>7</sub> Productos pesados

Las condiciones óptimas para obtener las máximas cantidades de etileno son:

- Materia prima muy saturada.
- Grandes temperaturas de salida en el precalentamiento.
- Pequeñas presiones parciales de los hidrocarburos.
- Tiempos cortos de residencias en el crackeo.
- Enfriamiento rápido del gas de crackeo.

Por último, se hacen los proceso de destilación donde la presión de operación es de aproximadamente 500 psi y se hacen diferentes destilaciones para la obtención de productos específicos. Las tres etapas con más importancia a nivel comercial son las del demetinizador (Saddrameli, 2003), el detanizador (Kazemi, 2011) y el depropanizador (Carling y col., 2014). También hay otros tipos de destilaciones importantes como es el caso de un C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> Splitter (Al-Rabiah y col., 1999) donde se separa el etileno del etano

o el propileno del propano en esencia. A nosotros nos interesan estos equipos ya que de ahí podemos hacer un estimado en costos de la separación/destilación del etileno de otros componentes.

En el desetanizador mencionado por Kazemi (2011) se propuso el estudio de una torre con la capacidad de 500 kmol/h de una mezcla CO<sub>2</sub>, metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, H<sub>2</sub>S y otros. Con 46 etapas, presiones de 80 bar y temperaturas de 32 °C. Para hacer una correcta estimación de costos se debe obtener el grosor de la torre, el material con la que está fabricada y hacer uso de los datos de Towler (2013). Sin embargo, se optó hacer un estimado con un ejemplo ya realizado en Towler (2013, ejemplo 7.3, página 332). En este ejemplo se plantea:

- Una columna de destilación de 30 m de altura, 50 etapas y presión de operación de 10 bar.
- Intercambiador de calor en U de 60 m<sup>2</sup> de área.
- Un reboiler tipo Kettler de 110 m<sup>2</sup>.
- Recipiente horizontal a presión de 3 m<sup>2</sup> y presión de operación de 10 bar.
- Tanque de almacenamiento de 50 m<sup>3</sup>

Otra forma de hacerlo, es con registros en plataformas de simulación como lo es Aspen Plus (Aspentech., 2020) u otros (live, 2019). Por lo que el ejemplo cuenta con los elementos básicos para suponer una torre de destilación de etileno. Hay que recalcar que los costos de estimación dependen de las condiciones de operación para poder hacer el diseño del recipiente a presión, en nuestro caso la torre de destilación, según el código ASME. Las condiciones del ejemplo no varían mucho con respecto a las planteadas por Al-Rabiah y col. (1999). Los costos obtenidos consideran la instalación y la compra de material (Tabla 8).

Tabla 8: Costos de una torre de destilación considerando la instalación por componente

Concepto	Precio
Coraza de la torre de destilación (304 ss)	\$3012000.00
Recipiente horizontal a presión	\$121600.00
50 mamparas de torre de destilación (304 ss)	\$215150.00
Intercambiador de calor tipo U	\$123550.00
Reboiler tipo Kettler	\$197750.00
Tanque de almacenamiento	\$76250.00
TOTAL	\$3746300.00

La información calculada en la Tabla 8 contiene los costos del material para construir la torre y de su instalación en planta de cada componentes, más adelante se plantearán los de un tanque filtro con un tamiz adsorbtivo como son los MeHC. Otro dato importante a tener en cuenta en la Tabla 8 son las presiones que se manejan, ya que son obtenidas del ejemplo del libro y no son condiciones de operación de una torre criogénica pero dan una estimación concreta de su costo.

Si se deseara cambiar por completo la torre de destilación por un tanque filtro se debe hacer el siguiente análisis. Para el montaje de un recipiente capaz de almacenar el MnHCC y soportar presiones de operación de 10 bar se plantea un flujo operativo de 500 kmol/h de una mezcla etano/etileno con composición molar de 0.7 y 0.3, respectivamente, fluyendo así 9.8 t/h. El tamiz molecular tiene una capacidad adsorbtiva de capturar 0.6 t de etileno por tonelada de MnHCC, por lo que se necesitan 16.3 t para poder capturar todo el etileno. La densidad estimada del MnHCC es 950 kg/m<sup>3</sup> y el volumen que ocuparía el tamiz es de 17.2 m<sup>3</sup> y se fija el volumen del tanque en 20 m<sup>3</sup> por cualquier cambio en las condiciones de operación. Si se fija el diámetro en 1.5 m obtendremos un largo de 2.8 m en el tanque. Usando la misma proporción

que el tanque de la torre de destilación el costo del tanque da como resultado \$30 642.00 dólares. Con respecto a la producción del tamiz se usa la proporción estequiométrica de reacción de tres mol de sulfato de manganeso monohidratado (pureza 98 %) por dos mol de KHCC (pureza 99 %) para obtener un mol de MnHCC, con rendimiento del 96 %. Resumiendo se necesitan 14.5 t de sulfato y 19 t de KHCC.

Según datos de MOLBASE (2019), el precio del KHCC está en 271 USD/kg y se estima en 162 600.00 USD/t. El sulfato de manganeso monohidratado tiene un precio de 120 USD/t (Quminet.com, 2019). En la Tabla 9 se presentan estos costos, observe que el costo del KHCC determina la viabilidad del proyecto con respecto a costos. El tanque ya considera costos de instalación, materia prima, un exceso del 10.5 % de KHCC para la reacción y el agua del sulfato de manganeso comercial.

Tabla 9: Costo de un tanque filtro

Concepto	Precio
Sulfato de Manganeso	\$1776.17
Hexacianuro cobaltato de potasio	\$3 122 016.76
Tanque de almacenamiento	\$30 641.80
<b>TOTAL</b>	<b>\$3 154 434.72</b>

De la Tabla 9 también se debe observar que se calculó pensando en la producción del MeHC. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que un tercero genere el tamiz y se venda a un menor costo que el proceso de producción con los reactantes primarios (KHCC y sulfatos).

Otra manera de hacer un análisis de costos es el propuesto por Salgado (2010). El hace referencia a los métodos convencionales de separación de etano/etileno y propano/propileno, siendo la

destilación criogénica y la convencional, respectivamente. Luego hace la simulación con ASPEN de algunos tamices reportados en literatura y llega a la conclusión de que el primer tamiz-prueba logra la pureza pero no la cantidad necesaria de producción, mientras que el segundo no logra la pureza necesaria. Hace una tercera simulación con un híbrido tamiz/destilación en serie y otra en paralelo, también mencionado por Jeroen (Ploegmakers y col., 2013), observa y concluye que el híbrido con el primer tamiz es prácticamente igual en costos de inversión y costos de producción y la huella de CO<sub>2</sub> se ve disminuida, para el segundo híbrido con el segundo tamiz.

También hay que tener claro que no se están tomando en cuenta los costos de producción, sino solo los de instalación, estos son los que darían la decisión definitiva del uso de los MeHC como sustituto de la destilación criogénica o convencional. En la destilación criogénica se necesita utilizar una energía que probablemente se reduzca utilizando un tanque filtro. No se puede dar por sentado que así será por las dimensiones de los equipos de ambos procesos unitarios, es decir, que un estimado no alcanza para descartar la destilación convencional sobre la separación adsorbtiva o afirmar que un híbrido sea el óptimo. Se debe estudiar los costos operativos, la forma de adquisición de la materia prima, la tecnología de instalación como es el caso de las refinadoras donde son diseñadas a cuatro décadas (caso de México y cambia según la región) y consecutivamente se deben de hacer renovaciones. La idea de un híbrido es la más acertada en aspectos de esta materia ya que no amenaza el diseño de la planta ni tampoco la modernización de la misma.

NOTA: Este ejemplo práctico es un cálculo artificioso, sin embargo, no incorrecto. Este ejemplo trata de dar una idea, más no un dato exacto. Es una forma de observar la posibilidad de hacer uso de los MeHC como sustitución de la destilación criogénica/convencional.

## 4.2. Hexacianocobaltato de manganeso (II)

### 4.2.1. Microscopía óptica

En el proyecto se busca un tamaño homogéneo para poder estandarizar y controlar el tamaño del monocristal, para el caso del MnHCC se obtuvieron cristales lo suficientemente grandes ( $35\ \mu\text{m}$  como mínimo) para hacer estudios de difracción de rayos X en monocristales con diferentes adsorbatos (Figura 16). Los cristales de CoHCC, por otro lado, no lograron un crecimiento mayor a los  $15\ \mu\text{m}$  (Figura 16).

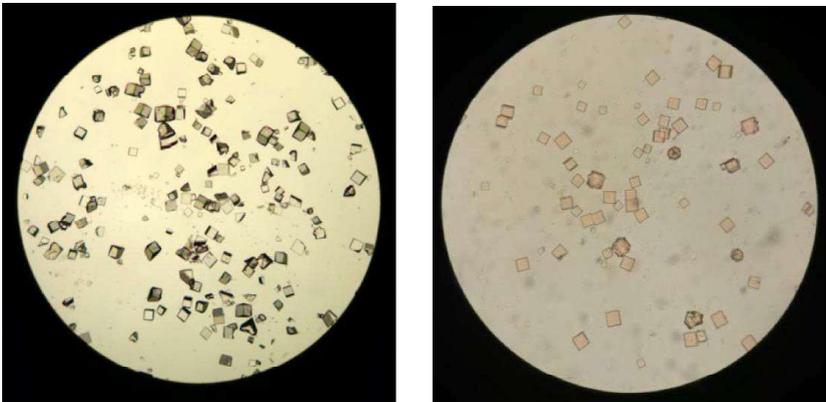


Figura 16: (Izquierda) Imagen  $10\times$  de los monocristales de MnHCC crecidos en agua, (Derecha) Imagen  $50\times$  de los monocristales de CoHCC crecidos en gel.

El crecimiento está determinado por la porosidad del gel, la cual puede medirse utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). En la literatura donde se ha usado esta técnica, se demuestra que la porosidad para el meta-silicato es de aproximadamente  $0.25\ \mu\text{m}$ , mientras que en agar es de  $0.25\ \mu\text{m}$  a  $2\ \mu\text{m}$  (Kovanda, 2019). La variación de porosidad en el agar explicaría el incremento en el ancho de la distribución

de tamaños de cristal, obtenidas experimentalmente (Figura 17). El medio acuoso es el idóneo para obtener los cristales de mayor tamaño (Figura 17). En este medio se formaron cristales de hasta  $80\ \mu\text{m}$  para MnHCC mientras que los gels llegan a producir de monocristales de  $55\ \mu\text{m}$  máximo.

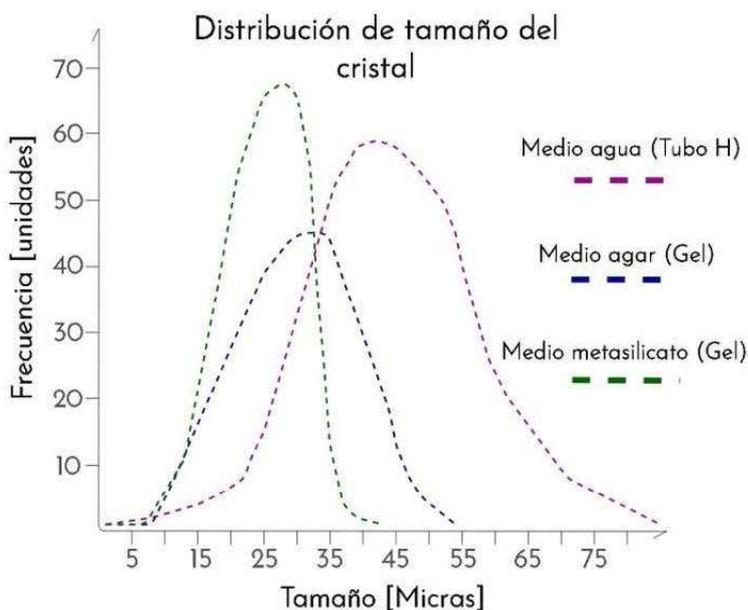


Figura 17: Distribución de tamaño de cristales para el MnHCC en medio acuoso (Tubo H), medio agar y medio de metasilicato de sodio.

El tiempo de cristalización en gel es de 14 h a 24 h, mientras que en medio acuoso es de hasta 20 d. La cristalización en medio acuoso para el CoHCC no es recomendable ya que el compuesto precipita formando polvos. Esto deja en evidencia que cada cristal necesita un medio específico para crecer con la mayor eficiencia, es decir, obtener un cristal de con tamaño mayor a  $35\ \mu\text{m}$ , sin formar polvos o precipitados.

Otro parámetro que determina el crecimiento de cristales es el pH. En el caso del gel de metasilicato se trabajó con pH ácido aproximado a 3, mientras que en medio agua con un pH neutro. No se midió el pH al terminar los experimentos, por lo que se deja pendiente el desarrollo de una metodología de medición de pH durante el proceso de crecimiento.

#### 4.2.2. Difracción de rayos X

Esta técnica nos permite identificar las fases cristalinas de nuestro compuesto, esto tiene importancia tanto cualitativa como cuantitativa. Con ella podemos saber el tamaño longitudinal de las vacancias en el tamiz, y se existe algún cambio estructural en el cristal después de ozonizar. Con esta información se pueden hacer ciertas conclusiones o propuestas experimentales.

En la Figura 18 podemos observar el patrón de interferencia arrojado experimentalmente en la medición del MeHC, con estos datos podremos empezar hacer cálculos.

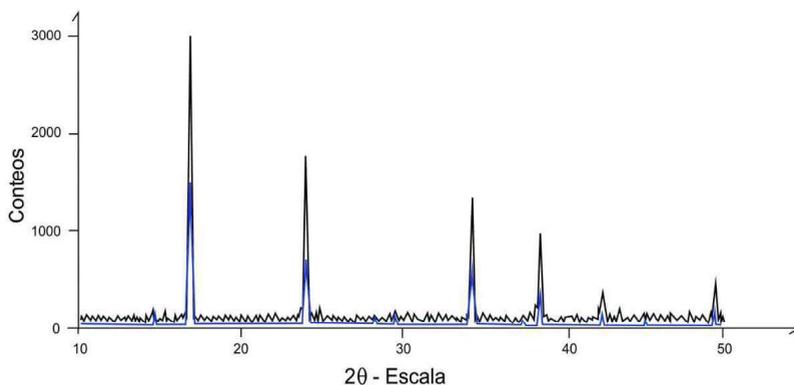


Figura 18: Patrones de polvos del MnHCC sin ozonizar (negro) y simulado utilizando MATCH (azul).

El experimento de difracción de rayos X en polvos reveló que la muestra de MnHCC cristaliza con una estructura FCC, con parámetro de celda  $a = 12.11 \text{ \AA}$  (Figura 18, Tabla 10). La asignación de la estructura se hizo usando la ley de Bragg (Ec. 2) y la relación de la distancia interplanar (Ec. 3), donde se relacionan los índices de Miller con el parámetro de red.

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda}{2d} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Sustituyendo la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) de la Ec. 3 en la Ec. 2 y despejando la longitud de onda ( $\lambda$ ), obtenemos la siguiente relación:

$$\lambda = \frac{2a \text{sen}(\theta)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Los patrones de interferencia obtenidos en la Figura 18 muestran los ángulo donde las ondas difractan en un plano, haciendo uso de la Ec. 4 podemos relacionar dos planos. La longitud de onda  $\lambda$  al ser constante podemos relacionar entre los ángulos  $\theta_A$  y  $\theta_B$  donde cada uno tiene sus índices de Miller. Usando la Ec. 4  $\lambda_A = \lambda_B$ :

$$\frac{\text{sen}^2(\theta_A)}{\text{sen}^2(\theta_B)} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2} \quad (\text{Ec. 5})$$

La importancia de esta relación es que podemos saber que tipo de estructura es la que estamos observando. Recordemos que los planos son observables para una estructura BCC si la suma de los tres índices de Miller son una número par. Para una estructura FCC los planos son observables si todos los índices son pares o impares. Observemos los datos obtenidos y los cálculos realizados en base al patron de interferencia de las Tablas 10 y 11.

Tabla 10: Datos observados de DRX en polvos para MnHCC.

$\theta$	Pico [ $2\theta$ ]	Intensidad relativa	$\text{sen}^2(\theta)$	$m$	$h k l$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )
1	14.7	10	0.016	1.00	1 1 1	6.99	12.11
2	17.0	100	0.021	1.33	2 0 0	6.05	12.11
3	24.1	90	0.043	2.66	2 2 0	4.28	12.12
4	28.4	20	0.060	2.67	3 1 1	3.64	12.10
5	34.4	80	0.087	5.34	4 0 0	3.02	12.10
6	38.6	50	0.109	6.67	4 2 0	2.7	12.11
7	42.4	20	0.130	7.99	4 2 2	2.47	12.12
8	49.4	30	0.174	10.66	4 4 0	2.14	12.11

Tabla 11: Datos esperados de DRX en polvos para MnHCC

$\theta$	Pico [ $2\theta$ ]	$\text{sen}^2(\theta)$	$m$	$h k l$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$a$ ( $\text{\AA}$ )
1	14.8	0.016	1.00	1 1 1	6.95	12.04
2	17.1	0.022	1.33	2 0 0	6.02	12.04
3	24.3	0.044	2.66	2 2 0	4.25	12.04
4	28.5	0.060	3.66	3 1 1	3.63	12.04
5	29.8	0.066	4.00	2 2 2	3.47	12.04
6	34.6	0.088	5.33	4 0 0	3.01	12.04
7	37.8	0.104	6.33	3 3 1	2.76	12.04
8	38.8	0.110	6.66	4 2 0	2.69	12.04
9	42.7	0.132	8.00	4 2 2	2.45	12.04
10	45.4	0.149	9.00	5 1 1	2.31	12.04
11	49.7	0.176	10.66	4 4 0	2.12	12.04

La relación de los senos cuadrados queda expresada por  $m$  y este valor se compara con la relación se la suma de los índices de Miller. Observemos un ejemplo con cuatro de estos ángulos de la Tabla 10.

$$\frac{\text{sen}^2(\theta_2)}{\text{sen}^2(\theta_1)} = \frac{2_2^2 + 0_2^2 + 0_2^2}{1_1^2 + 1_1^2 + 1_1^2}$$

$$\frac{0.02184}{0.01636} = \frac{4 + 0 + 0}{1 + 1 + 1} = 1.33$$

$$\frac{\text{sen}^2(\theta_3)}{\text{sen}^2(\theta_1)} = \frac{2_3^2 + 2_3^2 + 0_3^2}{1_1^2 + 1_1^2 + 1_1^2}$$

$$\frac{0.04358}{0.01636} = \frac{4 + 4 + 0}{1 + 1 + 1} = 2.66$$

Esto se repite sucesivamente hasta obtener la relación de todos los ángulos con respecto al primero.

El parámetro de celda del MnHCC ozonizado fue de 11.94 Å por lo que se redujo, esto expresa una reducción de volumen de celda de un 4.2 %. Con esto podemos sugerir la existencia de dos fases para el MeHC por la existencia de dos estados de oxidación diferentes, pertenecientes al manganeso. Haciendo uso de DRX podemos observar que nuestro tamiz fue oxidado con éxito ya que se observa un cambio estructural. En la sección 4.2.3 se continuará profundizando en la interacción (Mn–CN).

### 4.2.3. Espectros en el infrarrojo

Los espectros obtenidos en el infrarrojo fueron reveladores. Al igual que en los patrones obtenidos con DRX se pudo observar un estrechamiento de la celda. Con esta técnica se buscaba observar la presencia de agua en la estructura y observar cambios en la interacción de los enlaces después de la ozonación. La observación del DCM también fue importante, ya que al observarlo en el enrejado podríamos inferir que interactúa con las vacancias de tal manera que las protege del agua ambiental como se explicó en el apartado de metodología.

Para poder observar el agua o el DCM dentro del enrejado se optó por obtener sus bandas características experimentalmente. La Figura 19 muestra las bandas características del agua líquida ( $3328\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $678\text{ cm}^{-1}$ ) y del DCM ( $3053\text{ cm}^{-1}$ ,  $1264\text{ cm}^{-1}$ ,  $895\text{ cm}^{-1}$ ,  $735\text{ cm}^{-1}$  y  $704\text{ cm}^{-1}$ ) con el propósito de compararlas más adelante con las obtenidas en el MnHCC hidratado y saturado con DCM.

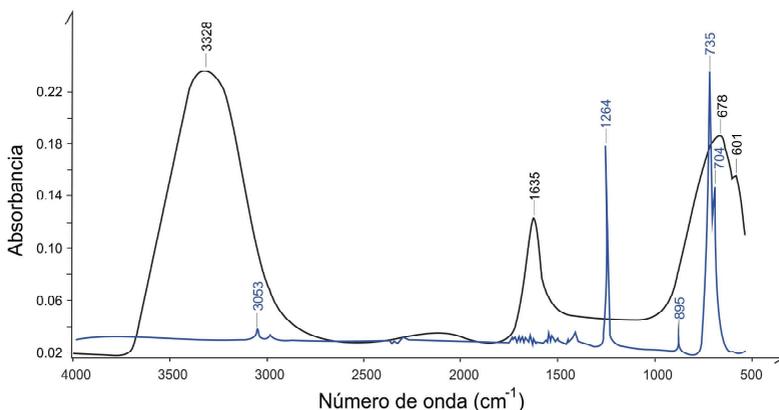


Figura 19: Espectro en el infrarrojo del agua líquida (negro) y del DCM (azul)

En la Figura 20 se muestra las vibraciones de un MnHCC deshidratado usando el método de ventanas de KBr, sin embargo se puede observar la banda perteneciente al agua ( $3328\text{ cm}^{-1}$ ). Esto pretende que la deshidratación (activación) del MeHC no ocurrió. Usando el método ATR como se aprecia en la Figura 21 se observó la ausencia de la misma banda, corroborando así una activación. Esto se debe a que en el proceso de desmontar la muestra del horno, preparar la ventana de KBr y hacer la medición en el infrarrojo la muestra sufría una hidratación.

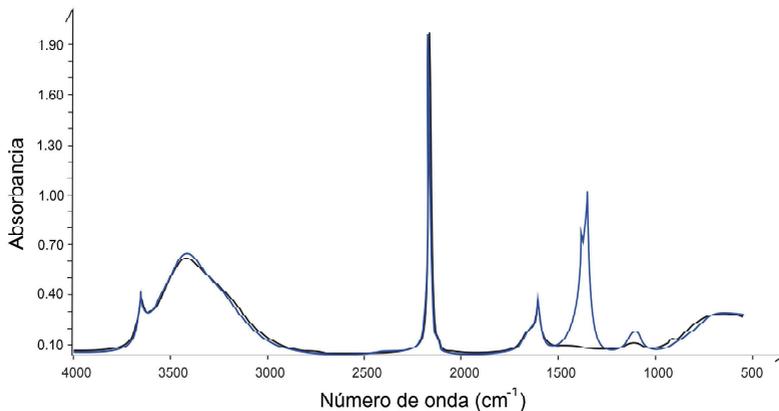


Figura 20: Espectro en el infrarrojo del MnHCC hidratado, sin ozonizar y sin saturar usando ventanas de KBr (negro). Espectro de infrarrojo del MnHCC deshidratado, ozonizado y sin saturar usando ventanas de KBr (azul).

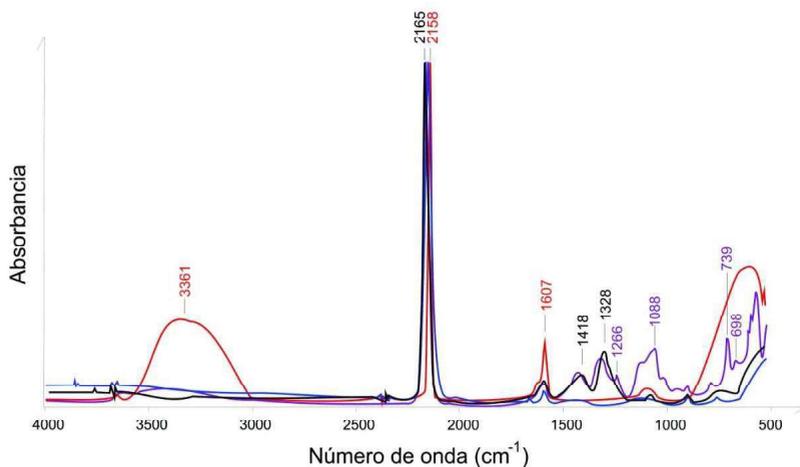


Figura 21: Espectros en el infrarrojo de: el MnHCC hidratado (rojo), el MnHCC deshidratado (azul), el MnHCC deshidratado y ozonizado (negro) y el anterior saturado con DCM (morado).

Con la Figura 21 se pudo observar las vibraciones características del agua, el DCM y el MeHC. El espectro en el infrarrojo del MeHC, contiene la banda de vibración de valencia del grupo ciano  $C\equiv N$  ( $2158\text{ cm}^{-1}$ ), la banda ciano desplazada hacia frecuencias mayores ( $2165\text{ cm}^{-1}$ ) y tres bandas nuevas formadas al ozonizar. ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ,  $1418\text{ cm}^{-1}$  y  $1328\text{ cm}^{-1}$ ).

Aunque el tamiz se encontraba deshidratado, continuó observándose la banda  $1635\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al agua. Esta, se divide en tres bandas después de ozonizar la muestra, como mencionamos anteriormente. Las moléculas de agua pueden estar coordinadas ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ) o no ( $3361\text{ cm}^{-1}$ ) dentro del enrejado. La banda en  $1607\text{ cm}^{-1}$  es difícil de evitar por su naturaleza de coordinación con el MeHC, esta agua coordinada puede formar puentes de hidrógeno y así dificulta su expulsión en el proceso de activación. Por otro lado las interacciones del agua adsorbida son de menor energía y por ende podemos expulsarlas del material en el proceso de activación.

Para explicar el corrimiento de la banda ciano es posible utilizar un modelo de enlace basado en el oscilador armónico simple, con este modelo podemos imaginar el enlace atómico como dos esferas conectadas por resortes. En un oscilar armónico simple, la fuerza  $F$  que provoca la recuperación de la posición de equilibrio de una partícula al ser desplazada es proporcional a su desplazamiento  $x$  de dicha posición refiriendo a la ley de Hooke (Sharpe, 1993):

$$F = -kx \quad (\text{Ec. 6})$$

La frecuencia de vibración fundamental, vienen dada por

---

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Siendo  $k$  la constante de elasticidad (por ejemplo de un resorte) y  $\mu$  la masa reducida. Para poder aumentar la frecuencia de vibración es necesario aumentar la constante de elasticidad del enlace; es decir, el número de onda. Recordando la relación del número de onda con la longitud de onda observamos que es inversamente proporcional. Podemos decir que a moléculas con gran energía vibratoria corresponde una longitud de onda menor.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Ec. 8})$$

El corrimiento indica un aumento en la energía del enlace ciano ya que su número de onda aumenta, por lo que la constante de elasticidad aumentó. La molécula de ozono actuó en los OMS cambiando su estado de oxidación y causando una contracción de la celda unitaria, lo que provocó una fuerte interacción de las moléculas de agua con el enrejado como dedujo M. Ríos (2017).

Tanto el carbono como el nitrógeno del enlace ciano tienen hibridación  $sp$  y  $p$ . Su triple enlace consta de un enlace  $\sigma$  y dos  $\pi$ . Los dos electrones en su orbital  $sp$  del  $C\equiv N$  interactúan con los orbitales desocupados  $d^2sp^3$  de los metales de transición. En la ozonación, el ozono interactúa con el orbital  $d$  del manganeso provocando una vacancia y por ende un desplazamiento en la densidad electrónica desde el cobalto hasta el manganeso a través del enlace sigma del  $C\equiv N$ , provocando el estrechamiento de este. Así la energía aumenta y observamos en el espectro un corrimiento de la banda hacia la izquierda.

De la misma manera, se reducen las distancias desde el enrejado del adsorbente al adsorbato, provocando una mayor interac-

ción haciéndolo un material más reactivo. Esto se traduce en una modificación del tamiz. Dentro del proyecto, la simulación molecular es clave para poder observar la probabilidad de que esto suceda, incluso observar la interacción con el DCM ya que si este no interactúa con el tamiz no podría proteger los OMS del MeHC.

El espectro en el infrarrojo correspondiente al MeHC saturado con DCM (Figura 21, línea morada) contiene cuatro bandas que pudieran pertenecer al mismo. Sus máximos se encuentran en  $1266\text{ cm}^{-1}$ ,  $739\text{ cm}^{-1}$ ,  $698\text{ cm}^{-1}$  y  $1088\text{ cm}^{-1}$ . Las primeras tres son muy cercanas a tres de las bandas características del DCM puro ( $1264\text{ cm}^{-1}$ ,  $735\text{ cm}^{-1}$  y  $704\text{ cm}^{-1}$ ) y la última podría corresponder a una interacción como la que sucede con el agua, donde la banda se divide. Esto indica que el DCM realmente puede entrar en el tamiz, solo faltaría simular su interacción.

#### 4.2.4. Análisis termogravimétrico

En los TGAs se observó un corrimiento en la temperatura de descomposición del compuesto de la muestra ozonizada con respecto a la de síntesis (Figura 22). Tanto en el material ozonizado como el saturado el evento de descomposición ocurre a  $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que en la muestra no ozonizada ocurre a partir de  $331\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En los termogramas obtenidos por la TGA se observan dos eventos térmicos asociados a la deshidratación y el de descomposición. En el termograma del material no ozonizado la deshidratación ocurre a partir de los  $54\text{ }^{\circ}\text{C}$  y termina en  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una pérdida de porcentaje másico del 20.26 %. Para la muestra solo ozonizada la deshidratación ocurre a partir de los  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  y termina en aproximadamente  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una pérdida de porcentaje másico del 20.73 %. El termograma de la muestra ozonizada y saturada con DCM tiene tres eventos térmicos asociados a la desorción del DCM, la deshidratación y la descomposición. El primero evento, termina a una temperatura de  $93.94\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una pérdida de porcentaje másico del 6.05 %. El segundo evento, termina a una temperatura de  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una pérdida de porcentaje másico

del 18.94 %, y el tercer evento ocurre a los 308 °C.

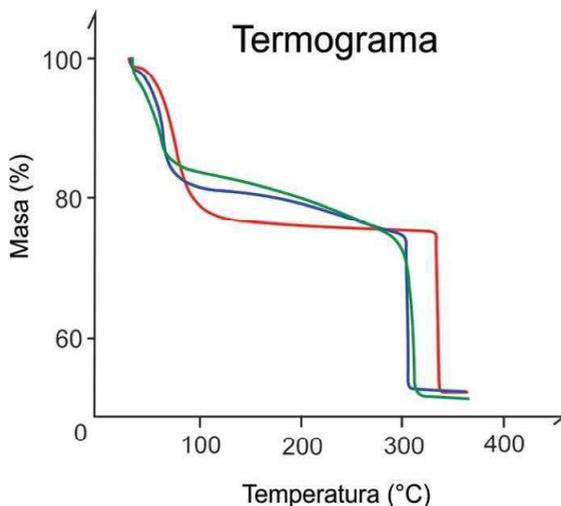


Figura 22: Curvas termogravimétricas del: MnHCC hidratado, sin ozonizar y sin saturar (rojo), MnHCC deshidratado y ozonizado (azul) y MnHCC deshidratado, ozonizado y saturado con DCM (verde).

Tanto el compuesto ozonizado como el saturado se descomponen a una temperatura inferior al no ozonizado. La estructura se ve comprometida después de la deshidratación solo por los enlaces Co–C, C≡N y Mn–N con la cantidad de 12, 12 y 3 enlaces por celda, respectivamente. Después de ozonizar, los enlaces manganeso se ven fortalecidos debido al cambio de estado oxidación, mientras que los de cobalto se ven debilitados como ya se explicó en el apartado análisis de resultados de IR.

#### 4.2.5. Voltamperometrías

Para la verificación del correcto funcionamiento del electrodo de referencia se obtuvieron los siguientes CV's de una disolución de  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $[C] = 0.1 \text{ M}$  a diferentes razones de barrido (Figura

23). Se observó que, efectivamente, todos los registros cruzan en un potencial de 0.274 V *vs.* ER con una diferencia de intensidad de corriente prácticamente despreciable entre ellos con un valor de  $2.25 \times 10^{-7}$  A. Criterio característico de sistemas reversibles y sin complicaciones cinéticas.

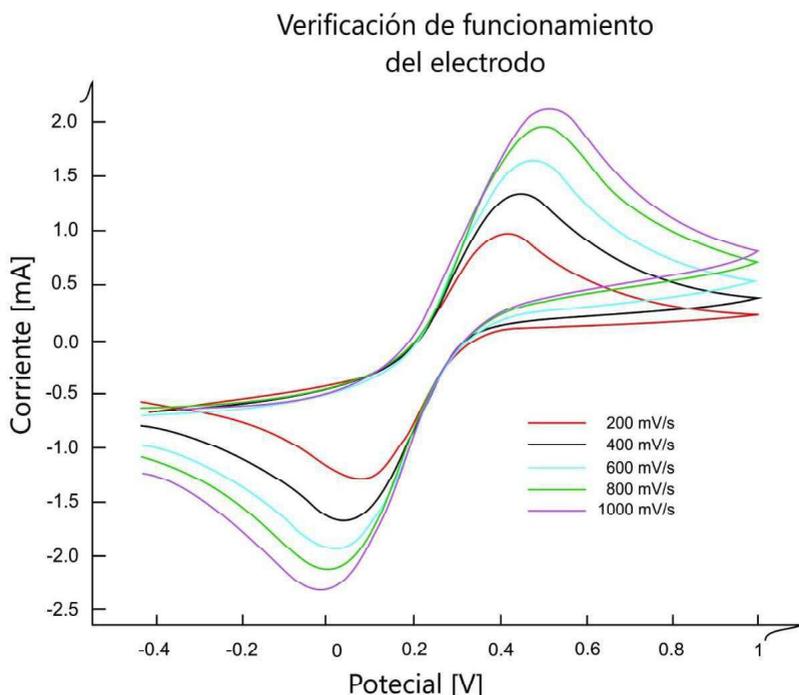


Figura 23: Voltamperogramas cíclicos de soluciones 0.1 M de  $K_3[Fe(CN)_6]$  a razones de cambio de: 200 mV/s (rojo), 400 mV/s (negro), 600 mV/s (cian), 800 mV/s (verde) y 1000 mV/s (anaranjado).

Para la calibración del electrodo de  $W^0|WO_3(s)$ , se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 13. Con ellos, se obtuvo una curva de calibración de pH. Con ayuda de dicha curva de calibración, se obtuvo el pH para las disoluciones de KI antes y después de

ozonizar. El resultado fue un pH igual a 4.7 para disoluciones sin ozonizar, las disoluciones ozonadas presentaban pH en el rango de 1.

Tabla 12: Curva de calibración para pH usando un WE de tungsteno sólido para pH's iguales a 1, 4, 7, 10 y 13.

OCP [V]	pH
0.0381	1
0.1625	4
0.2869	7
0.4112	10
0.5356	13

En la CV mostrada en la Figura 24 se indica con una flecha roja el punto donde termina la primera reacción y empieza a ocurrir la segunda, es decir, de  $I_3^-$  a  $I_2$  y de  $I_2$  a  $IO_3^-$  (señalado en la segunda flecha superior). Estas dos reacciones se proponen ya que el yoduro en altas concentraciones pasa a formar el  $I_3^-$ , observe los valores de potencial y su parecido



Un problema con las CV es que formar productos no deseados. Nuestro objetivo era medir la concentración de  $I^-$  y evitar la formación de  $IO_3^-$ . El intervalo de potencial que se podría aplicar en una LSV es desde el OCP hasta 0.9 V o 1.1 V vs. ER (Figura 24, señalado como rango recomendado) para evitar la formación de yodatos ( $IO_3^-$ ). Durante las mediciones se observó que las muestras ozonadas tenían valores de picos máximos desplazados hacia la derecha y para evitar errores en la medición entre muestras ozonadas y no ozonadas la ventana experimental se fijó desde el OCP hasta 1.1 V, de esta manera siempre pudimos

observar el valor del pico anódico.

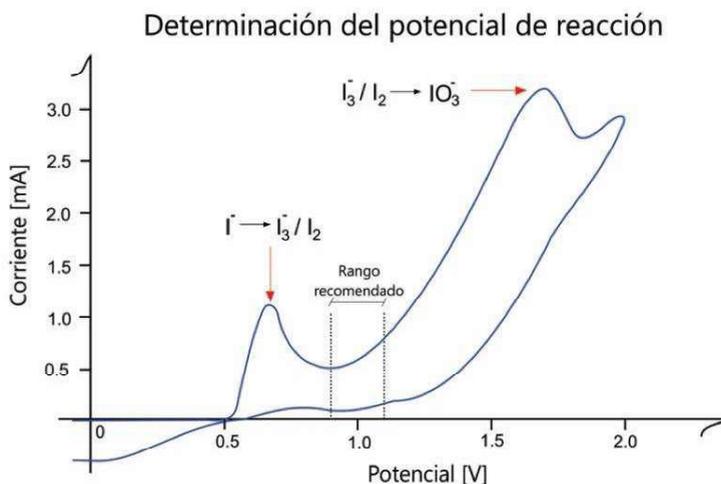


Figura 24: CV obtenida con una ventana de -0.4V a 2V con una razón de cambio de 500mV/s

En la Figura 25 se muestran las LSV para la curva de calibración de las concentraciones de yoduro de potasio con su respectiva función y coeficiente de determinación ( $r^2$ ) obtenido de los datos de la Tabla 13. Con ayuda de estos datos podemos calcular la concentración de KI solo sabiendo el valor de corriente registrado en la LSV.

Tabla 13: Corrientes registradas a diferentes concentraciones usando el método de la LSV

Corriente [A]	Concentración [M]
0.7860	0.0196
0.9060	0.0228
1.0253	0.0259
1.1438	0.0291
1.2615	0.0322
1.3785	0.0353

La corriente de pico anódico muestra un comportamiento regido por difusión. Se observó que a volúmenes agregados de KI de 20  $\mu\text{L}$  a 30  $\mu\text{L}$  el pico resultó ser amplio e impreciso por lo que no podríamos saber con exactitud que corriente es la que representa esta concentración. A volúmenes agregados de 120  $\mu\text{L}$ , se podía observar claramente el pico anódico característico haciendo uso de una sensibilidad de  $1 \times 10^{-3} \text{ A/V}$ . El instrumento cuenta con sensibilidad de medición de  $1 \times 10^{-9} \text{ A/V}$  a  $1 \times 10^{-3} \text{ A/V}$ , con la sensibilidad más pequeña más precisión en la medición se tiene, sin embargo debido a las concentraciones que se manejaban el equipo mostraba sobrecargas y nulo registro de corrientes así que para todo el experimento se usó la sensibilidad de  $1 \times 10^{-3} \text{ A/V}$ .

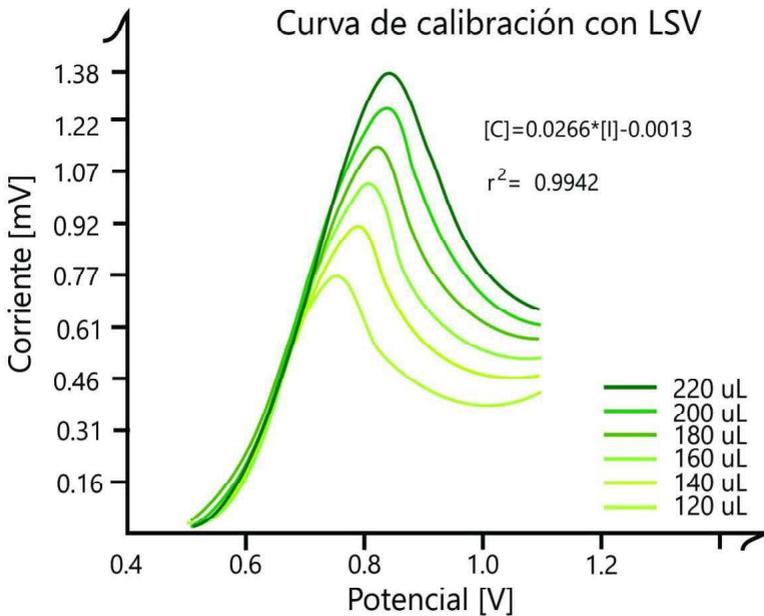


Figura 25: LSV's obtenidas para curva de calibración de concentraciones de KI

Las tres muestras de KI con volúmenes de adición de 200  $\mu\text{L}$  (0.03 M) ozonadas a la entrada del portamuestra registraron corriente de 0.76 mA (aproximadamente 0.02 M), haciendo cálculos se obtiene un flujo equivalente a 120 mg/h de  $\text{O}_3$  a la entrada del portamuestra. En la Tabla 14 se muestra la cantidad molar de yoduro en el frasco, la cantidad de ozono que reaccionó y el flujo másico de ozono que por ende esta entrando al portamuestra.

Tabla 14: Concentración de ozono a la entra del porta muestra.

Frasco	I <sup>-</sup> mol	O <sub>3</sub> mol	Flujo de O <sub>3</sub> mg/h
A	$8.33 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-5}$	120.07
B	$8.38 \times 10^{-5}$	$4.19 \times 10^{-5}$	120.78
C	$8.25 \times 10^{-5}$	$4.13 \times 10^{-5}$	118.88
$\bar{x}$	$8.32 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-5}$	119.91
$\sigma$	$6.55 \times 10^{-7}$	$3.05 \times 10^{-7}$	0.96

#### 4.2.6. Cinética de reacción

La cinética química es una herramienta que ayuda a expresar la velocidad de reacción o ley de tasas a ciertas condiciones con el fin de obtener información de nuestro interés, esta puede ser: el volumen del reactor, la concentración de alimentación, el tiempo para transformar la totalidad del reactivo, entre otras. En este trabajo se propone un mecanismo de reacción con una serie de etapas o reacciones entre el ozono y el tamiz que pueda expresar el comportamiento experimental, la cinética química es la herramienta para hacerlo.

El tamiz tiene vacancias aleatorias y estas consisten en la ausencia de un bloque de construcción octaédrico  $[Co(CN)_6]^{-3}$ . El átomo de Mn esta coordinado a los átomos de nitrógeno de los grupo ciano. Por tanto, hay seis átomos de Co que están ausentes (M. L. Ríos, 2013), hay seis sitios donde el ozono puede encontrar vacancia, sin embargo no siempre se va a contar con estos seis sitios ya que puede no haberlos, para ello se hizo uso de una función de distribución binomial para observar la probabilidad de encontrar una vacancia, la función es de tipo:

$$f(x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{n-x} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde  $n$  representa el número de pruebas o ensayos (en este caso  $n = 6$  porque solo hay seis sitios para encontrar vacancia),  $p$  es la probabilidad de éxito,  $1 - p$  se puede interpretar como la probabilidad de fracaso o la probabilidad de encontrar un anión  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$  y  $x$  la variable aleatoria binomial que es necesariamente menor igual a seis. Experimentalmente la probabilidad de encontrar una vacancia es de  $1/3$  y la distribución queda expresada por (M. L. Ríos, 2013):

$$f(x) = \binom{6}{x} \left(\frac{1}{3}\right)^x \left(\frac{2}{3}\right)^{6-x}$$

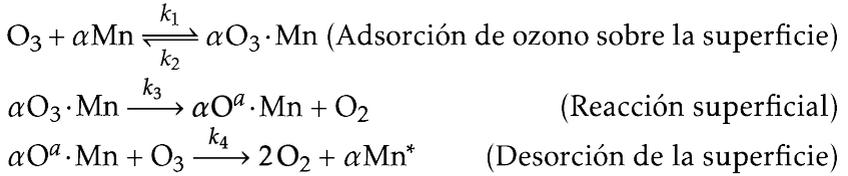
En la Tabla 16 se observan los valores obtenidos para la función de distribución, de acuerdo a esta con cada átomo de Mn en la formula interactúan  $1 - (64/729) = (665/729)$ . En la formula molecular del MeHC hay dos átomos de manganeso, por lo que en ellos la interacción es de  $(1330/729) = \alpha$ , este valor ( $\alpha$ ) se tomara como el coeficiente estequiométrico de relación entre el ozono y el tamiz.

x	f(x)
0	64/729
1	192/729
2	240/729
3	160/729
4	60/729
5	12/729
6	1/729

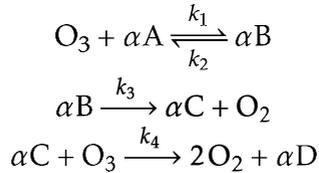
Tabla 15: Valores de la función de distribución de probabilidad para las seis combinaciones posibles.

Imagine el siguiente arreglo  $\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Co}$ , siendo el  $\text{Mn}^{2+}$  el que queda expuesto para interactuar con el ozono. Esta interacción se lleva en tres etapas o reacciones, la adsorción, la reacción

superficial y la desorción. Observe el siguiente mecanismo propuesto:



Donde el  $\text{Mn}^*$  representa al átomo de Mn oxidado por el ozono. Este mecanismo también se puede expresar de la siguiente manera:



En la primer reacción, el ozono va del seno del fluido a la superficie y queda adsorbido al metal ( $\text{O}_3 \cdot \text{Mn} = B$ ). En la segunda reacción, uno de los oxígenos del ozono permanece adsorbido al sitio ( $\text{O}^a \cdot \text{Mn} = C$ ) y se forma un oxígeno molecular. En la tercer reacción, un segundo ozono interactúa con el oxígeno adsorbido al tamiz ( $\text{O}^a \cdot \text{Mn}$ ) formando dos moléculas de oxígeno diatómico y dejando el Mn oxidado ( $\text{Mn}^*$ ). Conforme más electronegativo se vuelve el  $\text{Mn}^*$  menor es la interacción con el ozono hasta el punto donde no interactuen. La segunda y tercer reacción son de carácter irreversible ya que una vez que se forma el oxígeno molecular no puede volver a formarse ozono.

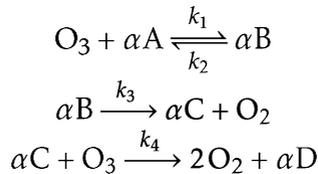
#### 4.2.6.1. Ley de tasas

La ley de tasas es una relación de la razón de cambio de las concentraciones de las especies con respecto al tiempo. El mecanismo de reacción antes propuesto contiene cuatro reacciones

elementales por lo que determinaremos cuál es la expresión de rapidez de reacción o razón de cambio de cada una. Para lograrlo, se puede implementar dos métodos que están basados en diferentes hipótesis. Estos son, el método de etapa determinante y el método de la aproximación del estado estacionario.

### Método de etapa determinante

Este método se basa en la existencia de una reacción cuya razón de cambio es tan lenta con respecto a las otras que se podría considerar la razón de cambio global que describe el mecanismo. Las otras reacciones químicas alcanzan el equilibrio "rápidamente", por lo que la formación de productos está en equilibrio con la formación de reactantes. Por último, se considera que todas las reacciones son elementales. Recordemos el mecanismo de reacción propuesto:



Para determinar la expresión de ley de tasas tenemos que considerar que reacción es la más lenta, por ejemplo consideremos la primer reacción (la de adsorción):

$$r_{AD} = k_1 [\text{O}_3][\text{A}]^\alpha - k_2 [\text{B}]^\alpha \quad (\text{Ec. 10})$$

Esta ley de tasas global representaría al mecanismo, sin embargo B es un intermediario y la ley de tasas solo debe expresarse en función de reactivos y productos. Por lo que hacemos uso de la segunda reacción (la reacción superficial) y tercer reacción (la de desorción), al equilibrio:

Reacción superficial

$$r_s = k_3[B]^\alpha - k'_3[C]^\alpha [O_2] = 0 \quad (\text{Ec. 11})$$

$$k_3[B]^\alpha = k'_3[C]^\alpha [O_2] \quad (\text{Ec. 11.1})$$

$$[B]^\alpha = K_3^{-1} [C]^\alpha [O_2] \quad (\text{Ec. 11.2})$$

$$\text{donde } K_3 = \frac{k_3}{k'_3}$$

Reacción de desorción

$$r_D = k_4[C]^\alpha [O_3] - k'_4[D]^\alpha [O_2]^2 = 0 \quad (\text{Ec. 12})$$

$$k_4[C]^\alpha [O_3] = k'_4[D]^\alpha [O_2]^2 \quad (\text{Ec. 12.1})$$

$$[C]^\alpha = \frac{K_4^{-1} [D]^\alpha [O_2]^2}{[O_3]} \quad (\text{Ec. 12.2})$$

Sustituyendo Ec. 12.2 en Ec. 11.2, obtenemos el intermediario B en función de reactivos y productos

$$[B]^\alpha = \frac{K_4^{-1} K_3^{-1} [O_2]^3 [D]^\alpha}{[O_3]} \quad (\text{Ec. 13})$$

Por último sustituimos este valor en la expresión de ley de tasas global y obtuvimos lo siguiente:

$$r_{AD} = k_1 [O_3] [A]^\alpha - \frac{k_2 K_4^{-1} K_3^{-1} [O_2]^3 [D]^\alpha}{[O_3]} \quad (\text{Ec. 10.1})$$

El siguiente paso sería comparar los datos experimentales con este modelo teórico, así podemos observar si nuestro modelo representa bien los datos experimentales. Este procedimiento se hace tanto en la reacción de adsorción (Ec. 10.1), en la de reacción

superficial y en la reacción de desorción, así las tres reacciones globales posibles son:

$$r_{AD} = k_1 [O_3][A]^\alpha - \frac{k_2 K_4^{-1} K_3^{-1} [O_2]^3 [D]^\alpha}{[O_3]} \quad (\text{Ec. 10.1})$$

$$r_s = K_3 K_{12} [O_3][A]^\alpha \quad (\text{Ec. 14})$$

$$r_D = \frac{K_4 K_3 K_{12} [O_3]^2 [A]^\alpha}{[O_2]} \quad (\text{Ec. 15})$$

Podemos observar que las tres leyes de tasas no están representadas en función de intermediarios, medir experimentalmente la concentración del tamiz durante todo el experimento no es tarea sencilla por lo que se piensa utilizar simulación molecular en conjunto con los datos experimentales de medición de ozono. Veamos el segundo método para llegar a una expresión de ley de tasas global.

### Método de aproximación del estado estacionario

En este método se considera que las concentraciones de las especies intermediarias es significativamente menor comparada con la concentración de reactantes o productos, el cambio de concentración de los intermediarios con respecto al tiempo es igual a cero, es decir que la razón de formación es la misma a la razón de consumo. Por último este método también considera que todas las reacciones son elementales.

Las expresiones buscadas son la variación de la concentración de los reactivos con respecto al tiempo (concentración de ozono y concentración de los sitios vacantes "A") que se expresan de la siguiente manera:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + k_2 [B]^\alpha - k_4 [O_3][C]^\alpha \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + k_2 [B]^\alpha \quad (\text{Ec. 17})$$

Recordemos que no se debe dejar expresado en función de la concentración de intermediarios por lo que la Ec. 16 no debe presentarse en función de la concentración del intermediario C, observemos la expresión para el intermediario C:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3 [B]^\alpha - k_4 [O_3][C]^\alpha = 0 \quad (\text{Ec. 18})$$

Ordenando

$$[C]^\alpha = \frac{k_3 [B]^\alpha}{k_4 [O_3]} \quad (\text{Ec. 18.1})$$

Para el caso del intermediario B

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [O_3][A]^\alpha - k_3 [B]^\alpha = 0 \quad (\text{Ec. 19})$$

Ordenando

$$[B]^\alpha = \frac{k_1}{k_3} [O_3][A]^\alpha \quad (\text{Ec. 19.1})$$

Usando la Ec. 19.1 en Ec. 18.1

$$[C]^\alpha = \frac{k_3 \left[ \frac{k_1}{k_3} [O_3][A]^\alpha \right]}{k_4 [O_3]} = \frac{k_1 k_3 [O_3][A]^\alpha}{k_4 k_3 [O_3]} \quad (\text{Ec. 20})$$

Observamos que

$$[C]^\alpha = \frac{k_1}{k_4} [A]^\alpha \quad (\text{Ec. 20.1})$$

Sustituyendo la concentración de C en la Ec. 16 y la de B en la Ec. 17

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + k_2 \left[ \frac{k_1}{k_3} [O_3][A]^\alpha \right] - k_4 [O_3] \left[ \frac{k_1}{k_4} [A]^\alpha \right]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + \frac{k_1 k_2}{k_3} [O_3][A]^\alpha - k_1 [O_3][A]^\alpha$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \left[ \frac{k_1 k_2}{k_3} - 2k_1 \right] [O_3][A]^\alpha = K' [O_3][A]^\alpha$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + k_2 \left[ \frac{k_1}{k_3} [O_3][A]^\alpha \right]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + k_2 \left[ \frac{k_1}{k_3} [O_3][A]^\alpha \right]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [O_3][A]^\alpha + \frac{k_1 k_2}{k_3} [O_3][A]^\alpha$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \left[ \frac{k_1 k_2}{k_3} - k_1 \right] [O_3][A]^\alpha = W' [O_3][A]^\alpha$$

Así, el sistema de funciones diferencial que representa la cinética del mecanismo de reacción es:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = K' [O_3][A]^\alpha \quad (16.1)$$

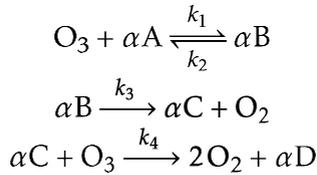
$$\frac{d[A]}{dt} = W' [O_3][A]^\alpha \quad (17.1)$$

Haciendo un cambio en la notación de la concentración de ozono por  $x$  y la concentración de A por  $y$

$$x' = K' x y^\alpha \quad (16.2)$$

$$y' = W'xy^\alpha \quad (17.2)$$

Con esto observamos que ambos métodos proporcionan expresiones de leyes de tasas en función de dos o más especies. El método de aproximación del estado estacionario representar el mecanismo en función de la concentración de ozono y de A, mientras que el método de etapa determinante llega a expresar el sistema en función de la concentración de estos dos reactivos y del producto. Enfatizamos que estos métodos son validos solo si los datos teóricos representan a los experimentales, en este momento la información experimental sigue en proceso con respecto a las concentraciones de A y D. Se optó por dejar expresado el mecanismo completo en función de cuatro ecuaciones diferenciales con cuatro variables, y por medio de simulación molecular buscar una respuesta, observe el sistema completo con el mecanismo de reacción



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{O}_3][\text{A}]^\alpha + k_2[\text{B}]^\alpha - k_4[\text{O}_3][\text{C}]^\alpha \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{O}_3][\text{A}]^\alpha + k_2[\text{B}]^\alpha \quad (\text{Ec. 17})$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_3[\text{B}]^\alpha - k_4[\text{C}]^\alpha[\text{O}_3] \quad (\text{Ec. 18})$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{O}_3][\text{A}]^\alpha - k_3[\text{B}]^\alpha \quad (\text{Ec. 19})$$

El mecanismo de reacción queda definido como un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales homogéneas no lineales.

## Capítulo 5

# CONCLUSIONES

Los MeHC fueron sometidos a una MPS que se desarrolló con éxito para deshidratar, ozonizar y saturar con DCM dentro del sistema de forma aislada al ambiente. De igual forma se logró diseñar y construir un sistema de calentamiento con control de temperatura para deshidratar el compuesto.

Se observó una reducción en el volumen de celda con ayuda de la caracterización de DRX, en los espectros IR se observó un corrimiento de las bandas del grupo ciano indicando un fortalecimiento de este enlace y en TGA se demostró que la temperatura necesaria para deshidratar el tamiz decrece con el tamiz oxidado. Lo que demostró una variación en el campo local del MeHC. Se logró cambiar la interacción adsorbato/adsorbente.

La técnica de IR permitió observar la interacción del DCM con el tamiz, confirmando así su posible uso como protector de los OMS del agua del ambiente.

El crecimiento en agar es el más conveniente para el proyecto debido a su precio y su menor grado de dificultad de uso que el de metasilicato.

Se logró hacer la caracterización electroquímica satisfactoria del ozono remanente por yodometría, demostrando así la opción de sustituir la medición de ozono por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS). Las mediciones electroquímicas son alrededor de diez veces menos costosas que las hechas por UV-VIS.

# Bibliografía

- Abdel-Aal, H. & Al-sahlawi, M. (2014). Petroleum Economics and Engineering. CRC Press.
- Al-Rabiah, A., Timmerhaus, K. & Noble, R. (1999). Modeling and simulation of several hybrid distillation systems for the ethane/ethylene separation. [published at the International Institute of Refrigeration web site, Source: 20<sup>th</sup> International Congress of Refrigeration: Refrigeration into the Third Millennium. Record ID: 2000-1152].
- Aoki, K., Kobayashi, N. & Kato, A. (1990). Amperometric determination of ozone in water at disposable graphite reinforcement carbon electrodes. *Electroanalysis*, 2, 31-34.
- Aspentech. (2020). Technology That Loves Complexity [<https://bit.ly/2teKUzn>].
- Bard, A. & Faulkner, L. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2<sup>nd</sup>). John Wiley & Sons, Inc.
- BASi. (2019). Working Electrodes [<https://bit.ly/32Synz3>, 18/03/2019].
- Carling, G. & R., W. (2014). THE DYNAMICS AND CONTROL OF A DEPROPANIZER. *IFAC*, 8, 167-173.
- Christensen, P. & A., H. (1994). *TECHNIQUES AND MECHANISMS IN ELECTROCHEMISTRY*. Oxford: Chapman & Hall.
- De la Huerta, G. (2016). *Refinamiento de estructuras cristalinas de hexacianometalatos tratados con ozono*. UNAM.

- 
- de Gas Natural y Petroquímicos., D. G. (2020). Gas Natural [https://bit.ly/2QTW31L, 13/01/2020].
- Fuge, R. & Johnson, C. (2015). Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Applied Geochemistry (ELSEVIER)*, 63, 282-30.
- Galicia, E. & Baeza, E. (2003). *Estudio voltamperométrico del sistema del yodo a pH impuesto en microceldas electroanalíticas de bajo costo*. Congreso Mexicano de Química.
- Gálvez, O., Baeza-Romero, M., Sanz, M. & Pacios, L. (2016). A theoretical study on the reaction of ozone with aqueous iodide. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*, 391-398.
- Heinisch, H. (1996). *Crystal Growth in Gel*. Dover Publications, Inc.; pag. 41.
- Henisch, H. & Hanoka, J. (1964). Crystal growth in gels. *J. Phys. Chem. Solids*, 493-500.
- Hong, K., Won, S., Min-Bum, K., Jeung, Y., Youn-Sang, B., Jae-Dong, L. & Nak, C. (2015). A chemical route to activation of open meta sites in the copper based metal-organic framework materials HKUST-1 and Cu-MOF-2. *JACS, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 10009-10015.
- Hostachy, J., Van Wyk, B. & Metcic, A. (2014). The use of ozone in the pulp and paper industry. *ResearchGate*, 22-28.
- Johnson, D. & Bruckenstein, D. (1968). Electrochemical reduction of ozone in acidic media. *Analytical Chemistry*, 482-488.
- Kazemi, H. (2011). Simulation and Optimization of DE-Ethanizer Tower. *International Conference on Chemistry and Chemical Process*, 10, 173-177.
- Kovanda, O. (2019). MUNI IS (Masarykovy Univerzity) [https://is.muni.cz/th/qshxp/Research, 27/11/2019].
- live, S. (2019). What is the Most Useful Software in Chemical Engineering? [https://bit.ly/35QvHBR].

- 
- Management, E. P. (2010). Ethylene Production [shorturl.at/lrwLQ].
- McCusker, L. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Applied Chemistry*, 381-394.
- MOLBASE. (2019). Home page [http://www.molbase.com/, 02/10/2019].
- Niguel, L. (2001). Solution for Crystal Growth [shorturl.at/esOY5].
- Ordóñez, S., Cañaveras, J., Bernabéu, A. & Benavente, D. (2006). *Introducción a la cristalografía práctica*. UNIVERSIDAD DE ALICANTE.
- Peisheng, L. & Guo-Feng, C. (2014). *Porous Materials Processing and Applications*. Elsevier Inc., pag. 560.
- Ploegmakers, J., Jelsma, A. R. & Nijmeijer, A. G. (2013). Economic Evaluation of Membrane Potential for Ethylene/Ethane Separation in a Retrofitted Hybrid Membrane-Distillation Plant Using Unisim Design. *I&EC research, Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 6524-6539.
- Quiminet.com. (2019). Información y negocios segundo a segundo. [http://www.quiminet.com/].
- Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Yves, R., Robson, C. M. & Somiya, I. (1996). Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Process Gas from an Ozone Generator. *OZONE SCIENCE & ENGINEERING*, 8, 239-260.
- Remondino, M. & Valdenassi, L. (2018). Different Uses of Ozone: Environmental and Corporate Sustainability. Literature Review and Case Study. *Sustainability*, 10, 4783.
- Rey, B. & Naufal, G. (1994). *Jesús Silva Herzog: universitario ejemplar. Homenaje en el centenario de su natalicio*. Fondo de Cultura Económica.

- 
- Ríos, M. (2017). *Post-synthesis Modification of Hexacyanocobaltates with Ozone*. UNAM.
- Ríos, M., Rodríguez, J., del Castillo, L. & Balmaseda, J. (2017). Structural and Gas Retention Changes Induced by Ozonization of Cobalt(II) and Manganese(II) Hexacyanocobaltates(III). *Crystals*, 7, 15.
- Ríos, M. L. (2013). *Modelación de vacancias aleatorias en supercel-das del hexacianocobaltato de manganeso*. Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.
- Saddrameli, S. (2003). Dynamic simulation of a demethaniser column. *ResearchGate*, 111-115.
- Sainz, A. (2009). *Adsorción y Separación de n-alcanos en Hexacianocobaltatos de Metales de Transición*. IPN.
- Salgado, H. (2010). TECHNICAL AND ECONOMIC EVALUATION OF THE SEPARATION OF LIGHT OLEFINS (ETHYLENE AND PROPYLENE) BY USING pi-COMPLEXATION WITH SILVER SALTS. *CT&F-Ciencia, Tecnología y futuro*, 73-88.
- Sawyer, D., Sobkowiak, A. & Roberts Jr., J. (1995). *Electrochemistry for chemists*. John Wiley & Sons, Inc.
- Sharpe, G. (1993). *Química Inorgánica*. REVERTÉ.
- Swift, T. (2017). *Elements of the business of chemistry*. American Chemistry Council.
- Tovbin, Y. (2018). *The molecular theory of adsorption in porous solids*. CRC Press.
- Towler, G. (2013). *Chemical Engineering Design. Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier.
- Venkatesara, A. (1982). Crystal growth in gel media. *Bull. Mater. Sci.*, 527-548.

# ANEXOS

# ANEXO A

## Sistemas

### A.1. Sistema de control

El sistema de control fue adquirido en la empresa JMIndustrial Technology S.A. de C.V. que contiene:

- Cableado de alimentación y conexión entre dispositivos
- Relevador de estado sólido
- Controlador marca Novus modelo N1030
- Termopar tipo k
- Fusible de 2 A
- Salida de control donde se conecta la manta

Todo el cableado e instrumentos de control se encuentran dentro de una caja metálica con conexiones a tierra Figura 27. La operación de la caja es relativamente sencilla, solo es necesario prender el controlador y ajustar el controlador Novus. Procederé a marcar los pasos para usar el controlador.

1. Identificar el panel frontal y localizar los botones de control



Figura 26: Identificación del panel frontal

2. Dejar presionada la letra P, de ciclos de los parámetros, cuatro segundos. Cada dos segundos el control de un ciclo al otro, como se muestra aquí:

PV → Atun → tyPE → PASS → PV...

3. En el ciclo “type” se moverán los datos de las unidades a °C, el punto decimal “dppo” para marcar temperaturas de 00.00 °C, el setpoint con un máximo de 200 °C para evitar, y seleccionar el tipo de termopar “tipo k”.
4. Presionar la letra P hasta volver al panel central y verificar el guardado de los datos.
5. Dejar presionada 2 segundos la letra P y entrar al ciclo “Atun”, del auto tuning. En este ciclo ajustamos los parámetros del sistema de control.
6. En el mismo ciclo, “Atun”, ir las salidas “Out” y en ambas marcar Off.

7. Conectar el sistema de control en las condiciones de uso (manta, horno cilíndrico, horno de dos tapas, etc). Por ejemplo, dejar un portamuestras tipo "U" sujetado a un soporte universal y ajustar la manta.
8. Conectar el instrumento de calentamiento a la salida del sistema de control.
9. Dejar presionado P dos segundos nuevamente y seleccionar "Atun", ahí marcar full.
10. Volver a oprimir P hasta llegar a las salidas y ponerlas en Ctrl. Inmediatamente la corriente será suministrada y comenzara a calentar la resistencia.
11. Esperar a que el controlador ajuste los parámetros de la banda proporcional (Pb), proporción integral (Ir), y el tiempo derivativo (dt).
12. Cuando el sistema no marque en el display "Full" podemos dar por terminado la calibración de control.

Nota: El sistema mantendrá la temperatura del Set Point con una error mínimo, siempre y cuando el sistema al desmontar y volver a montar permanezca igual.

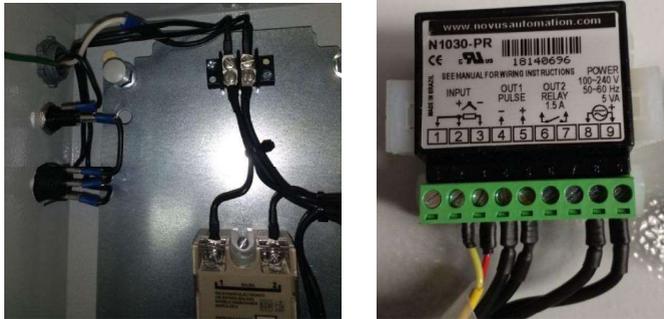


Figura 27: Sistema de control. Se pueden observar las conexiones y la alimentación del controlados Novus, imagen de la derecha.

## A.2. Montaje y construcción

El montaje y construcción se hizo para la manta, el horno de dos tapas, y el horno cilíndrico. Para el cilíndrico se usa el portamuestras tipo “I” y la arena.

### Manta

Los materiales usados fueron:

- Tela de fibra de vidrio aluminizada
- 2 Conexiones para alta temperatura “a top” de acero inoxidable
- Alambre de Nichrom ( $120\ \Omega$ ) en espiral, aproximadamente 2 m.
- 2 metros de recubrimiento de alambre estilo spaghetti de 0.8 mm y 9 mm
- 1/2 metro de Thermofit calibre 16

- Lana de vidrio
- Hilo cáñamo
- Cable de cobre de 0.8 mm
- Relevador de 25 A
- Controlador de temperatura marca NOVUS modelo 1030

Esta manta se compró a la empresa JM Industrial Technology S.A. de C.V. Uno de los grandes problemas con esta manta fue que el set-point era fijo hasta 50 °C y la temperatura alcanzada era la máxima según la inercia de la resistencia (aproximadamente 118 °C) que de hecho es la temperatura aproximada que se quiere alcanzar (130 °C en adelante) pero su diseño implicaba una costura interna para acomodar la resistencia alrededor de la tela aluminizada y el termopar tipo k estaba dentro de la manta cerca de las resistencias y por ende no se puede mantener la temperatura según el punto donde se encuentra el portamuestras. Al inicio fue inevitable la combustión del hilo de la costura ya que tocaba directamente la resistencia lo cual provocó un daño en la tela. En la Figura 28 se encuentra la manta abierta mal cocida.

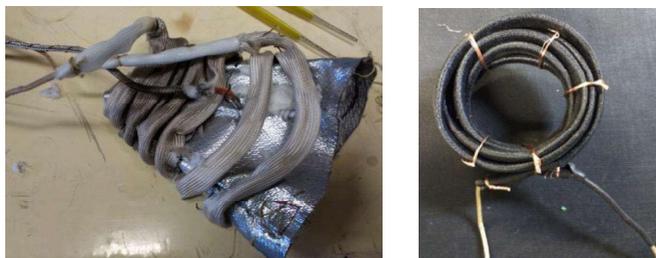


Figura 28: Manta cocida con hilo, lo negro son partes quemadas. El alambre negro es el termopar (izquierda). Resistencia correctamente enrollada con diámetro de 6cm.

Para arreglar el problema fue necesario enrollar la resistencia alrededor de la fibra de vidrio tipo spaguetti de menor diámetro y después cubrirla con una de mayor calibre. La forma se obtuvo usando cable de cobre hasta obtener el diámetro. En las conexiones se agregaron pequeños trozos de fibra de vidrio tipo spaguetti y se dejó fijo con ayuda del Thermofit (negro) a los cables de alta temperatura (beige). Una vez terminado se agregó a la tela aluminizada y se metió lana de vidrio para reducir la inercia térmica y las quemaduras de la persona que lo manipule.

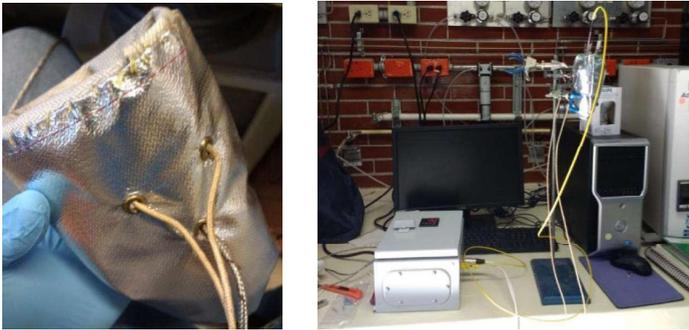


Figura 29: La manta bien cocida y lista para ser usada (izquierda). Manta conectada al sistema de control (derecha).

Note que en la Figura 29 se encuentra la manta con un termopar tipo k por fuera de la misma (color amarillo) y tanto la resistencia como el termopar están conectados en el controlador que consiste del relevador y el controlador NOVUS con una alimentación de CA y un fusible de 2 A.

### **Horno de dos tapas**

Los materiales usados fueron:

- 3 kg de yeso
- 1.5 kg de cerámica o cemento térmico
- Madera formada por chapas de pino con 0.5mm de ancho.  
-
- Plastilina
- 4 m de resistencia de Nichrom (Con un total de  $10\ \Omega$ ). Dos metros de resistencia por tapa como se observa en la Figura 30 (B).
- Mica resistente de alta temperatura para enrollar la resistencia.
- Herramienta para esculpir.

El horno fue preparado a base de cerámica de la empresa Saureisen® con un 13 % agua, usando como molde yeso y se ahogó una resistencia enrollada en mica de alta temperatura. Hay que recalcar que el uso del yeso como molde es factible solo una vez (aunque depende del secado del mismo se puede reusar). Al termino del secado de la cerámica es posible tallar con lija puntas de carburo por lo que se recomienda solo el uso de un recipiente cuadrado y después darle la forma ya que el yeso quita mucho tiempo y no es tan útil al final de cuentas (aunque puede haber sus excepciones).

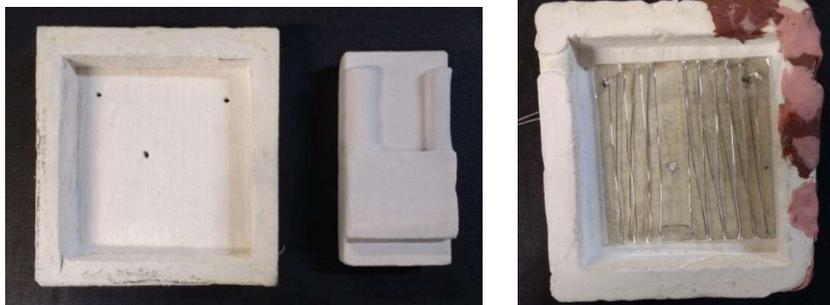


Figura 30: A) Moldes de yeso para una tapa de cerámica. B) Resistencia enrollada y montada en molde. Se puede usar arcilla para reparar cualquier daño en los moldes de yeso.

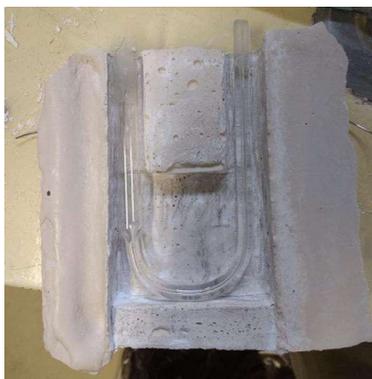


Figura 31: Muestra de cerámica embonando con el portamuestras, sin acabados estéticos.

## Horno cilíndrico

Los materiales usados fueron:

- 500 g de cerámica o cemento térmico
- Madera formada por chapas de pino con 0.5mm de ancho.
- Tubo de ensaye de 1.2 cm de diámetro interno donde se enrolló la resistencia
- 1 m Resistencia de Nichrom (Con un total de 120  $\Omega$ ).
- Herramienta para esculpir.

El horno fue preparado a base de cerámica de la empresa Sauareisen® con un 13 % de agua, al igual que el horno de dos tapas. Se cortó la madera para formar una caja donde se pudiera suspender el tubo de ensaye y la resistencia. El cemento una vez listo se vertió en el recipiente para ahogar la resistencia para obtener un grosor de 1.5 cm del cilindro, observe Figura 32. Al momento de desmoldar el cemento queda de forma rectangular, con ayuda de las herramientas para esculpir se da la forma cilíndrica.



Figura 32: Recipiente con el tubo de vidrio y la resistencia enrollada, izquierda. Diámetro del tubo de ensaye con la vista de la resistencia por dentro, derecha.

Para conectar el horno cilíndrico se debe usar el portamuestras tipo "I". Se debe meter el horno antes de poner las juntas al portamuestras y por último, conectar las juntas del portamuestras al sistema. Al fondo del horno se usó papel aluminio para sostener el arena, con dos orificios para pasar pasar portamuestras y el termopar.

La arena fue triturada en un mortero de porcelana para mantener la uniformidad; y por ende, la uniformidad de la transferencia de calor. Al momento de poner la arena hay que tener cuidado con la formación de espacios entre el portamuestras y el termopar. Cada que se agregó un poco de arena se daban golpes al horno para ocupar todo el volumen interno.



Figura 33: Sistema de ozonación, sistema de control, y sistema de calentamiento conectados.



Figura 34: Sistema de calentamiento después de la activación en la parte más baja para poder observar la ozonación.



Figura 35: Sistema de calentamiento con MnHCC ozonizado. Este es específico con el uso de arena para poder calentar y enfriar homogéneamente.

## **ANEXO B**

# **Electroquímica**

## B.1. Potenciales de reducción

Tabla 16: Tabla de potenciales de reducción (Tomado de Bard y col. (2000)).

Reacción	$E^\circ$ [V]
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-_{(\text{sat. d.KCl})}$	0.2415
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0977
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.6130
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.5360
$\text{K}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.9250
$\text{Li}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.0450
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.3560
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.1800
$\text{Mn}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.1500
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.2300
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.5100
$\text{Na}^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7140
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.2570
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.7200
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.6950
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.2290
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.4010
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.0750
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1251

## B.2. Electrodo

Una de las partes más importante es el sistema de electrodeposición del AgCl en el cable de plata, Figura 36. El proceso de electrodeposición consta en conectar un cable de plata y uno de platino a una pila, usando una disolución de HCl 1 M. El cable de plata actuando como ánodo. Con un buen electrodo se pueden hacer varias mediciones sin la necesidad de reconstruir uno cada que se haga una horda de corridas. El color blanco en el cable de plata es señal de una buena electrodeposición. Al sobrepasar el equilibrio Ag/AgCl el cloruro de plata empieza a precipitar y se forman óxidos de plata como se puede observar en la Figura 37.

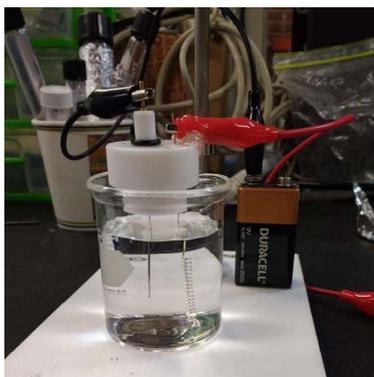


Figura 36: Sistema de electrodeposición AgCl. En el caimán rojo se conectó un cable de plata y en la disolución se encuentra el HCl 1M.

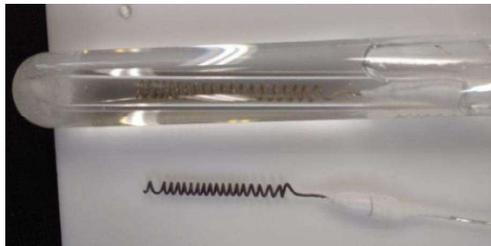


Figura 37: A la izquierda el electrodo de referencia almacenado en un recipiente con KCl saturado con una correcta electrodeposición de AgCl, a la derecha un cable de plata con óxidos debido al exceso de paso de corriente.



Figura 38: (a) Electrodo de referencia recién armado; (b) Almacenamiento del electrodo, al fondo cristales de KCl y disolución saturada de la misma sal.