



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA FLUORACION
DE ZEOLITA TIPO 4A



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :
FLORES FLORES JOSE OCOTLAN
SANCHEZ FLORES NORMA ANGELICA

México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

I N D I C E

	Introducción	1
Capítulo I.	Fundamentos Teóricos	3
1.1	Propiedades del Flúor	3
1.1.1	Propiedades Físicas	8
1.1.2	Propiedades Químicas	10
1.1.3	Operaciones con el Flúor	17
1.2	Propiedades de las Zeolitas	20
1.2.1	Descripción y Estructura	22
1.2.2	Propiedades Físicas	41
1.2.3	Propiedades Químicas	61
1.3	Aplicaciones de las Zeolitas	87
1.4	Adsorción por Zeolitas	93
1.4.1	Propiedades de Adsorción	97
1.4.2	Equilibrio de Adsorción de Gases y Vapores sobre Zeolitas Deshidratadas	102

Capítulo II. Equipo y Metodología	106
2.1 Descripción del Sistema de Fluoración de Zeolita	106
2.2 Metodología	109
2.2.1 Preparación del Sistema	109
2.2.2 Pruebas de Adsorción y Desorción de Flúor	111
Capítulo III. Resultados Experimentales	115
3.1 Determinación de las Condiciones Experimentales	115
3.1.1 Cálculo de Volúmenes y Factores de Expansión en el Sistema de Fluoración	115
3.1.2 Pruebas Preliminares	117
3.2 Ensayos Adsorción-Desorción con Diferentes Condiciones de Operación	130
3.3 Estudio Estructural de la Zeolita Fluorada	141
Conclusiones	162
Referencias	169
Bibliografía	177

INTRODUCCION

Las peculiares características químicas del flúor, especialmente su alta reactividad y electronegatividad, despertaron gran interés por la química del flúor desde el descubrimiento de este elemento por Moissan. En la actualidad, diversos compuestos fluorados se usan ampliamente en la industria; tal es el caso del hexafluoruro de uranio en la industria nuclear, el hexafluoruro de azufre en la industria eléctrica y los fluorocarburos (freones o teflón) en diversas áreas del campo industrial y científico.

Adicionalmente, otros compuestos fluorados se utilizan, en mayor o menor grado, como fundentes en la industria metalúrgica y en la elaboración de pastas para soldaduras, como lubricantes, como materia prima para realizar depósitos metálicos en capa fina, como gases reactivos en técnicas de erosión iónica o electrónica, etc.

Todo ello ha originado que, de manera continua, se realice un gran esfuerzo de investigación básica y aplicada, para la síntesis y caracterización de nuevos derivados fluorados o para la búsqueda de nuevas aplicaciones de los ya existentes. Como ejemplo, se pueden citar la fabricación de vidrios con base en fluoruros de metales pesados, que presentan un bajo índice de refracción y muy alta transparencia y que tienen una aplicación potencial de gran interés en la producción de fibras ópticas y equipo óptico en general; el estudio de los compuestos de intercalación grafito-flúor utilizados para la producción de baterías de litio; y las nuevas aplicaciones de compuestos perfluorados, como la perfluorodecalina que, por su gran capacidad de transporte de oxígeno, se utiliza ventajosamente en procesos de fermentación y que está siendo evaluada como posible sustituto del plasma sanguíneo en seres vivos.

El producto de partida más utilizado para la síntesis de fluoruros metálicos binarios es el ácido fluorhídrico en solución acuosa y, en menor proporción, el gas anhidro. A su vez, los fluoruros binarios de metales de transición se emplean como agentes de fluoración indirecta para la obtención de derivados fluorados orgánicos e inorgánicos. La fluoración directa con flúor gaseoso se utiliza en menor proporción, a pesar de que se obtienen fluoruros de gran pureza. Esto se debe básicamente a la dificultad que supone el operar con flúor elemen-

tal por su toxicidad y poder corrosivo, y en no menor proporción, por la violencia con que transcurren las reacciones de fluoración directa de muchos materiales. De aquí, el empleo ya citado de los fluoruros metálicos binarios, como agentes de fluoración indirecta.

En el laboratorio de Química de Materiales del Centro de Instrumentos de la UNAM, existe un sistema de fluoración directa con flúor gaseoso con el que se han llevado a cabo síntesis de diversos fluoruros binarios. Como alternativa de los métodos ya mencionados de fluoración indirecta, se pensó en la posibilidad de utilizar un material sólido que pudiera adsorber el flúor y desorberlo posteriormente de manera controlada, lo que permitiría su utilización en reacciones de fluoración directa, pero con la ventaja de controlar el suministro de flúor al medio reaccionante, mediante la adecuación de la velocidad de desorción a los requerimientos de cada reacción en particular.

La pregunta planteada en su momento fue: ¿qué pasaría si se usara una zeolita como soporte de flúor? Es ampliamente conocida la utilización de zeolitas como adsorbentes de una gran variedad de gases, pero en la literatura consultada no se encontró ningún estudio sobre el comportamiento de la zeolita como adsorbente de flúor. La respuesta a la pregunta anterior es, en principio, el motivo del presente trabajo, con el cual se pretende conocer las condiciones de operación idóneas para llevar a cabo la fluoración de la zeolita, de modo que ésta se comporte lo más parecido posible a un soporte inerte, es decir, que las cantidades de flúor adsorbidas y posteriormente desorbidas sean comparables y que en el proceso adsorción-desorción la estructura cristalina de la zeolita permanezca inalterada.

Una vez que se determinaran las condiciones de operación buscadas, se podría, en un trabajo posterior, ensayar el sistema zeolita-flúor como agente de fluoración y evaluar la posibilidad de emplearlo en esa dirección. Tal es el cometido de un próximo trabajo por realizar en el área de Química de Materiales del Centro de Instrumentos de la UNAM.

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS TEORICOS

En este capítulo se hará una breve revisión de los antecedentes históricos y de las propiedades físicas y químicas del flúor y de la zeolita, necesarias para poder realizar un estudio del ciclo adsorción-desorción de flúor por zeolita. Asimismo, se presentan las diversas aplicaciones de la zeolita en el campo científico e industrial, haciendo énfasis en la propiedad de mayor interés para el desarrollo de este trabajo, es decir, la adsorción.

1.1 PROPIEDADES DEL FLUOR

Los nombres de flúor y fluorita son derivados del latín, "fluere", significan flujo o fundente. El uso de fluorita como fundente fue descrito en 1529. En 1670 se dio a conocer el grabado de vidrios por tratamiento ácido con fluorita. El flúor elemental fue aislado por Moissan en 1886(1), quien aplicó un método originalmente sugerido y probado sin éxito por Davey y Ampere en 1810 - 1812. El triunfo de Moissan fue debido al uso de una disolución de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno completamente anhidro, dando un electrólito de composición aproximada $KF \cdot 12HF$.

El flúor se produjo comercialmente por vez primera aproximadamente 50 años después de su descubrimiento. En el tiempo intermedio, la química del flúor estuvo restringida al desarrollo de varios tipos de celdas electrolíticas a nivel laboratorio. La demanda de fluoruros inorgánicos, especialmente para la industria del aluminio han venido creciendo de manera continua desde aproximadamente 1900, a la vez que, gases de freón como CCl_2F_2 en 1928 fueron específicamente producidos para ingeniería de refrigeración, siendo usados también como propulsores en aplicaciones presurizadas y aerosoles. En 1938 se sintetizó el plástico no adherente politetrafluoroetileno (PTFE) comercialmente conocido como teflón. En

la II Guerra Mundial, la demanda de hexafluoruro de uranio, UF_6 , en los Estados Unidos e Inglaterra, y trifluoruro de cloro, ClF_3 , en Alemania, llevó al desarrollo de celdas comerciales de generación de flúor. La gran fuerza oxidante del flúor y de muchos de sus compuestos con nitrógeno y oxígeno les hace particularmente interesantes como propulsores de cohetes y ahí han sido desarrolladas aplicaciones industriales a gran escala de HF anhidro (2).

Actualmente, el principal uso del flúor es en la producción de UF_6 , compuesto in termedio para la obtención de combustible nuclear como UO_2 enriquecido, utilizado para la producción de energía eléctrica en los reactores nucleares. El amplio uso de UF_6 también ha estimulado el desarrollo de compuestos orgánicos flu rados empleados como materia prima para lubricantes y sellos que son resistentes a su acción corrosiva, y que pueden obtenerse en forma de aceites, grasas o polí meros. Otro importante uso del flúor es en la producción de SF_6 como dieléctrico gaseoso para equipo eléctrico y electrónico. Su fuerza dieléctrica alta, inercia química, estabilidad térmica y fácil manejo, condujo al incremento en su uso como dieléctrico, permitiendo reducciones en tamaño, peso y costo de una gran variedad de equipo eléctrico. El flúor elemental es también usado para producir tetrafluoruro de azufre, SF_4 , por la reacción de azufre y flúor bajo condiciones controladas. El tetrafluoruro de azufre es un agente fluorante selectivo usado como intermediario en la industria farmacéutica y herbicida.

El flúor reacciona con los halógenos para producir varios interhalógenos, compuestos de importancia industrial. El trifluoruro de cloro se usa en el tratamiento de UF_6 por la industria de energía eléctrica nuclear. El trifluoruro de bromo es usado en el corte químico por la industria de pozos de aceites. El pentafluoruro de iodo es usado como un agente fluorante selectivo en la producción de intermediarios fluoroquímicos.

La fluoración de tungsteno y renio produce sus hexafluoruros correspondientes. Estos fluoruros metálicos volátiles son usados en la industria de deposición de vapor químico para producir capas de metal y compuestos en forma de complejos.

El flúor reacciona con amoníaco en presencia de fluoruro ácido de amonio para dar trifluoruro de nitrógeno, NF_3 , fuente de flúor de NF/DF en láseres químicos de alta potencia. El flúor elemental es también usado en estos sistemas de láser, pero el NF_3 es la fuente predominante de flúor debido a su fácil manejo comparado con el flúor.

Recientemente, la industria de moldeado por soplado ha desarrollado la producción de contenedores de poliolefina resistentes a disolventes agresivos(3). En esta aplicación el aire el cual es normalmente usado en el molde de los contenedores es reemplazado por una mezcla de nitrógeno y flúor en baja concentración.

El flúor no se encuentra libre en la naturaleza, excepto por rastros en materiales radioactivos, pero es común encontrarlo en combinación con otros elementos. Su concentración aproximada es de 0.065% en peso de la corteza terrestre (4) y entre los elementos es el treceavo en abundancia.

Los minerales más importantes están listados en la Tabla I. De los cuales, la fuente natural más importante de flúor, para propósitos industriales, es el mineral fluorita, CaF_2 , que contiene alrededor del 49% de flúor en peso.

El fluoruro de calcio (fluorita) reacciona con ácido sulfúrico para dar fluoruro de hidrógeno, el reactivo más común para la producción de compuestos fluorados.

Los depósitos de fluorita se encuentran en muchos continentes, y están disponibles en casi todas las naciones industrializadas, siendo México el primer productor mundial. Actualmente, se ha tenido una disminución del abastecimiento de fluorita de alto grado de pureza, por lo que la fluoropatita ha incrementado su importancia como fuente secundaria de flúor.

Se estima que las reservas actuales de fluorita se agotarán hacia fines de siglo, por lo que se requiere la búsqueda de nuevos depósitos de fluoropatita o piedra fosfática, así como aumentar la efectividad de recuperación en los usos industriales(5). Se anticipa, por esto, que la explotación de piedra fosfática se volverá predominante, ya que estas reservas son suficientes para abastecer bien la demanda mundial hasta avanzado el próximo siglo. Los principales depósitos de fluoropatita se encuentran en los Estados Unidos, la URSS, el norte de Africa, las Islas del Pacífico y Brasil.

La fluoropatita (piedra fosfática), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, contiene cantidades variables de flúor (3-4%) y, se encuentra en muchas formas y presentaciones. Por otra parte, con este mineral, debido a la rápida pirohidrólisis de fluoruros a ácido fluorhídrico y, a la baja solubilidad del fluoruro de calcio y de los fluorofosfatos de calcio, se ha desarrollado un ciclo geoquímico a partir del cual puede obtenerse flúor.

Otro mineral rico en flúor es la criolita, Na_3AlF_6 , que contiene alrededor del 4% en peso de flúor. El depósito comercial mayor está en Groenlandia. La criolita natural no puede ser considerada como un material útil por la industria química del flúor, ya que su abastecimiento está relativamente limitado y porque para costos bajos de flúor hay otras fuentes.

TABLA I

MINERALES QUE CONTIENEN FLUOR

MINERAL	FORMULA	% FLUOR EN PESO
Fluorita	CaF_2	49
Criolita	Na_3AlF_6	45
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3-4
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$	
Sellaíta	MgF_2	61
Villiaumita	NaF	55
Bastnaesita	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$	9
Hidrosilicatos de Flúor	$n \text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2 + m \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ $+ m \text{TiO}_2 + 4\text{Mg}_2\text{TiO}_2$	

La Sellaíta (MgF_2) reacciona lenta e incompletamente con el ácido sulfúrico por lo que el fluoruro de magnesio no es un sustituto competitivo con el fluoruro de calcio en la manufactura de ácido fluorhídrico.

La Villiaumita (NaF) es venenosa si se ingiere, si se inhala o se tiene contacto produce irritación de la piel, ojos y tracto respiratorio. Minerales, tales como topacio y bastnaesita también contienen flúor en cantidades variables.

El agua natural contiene trazas de flúor, en algunos casos las cantidades son ya significativas, por ejemplo, el agua de mar contiene alrededor de 0.3 mg/l. Trazas de flúor se presentan también en plantas y materia animal, principalmente en las partes calcáreas de la anatomía en organismos animales, mientras que en las plantas está concentrado en los extremos, los cuales son ricos en fósforo.

Por otra parte, el flúor se produce por electrólisis de bifluoruro de potasio anhidro, KHF_2 o $KF.HF$, conteniendo concentraciones variables de HF libre. Ya que, el fluoruro de hidrógeno no puede ser usado directamente como electrólito debido a su baja conductividad eléctrica.

Para la generación de flúor, se utilizan celdas electrolíticas, en las cuales los iones fluoruro se oxidan en el ánodo liberando gas flúor y los iones hidrógeno se reducen en el cátodo liberando hidrógeno. Para esto, se usaron diferentes celdas, las cuales fueron clasificadas en tres distintos tipos, dependiendo de su temperatura de operación: celdas de temperatura baja (-80° a $20^\circ C$), celdas de temperatura media (60° a $110^\circ C$) y celdas de temperatura alta (220° a $300^\circ C$). Las celdas de operación a baja y alta temperatura fueron desarrolladas primero, pero cayeron en desuso debido a que presentaron diversos problemas, entre ellos el de corrosión.

Las celdas de temperatura media son las que han prevalecido, ya que ofrecen las siguientes ventajas:

- a) la presión de vapor de HF sobre el electrólito es menor;
- b) la composición del electrólito puede variar en un rango relativamente amplio, sin perjudicar las condiciones de operación de la celda o la eficiencia;
- c) los problemas de corrosión se reducen;
- d) el agua templada puede usarse como líquido refrigerante; y

- e) la formación de una película de alta resistividad sobre la superficie del ánodo se reduce considerablemente si se compara con la celda de temperatura alta.

La primera celda de temperatura media tuvo una composición de electrolito correspondiente a KF_3HF y operaba a $65 - 75^\circ C$ con un cátodo de cobre y un ánodo de níquel. Una celda posterior operó a $75^\circ C$ usando KF_2HF como electrolito y níquel y grafito como materiales del ánodo.

Actualmente, todas las instalaciones de flúor comercial emplean celdas de temperatura media con corriente de operación de 6000 A o más, empleando ánodos de carbón para evitar la corrosión excesiva encontrada en el metal. El electrolito para las celdas se prepara mezclando $KF.HF$ con HF para formar KF_2HF . El material puro básico, fluoruro de hidrógeno anhidro, se almacena y carga en un tanque apropiado, desde el cual se está alimentando continuamente a la celda. El contenido de fluoruro de hidrógeno se mantiene entre 40 y 42% mediante adiciones continuas. Las celdas se operan a $95 - 105^\circ C$ y se enfrían con agua a $75^\circ C$.

1.1.1 PROPIEDADES FISICAS

El flúor es un gas amarillo pálido que condensa a un líquido naranja amarillento a $-188^\circ C$. Este se transforma en un sólido amarillo a $-220^\circ C$ que se vuelve blanco por una transición de fase a $-228^\circ C$. El flúor tiene un olor fuerte el cual es fácilmente detectable en concentraciones tan bajas como 20 ppb. El olor se parece al de otros halógenos y se compara en cuanto a su intensidad al del ozono.

El isótopo natural existente tiene un peso atómico de 18.9984 y forma una molécula diatómica con un peso molecular de 37.9968. Otros isótopos radiactivos con pesos atómicos entre 17 y 22 se preparan artificialmente y tienen vidas medias que oscilan entre 4 seg para ^{22}F y 110 min para ^{18}F (6).

Debido a la extrema dificultad en el manejo del flúor, los valores experimentales obtenidos por distintos autores presentan ligeras diferencias, las propiedades físicas presentadas en la Tabla II muestran los valores generalmente aceptados (7).

TABLA II
PROPIEDADES FISICAS DEL FLUOR

PROPIEDADES	VALOR
Punto de Fusión, °C	- 219.61
Punto de Ebullición, °C	- 188.13
Temperatura de Transición de fase, °C	- 227.60
Temperatura Crítica, °C	- 129.2
Presión Crítica, KPa	5571.0
Calor de Vaporización a -188.44°C y 98.4 KPa, J/mol	6544.0
Calor de Fusión, J/mol	510.0
Calor de Transición, J/mol	727.6
Capacidad Calorífica, J/(mol·K)	
sólido a -223°C	49.338
a -238°C	31.074
a -253°C	12.987
líquido	57.312
gas, Cp	31.46
Densidad del líquido en el punto de ebullición, Kg/m ³	1516.0
Densidad de Sólido, Kg/m ³	1900.0
Índice de Refracción	
del líquido en el punto de ebullición	1.2
del gas a 0°C y 101.3 KPa	1.000214
Tensión Superficial, dina/cm	
líquido a -193.26°C	14.8
a -192.16	14.60
Viscosidad, cp	
líquido a -187.96°C	0.257
a -203.96	0.414
gas a 0°C y 101.3 KPa	0.218
Conductividad Térmica, gas a 0°C y 101.3 KPa, W/(m·K)	24.77 x 10 ⁻⁷
Constante Dieléctrica, E	
a -189.95°C	1.517
a -215.76	1.567
Presión de Vapor, KPa	
a 53.56 K	0.22
a 63.49 K	2.79
a 72.56 K	18.62
a 83.06 K	80.52
a 89.40 K	162.11

1.1.2 PROPIEDADES QUIMICAS

El flúor tiene su lugar en el extremo superior derecho del sistema periódico, y es el primer elemento del grupo VIIA (halógenos). En condiciones de presión y temperatura ambientales, se presenta como un gas amarillo pálido formado por moléculas diatómicas, F_2 , originadas por la combinación de dos átomos.

Los átomos de flúor tienen nueve electrones los cuales ocupan los niveles de energía $1s^2 2s^2 2p^5$. El tipo de enlace que presentan va de iónico a covalente, pero siempre con algún grado de carácter iónico.

Por otra parte, se tiene que los iones fluoruro son muy estables lo cual se refleja en el potencial electrodo estándar, $E^0 = -2.85$ eV, para la transición $2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$.

Además, el flúor es el elemento más oxidante de toda la clasificación periódica, por lo que puede inducir estados de oxidación extraordinariamente altos en los elementos con los que reacciona, p.ej. IF_7 , PtF_6 , PuF_6 , BiF_5 , TbF_4 , CmF_4 y AgF_2 .

El flúor presenta diferencias cuantitativas importantes en sus propiedades, con respecto a los demás elementos de su grupo. La Tabla III muestra las energías de enlace de las moléculas de los cuatro halógenos(8), así como los haluros de hidrógeno, carbón, boro(9) y aluminio(10). La energía de enlace del flúor con otros elementos es mayor que la de otros halógenos, lo que indica que las reacciones de fluoración ocurren más rápidamente con desprendimiento de calor intenso y frecuentemente en condiciones en las que otros halógenos no reaccionan.

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

- a) su alta afinidad electrónica (79.49 Kcal/mol);
- b) su baja energía de disociación (37.9 Kcal/mol);
- c) su alto potencial de ionización (401 Kcal/mol).

Sin embargo, tanto la alta reactividad del flúor como sus propiedades, se atribuyen principalmente a que los átomos de flúor tienen un tamaño muy pequeño (radio iónico = 133 pm, distancia $F - F = 149$ pm (en F_2)). Es decir, cuando el átomo de flúor se combina consigo mismo para dar la molécula diatómica F_2 , las separaciones internucleares son muy pequeñas (debido a que el tamaño del

átomo de flúor es pequeño) por lo que los pares electrónicos no ligantes se repelen.

También, debido al pequeño tamaño del átomo de flúor, la atracción del núcleo hacia los electrones es mayor que en los demás halógenos, por lo que los electrones están bien sujetos y no son ionizados o polarizados fácilmente como en los últimos miembros del grupo.

Por tanto, la energía de ionización es mucho mayor para el flúor que para los otros halógenos, por eso la formación de estados de oxidación positiva es virtualmente imposible de conseguir. En consecuencia, el flúor es exclusivamente univalente negativo y sus compuestos son formados cada uno por ganancia de 1 electrón para dar F^- ($2s^2 2p^6$) o por compartición de 1 electrón en un enlace simple covalente. Debe hacerse notar, sin embargo, que la presencia de pares electrónicos sin compartir permiten que el mismo ion fluoruro y también ciertos fluoruros moleculares actúen como base de Lewis en la cual el número de coordinación del F es mayor de 1.

TABLA III

ENERGIAS DE ENLACE (Kcal/mol) PARA COMPUESTOS DE LOS HALOGENOS

	XX	HX	BX ₃	AlX ₃	CX ₄
F	37.71	135.99	154.16	139.10	108.00
Cl	58.25	103.01	106.12	102.06	78.15
Br	46.13	87.95	87.95	86.04	65.01
I	36.11	70.98	65.01	68.12	57.12

REACCIONES

El elemento más reactivo de toda la clasificación, es el flúor, el cual se combina con la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos a temperatura menor o igual a la ambiente.

El flúor reacciona virtualmente con todos los elementos y algunos de los gases nobles. Se han preparado fluoruros de xenón, radón y kriptón por combinación directa con flúor elemental. Los átomos de flúor, debido a su pequeño tamaño, pueden ser geométricamente arreglados en número relativamente grande alrededor de un átomo dado de otro elemento. Esta propiedad, combinada con su alta afinidad electrónica, resulta en la formación de muchos fluoruros simples y complejos en los cuales los elementos muestran sus valencias altas (AgF_2 , BiF_5 , OsF_8 , K_2NiF_6 , IF_7 , UF_6). Esto también es la causa de que muchos fluoruros inorgánicos tengan propiedades físicas y químicas completamente diferentes de los correspondientes ioduros, bromuros y cloruros. Muchos compuestos fluorados, tal como hexafluoruro de azufre, trifluoruro de nitrógeno y los fluorocarburos, son extremadamente estables; otros, tal como ácido fluorhídrico y los fluoruros de halógenos, son extremadamente reactivos.

A) COMPUESTOS INORGANICOS

El flúor reacciona con la mayoría de los compuestos inorgánicos. Con las sales se producen reacciones de desplazamiento que dan origen a fluoruros metálicos.

Con el agua forma ácido fluorhídrico, oxígeno y difluoruro de oxígeno. El flúor oxida sales cobaltosas a cobálticas y sales de cromo (III) a ácido crómico, H_2CrO_4 .

Metales

A temperatura ambiente el flúor reacciona vigorosamente con los metales formando los fluoruros correspondientes. Algunos metales, entre los que se incluyen aluminio, cobre, hierro y níquel, reaccionan con flúor formando una película compacta de fluoruro en la superficie, con lo cual retardan ataques posteriores.

El aluminio forma tres fluoruros, AlF , AlF_2 y AlF_3 , y una serie de fluoroaluminatos de los cuales la criolita es la más importante. El monofluoruro de aluminio no se conoce en el estado condensado, ya que a bajas temperaturas se descompone en trifluoruro de aluminio y aluminio. El difluoruro de aluminio, se ha detectado en equilibrio entre el aluminio y sus fluoruros a alta temperatura.

El trifluoruro de aluminio es un sólido cristalino blanco en el cual los átomos de aluminio están coordinados a 6 átomos de flúor en un octaedro asimétrico con tres distancias Al-F de 0.17nanómetros(nm) y tres a 0.189nm. La separación F-F es 0.253 nm. Los octaedros AlF_6 están conectados uno a otro por sus vértices, con separación Al-Al de 0.351nm(11). El AlF_3 se forma por tratamiento a 700°C de Al_2O_3 con HF gaseoso.

El estaño reacciona completamente con flúor alrededor de 150°C en una proporción que depende fuertemente del tamaño de partícula. La conversión de titanio a tetrafluoruro de titanio, TiF_4 , es completa alrededor de 200°C. El flúor reacciona con circonio alrededor de 190°C, sin embargo, la formación de la capa de tetrafluoruro de circonio, ZrF_4 , impide la conversión completa, la cual llega a ser de 90% a 420°C(12). El hierro se quema en atmósfera de flúor a 672°C; el cobre macizo a 692°C y la lana de cobre a 121°C. El níquel se quema en flúor a 1147°C, mientras que el aluminio lo hace por arriba de su punto de fusión(13). La susceptibilidad al ataque depende en gran medida del estado físico del metal. El polvo de hierro, tamaño de malla 20, no es atacado por flúor líquido, mientras que el tamaño de malla 100 se enciende y funde violentamente. No hay reacción aparente entre flúor líquido y polvo de níquel tan fino como el de malla 100.

Los fluoruros metálicos no iónicos tienen la propiedad única de su volatilidad. Algunos compuestos volátiles, tales como hexafluoruro de tungsteno, WF_6 , y hexafluoruro de molibdeno, MoF_6 , se obtienen mediante la reacción del metal con flúor elemental.

No Metales

El silicio reacciona fácilmente con el flúor formando SiF_4 , reactivo volátil incoloro, cuyo descenso en el punto de fusión es enorme comparándolo con el Al que pertenece al mismo periodo de la tabla periódica (p.f. $AlF_3 = 1291^\circ C$ (sublima), p.f. $SiF_4 = -90^\circ C$)(14). El boro se quema en flúor formando trifluoruro de boro, BF_3 . El antimonio, arsénico y fósforo forman tri- o pentafluoruros; selenio y telurio forman hexafluoruros. La reacción de flúor y azufre produce el singularmente estable hexafluoruro de azufre, SF_6 , a la vez que una mezcla de fluoruros inferiores tales como difluoruro de diazufre, S_2F_2 , decafluoruro de diazufre, S_2F_{10} , y tetrafluoruro de azufre, SF_4 , se producen también si hay deficiencia de flúor.

Halógenos

El flúor reacciona con otros halógenos formando interhalógenos, tales como ClF, ClF₃, ClF₅, BrF₃, BrF₅, IF₅ y IF₇.

Oxígeno

El oxígeno no reacciona directamente con flúor bajo condiciones ordinarias. aunque, se conocen cuatro fluoruros de oxígeno(15): difluoruro de oxígeno, OF₂, difluoruro de dióxígeno, O₂F₂, difluoruro de trióxígeno, O₃F₂, y difluoruro de tetraoxígeno, O₄F₂. Estos fluoruros se producen con la ayuda de una descarga eléctrica a temperaturas criogénicas controlando la relación flúor-oxígeno.

Hidrógeno

La reacción entre el flúor y el hidrógeno es de autoencendido y extremadamente energética. Esta ocurre espontáneamente a temperatura ambiente.

Gases Nobles y Nitrógeno

Con helio o nitrógeno, el flúor no reacciona en forma espontánea; el último es comúnmente usado como diluyente para flúor en reacciones fase vapor. Sin embargo, se puede producir trifluoruro de nitrógeno, NF₃, por métodos radioquímicos(16), descarga de arco (17), o síntesis de plasma(18).

El flúor reacciona con xenón a temperatura ambiente con radiación ultravioleta para producir un difluoruro, XeF₂(19). El tetrafluoruro, XeF₄, se obtiene por la reacción de 5 volúmenes de flúor y un volumen de xenón, calentando a 400°C (20), o por el paso de una chispa eléctrica. El flúor y xenón a 300°C bajo una presión de 60 - 67 atmósferas producen el hexafluoruro, XeF₆(21). El flúor reacciona con radón produciendo el fluoruro a 400°C. La reacción entre 1 volumen de kriptón y 2 volúmenes de flúor en un recipiente de descarga eléctrica a temperatura de aire líquido y, aproximadamente 10 mm de presión, producen difluoruro de kriptón(22).

Amoniaco

El amoniaco reacciona con exceso de flúor en fase vapor produciendo N₂, NF₃, N₂F₂, HF y NH₄F. Esta reacción es difícil de controlar en fase vapor, debido al intenso calor de reacción y en algunos casos sólo se producen N₂ y HF. El trifluoruro de nitrógeno se obtuvo con un 6% de rendimiento en una reacción fase gas sobre cobre(23).

B) COMPUESTOS ORGANICOS

Generalmente, la reacción de flúor con compuestos orgánicos va acompañada por ignición o explosión violenta. Puesto que el calor desprendido en estas reacciones es siempre alto, su eliminación es el problema principal en la fluoración directa. Las velocidades de reacción pueden moderarse por el uso de grandes cantidades de gas inerte diluyente, tal como nitrógeno, o por la presencia de relleno metálico finamente dividido. El último se usa en la también llamada fluoración "catalítica" de vapores orgánicos; este proceso, originalmente desarrollado en los Estados Unidos por Bigelow(24) y colaboradores, se produce sobre un reactor empacado con metal. Este puede ser tela metálica de cobre, un tamizado metálico, alambre, rebabas, cordón, o tiras, y controla la reacción por reducción del calentamiento local.

Hidrocarburos

Los hidrocarburos saturados, bajo condiciones controladas reaccionan con flúor elemental para dar perfluorocarburos, esta reacción va usualmente acompañada por alguna fragmentación y polimerización. De aquí, el metano produce tetrafluoruro de carbono, CF_4 ; difluorometano, CH_2F_2 ; fluorofórmo, CHF_3 ; fluoruro de metilo, CH_3F ; perfluoroetano, C_2F_6 ; y perfluoropropano, C_3F_8 (25). El etano produce altos rendimientos de perfluoroetano, bajo condiciones controladas con pequeños desdoblamientos de polimerización(26).

Por otra parte, los principales productos resultantes de la fluoración completa de metanol son fluoruro de carbonilo, COF_2 , y trifluorometil hipofluorito, CF_3OF (27). La fluoración directa de acetona produce tetrafluoruro de carbono, CF_4 ; fluoruro de carbonilo, COF_2 ; trifluoro-acetil de flúor, CF_3COF ; perfluoroacetona, CF_3COCF_3 ; monofluoroacetona, CH_2FCOCH_3 ; y fluoruro de oxalilo, $(COF)_2$ (28).

Generalmente, la reacción de flúor con compuestos aromáticos puede dar productos de degradación, polímeros, compuestos insaturados inestables o derivados de ciclohexano altamente fluorados. Cabe señalar que no se obtienen compuestos aromáticos.

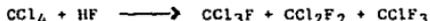
En la adición de flúor a dobles enlaces, la situación energética es menos severa que en la adición a enlaces simples, p.ej. la adición de flúor a enlaces simples C-C es 351.5 - 368.2 KJ/mol (84 - 88 Kcal/mol) y para dobles enlaces C-C es sólo 251.4 - 292.9 KJ/mol (60 - 70 Kcal/mol) (29). Esta energía no es suficiente para afectar la estructura del carbón, lo cual se ha establecido experimentalmente. En la adición de flúor a hidrocarburos insaturados, se da una fragmentación menor que en la adición a los hidrocarburos saturados y, consecuentemente, se obtiene un alto rendimiento en la mayoría de los procesos de fluoración con-

vencionales usando como reactivo inicial un hidrocarburo insaturado.

Hidrocarburos Clorados

Aunque, los clorofluorocarbonos no son tan estables como los fluorocarbonos, sí son compuestos extraordinariamente estables. El diclorodifluorometano, CCl_2F_2 , es estable a 500°C en cuarzo; CCl_3F y CHClF_2 inician su descomposición a 450°C y 290°C , respectivamente(30). La mayoría de los clorofluorocarbonos son hidrolíticamente estables. Los clorofluorometanos y etanos se desproporcionan en presencia de cloruro de aluminio. Por ejemplo, CCl_3F y CCl_2F_2 dan CClF_3 y CCl_4 ; CHClF_2 se desproporciona a CHF_3 y CHCl_3 .

El método comercial más importante para manufactura de clorofluorocarbonos es el sucesivo reemplazamiento de cloro por flúor usando fluoruro de hidrógeno(31).



El grado de intercambio de cloro puede ser controlado por la variación de concentración de ácido fluorhídrico, el tiempo de contacto o la temperatura de reacción.

Carbón y Grafito

El flúor reacciona con formas amorfas de carbón tales como lana de carbón, iniciándose la reacción en condiciones ambientales pero continuando a temperaturas elevadas, para formar tetrafluoruro de carbono con pequeñas cantidades de fluorocarburos, tales como C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} . Este es la base para un método simple y económico de destrucción de desechos de flúor(32). El grafito requiere calentamiento a color rojo para iniciar la reacción bajo condiciones controladas para producir un monofluoruro de poliacarbón, $(\text{CF}_x)_n$, donde $x = 0.1 - 1.3$. Los monofluoruros carbonados pueden ser utilizados como un lubricante sólido superior (33) y un material catódico en baterías de alta energía(34).

Polímeros

La dilución de flúor con un gas inerte, tal como nitrógeno o helio, reduce significativamente su reactividad, así que, incluso las reacciones con polímeros hidrocarbonados a elevadas temperaturas pueden ser controladas.

1.1.3 OPERACIONES CON EL FLUOR

El flúor, como ya se ha indicado, es el elemento más reactivo conocido, es, por tanto, un material peligroso, pero que puede ser manejado con seguridad tomando las precauciones apropiadas.

El gas flúor de color amarillo pálido es extremadamente corrosivo e irritante de los tejidos de la piel. La inhalación a concentraciones medias o bajas irrita el tracto respiratorio, a altas concentraciones se origina una seria congestión pulmonar.

Stockinger dio a conocer que el flúor es más tóxico que el ácido fluorhídrico(35). Los niveles de "tolerancia" de exposición crónica son 1 y 7 ppm respectivamente. Aunque los efectos de F_2 y HF son ligeramente diferentes, los efectos tóxicos más agudos son los mismos.

La inhalación de altas concentraciones de flúor podría causar asfixia, y subsecuentemente podría resultar en seria congestión pulmonar. La persona vencida por flúor debe llevarse a un área no contaminada e inmediatamente se debe recibir atención médica, siendo la administración de oxígeno el primer auxilio, que deberá darse por personal entrenado solamente. La inhalación de oxígeno puede ser continua y tanto como sea necesario para mantener el color normal del cutis y membranas mucosas.

En contraste con las quemaduras tipo térmico que se producen por contacto con concentraciones altas de flúor sobre la piel, las concentraciones bajas de flúor producen un quemado tipo químico parecido a aquéllas producidas por ácido fluorhídrico(36). Cuando se ha tenido contacto con flúor la persona debe someterse inmediatamente a un baño con chorro de agua, retirándole las ropas tan rápidamente como sea posible. Es esencial que el área expuesta de la piel sea lavada con cantidades copiosas de agua por un período suficiente para eliminar todo el flúor de la piel. Las áreas expuestas de la piel podrán entonces ser limpiadas con solución acuosa de amoníaco 2 - 3%, seguido por enjuagues de agua fresca. A continuación se le aplicará por un mínimo de 30 minutos una solución saturada helada de sulfato de magnesio o alcohol helado al 70%.

Si los ojos han estado en contacto con flúor, deberán ser irrigados inmediata y copiosamente con agua limpia por un mínimo de 15 minutos. Instilar una o dos gotas de solución de pentocaina al 0.5% o un anestésico tópico acuoso igualmente efectivo, seguido por una segunda irrigación por 15 minutos.

El flúor no causa toxicidad crónica. El efecto crónico de asimilación de flúor y fluoruros, está limitado a la fluorosis. Esta enfermedad es causada por un

incremento de contenido de flúor en el hueso y se ha observado principalmente en animales. La fluorosis en el hombre ocurre sólo después de la exposición a grandes cantidades de fluoruros por un periodo de muchos años (absorción diaria de 20 - 80 mg. o más, de fluoruros en el cuerpo por 10 - 20 años)(37). La fluorosis clínicamente puede ser determinada por rayos X. Este síndrome clínico representa un cambio en la estructura del hueso pero casi nunca llega a quedar imposibilitado.

La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) ha establecido un valor límite, de 1 ppm o 2 mg de flúor por m³ de aire, para ambientes de trabajo.

MANEJO DEL FLUOR

El flúor no es más difícil de manejar que otro reactivo o químico tóxico. El flúor gaseoso puede ser manejado sin peligro con una variedad de materiales y aleaciones tales como níquel, monel, aluminio, magnesio, cobre, latón, acero inoxidable y acero al carbón. Monel y níquel son útiles hasta 550°C, aluminio hasta 450°C, magnesio alrededor de 400°C, acero al carbón y acero inoxidable abajo de 200°C. El material recomendado para equipos está dado en la Tabla IV(38).

Polímeros altamente fluorados, tal como el tetrafluoroetileno, son resistentes a el gas bajo condiciones estáticas nominalmente.

Todo el equipo, líneas y futuras partes para servicio de flúor, tiene que estar exento de humedad, y perfectamente limpio de toda materia extraña antes de usarse. La hermeticidad del sistema será comprobada por lo menos a la presión de trabajo con burbujas de jabón y aire seco, o nitrógeno a presión; si la presión en las condiciones de trabajo es menor a la atmosférica, debe comprobarse la hermeticidad del sistema en vacío. Después de la limpieza con un solvente desengrasante no acuoso, tal como cloruro de metileno, debe procederse a un purgado con una corriente de nitrógeno seco y hacer vacío para asegurarse de que se eliminen los posibles volátiles presentes. Toda materia ajena no eliminada puede reaccionar con el flúor e iniciar un fuego. Después de limpiado el sistema será llenado con nitrógeno seco.

La resistencia a la corrosión de todos los materiales usados con flúor depende de la pasivación del sistema. Esta es una operación para eliminar las últimas trazas de materias extrañas, y para formar una película de fluoruro pasiva sobre la superficie del material. Para llevarlo a cabo el nitrógeno seco del sistema es lentamente reemplazado con flúor gaseoso en pequeños incrementos hasta alcanzar la concentración y presión aproximada a las condiciones de trabajo.

El gas flúor se envasa y transporta en cilindros de acero, conforme a las especificaciones ICC 3AA-1000, bajo una presión de 2.86 MPa(415 Psi). Todos los cilindros van equipados con válvulas especiales para flúor, las salidas de las cuales tienen una rosca izquierda, conforme a la especificación 670 de la CGA (Asociación de Gas Comprimido). Las regulaciones actuales, estipuladas por la DOT, permiten que los cilindros se transporten sin dispositivo de alivio de seguridad y deben estar equipados con cápsula de protección de válvula. La cantidad de flúor está limitada a 2.7 Kg y la presión no debe exceder de 2.86 MPa (415 Psi) a 21°C.

TABLA IV
MATERIAL RECOMENDADO PARA EQUIPO

COMPONENTE	MATERIAL
Líneas, Instalaciones y Rebordes.	Níquel Monel Cobre Latón Acero Inoxidable, serie 300 Aluminio 2017, 2024, 5052, 6061, 7075 Acero Suavizado (presión baja)
Tanques de Almacenamiento	Acero Inoxidable, serie 300 Aluminio 6061 Acero Suavizado (presión baja)
Cuerpo válvula	Acero Inoxidable, serie 300 Bronce Latón
Ajustes válvula	Cobre Aluminio 1100 Acero Inoxidable, serie 300 Latón
Tapón válvula	Acero Inoxidable, serie 300 Monel
Embalaje válvula	Polímero tetrafluoroetileno (presión baja)
Fuelle válvula	Acero Inoxidable, serie 300 Monel Bronce
Juntas Planas(Gasket)	Aluminio 1100 Cobre Polímero Tetrafluoroetileno (baja presión) Plomo Caucho rojo (< 5 psig) Neopreno (< 5 psig)

1.2 PROPIEDADES DE LAS ZEOLITAS

La palabra zeolita proviene de dos palabras griegas que significan hervor y piedra. Las zeolitas fueron reconocidas por primera vez como un nuevo tipo de mineral en 1756.

Hasta hace aproximadamente 25 años, las zeolitas minerales eran consideradas como formaciones típicas de las cavidades de rocas basálticas y volcánicas. Durante los últimos años, sin embargo, el amplio uso de la difracción de rayos X para el examen de muchas rocas sedimentarias de grano fino condujo a la identificación de varias zeolitas minerales, que se forman por la alteración natural de ceniza volcánica en ambiente alcalino.

En general, una gran parte de las zeolitas minerales se obtienen por minería. El mineral es procesado por trituración, secado, pulverizado y cribado(39). Las zeolitas minerales están distribuidas sobre la mayor parte de la superficie terrestre, incluyendo el fondo del mar(40).

De 40 zeolitas minerales conocidas, la cabazita, la erionita, la mordenita y la clinoptilolita se tienen en cantidades y pureza razonablemente altas y están disponibles como productos comerciales(41).

Por otra parte, los estudios de las propiedades de adsorción de gases en cristales de zeolita natural deshidratada, hace más de 60 años, condujeron al descubrimiento de su comportamiento como tamiz molecular. Por su calidad de sólidos microporosos, con tamaños de poro uniforme con un rango de 0.3 a 0.8 nm, pueden adsorber o rechazar selectivamente las moléculas basándose en su tamaño. Este efecto, con aplicación comercial obvia, ha llevado al desarrollo de nuevas zeolitas sintéticas que han permitido realizar procesos de adsorción más específicos. De estas nuevas zeolitas, han sido dados a conocer más de 150 tipos, de los cuales muchos tipos importantes no tienen duplicado mineral natural. A la inversa, no son aún conocidos duplicados sintéticos de muchas zeolitas minerales.

Cabe señalar que, las zeolitas se forman bajo condiciones hidrotérmicas, definidas aquí en un sentido amplio al incluir la cristalización de la zeolita de sistemas acuosos conteniendo varios tipos de reactivos. La mayoría de las zeolitas sintéticas se obtienen bajo condiciones de no equilibrio, y tienen que ser consideradas, por tanto, como fases metaestables en un sentido termodinámico.

Generalmente, en su síntesis se parte de materiales asombrosamente reactivos, tales como geles coprecipitados o sólidos amorfos; introduciendo un pH relativamente alto en la forma de un hidróxido de metal alcalino u otra base fuerte. Se

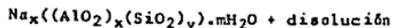
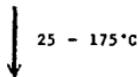
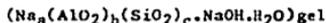
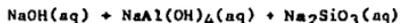
trabaja en condiciones hidrotérmicas a baja temperatura, con presión autógena baja y un alto grado de supersaturación del primer componente del gel, lo que da lugar a la nucleación de un gran número de cristales(42). Entendiéndose, por gel, un aluminosilicato metálico hidratado, el cual es preparado con solución acuosa de reactivos sólidos, soles coloidales, o aluminosilicatos reactivos, tal como la estructura residual de metacaolin.

Los geles son cristalizados en un sistema hidrotérmico cerrado, cuyas condiciones generales de operación son: (a) temperaturas variables, generalmente desde la ambiente hasta aproximadamente 175°C, y en algunos casos, se usan temperaturas altas a 300°C. (b) La presión de reacción es generalmente la presión autógena, equivalente aproximadamente a la presión de vapor saturado de agua a la temperatura designada. (c) El tiempo requerido para la cristalización varía de unas pocas horas a varios días.

Cuando se preparan los geles de aluminosilicatos, difieren grandemente en apariencia, ya que varían desde un sólido rígido con apariencia translúcida hasta precipitados gelatinosos opacos o mezclas heterogéneas de un sólido amorfo disperso en una solución acuosa. Además, los metales alcalinos forman hidróxidos solubles, aluminatos y silicatos.

Los geles típicos son preparados con disoluciones acuosas de reactivos, tales como ortoaluminato de sodio, sosa y silicato de sodio; otros reactivos incluyen alúmina trihidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), sílica coloidal y ácido silícico.

Un ejemplo de la preparación de un gel típico y su cristalización se representa esquemáticamente de la siguiente manera:



La facilidad con la cual cristalizan las zeolitas se atribuye a la alta reactividad del gel, la concentración del hidróxido alcalino, y la alta actividad superficial debida al pequeño tamaño de partícula de las fases sólidas concernientes. El gel es probablemente producido por la copolimerización del silicato individual y de especies aluminato por un mecanismo condensación-polimerización. La composición del gel y la apariencia de la estructura son controladas por el tamaño y la estructura de las especies polimerizantes.

Las zeolitas sintéticas obtenidas presentan aperturas de poro que pueden ser ajustadas según las necesidades que se tengan. Este ajuste se puede hacer por intercambio iónico. Por ejemplo, el reemplazamiento de iones sodio en la zeolita tipo 4A con iones calcio produce la tipo 5A, dándose un cambio en tamaño de apertura de 3.5 Å para la tipo 4A a 4.2 Å para la tipo 5A.

Esta apertura de poro llamada "malla" de una zeolita tamiz difiere también en la llamada zeolita tipo 13X ($(\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}) \cdot 276\text{H}_2\text{O}$) con un diámetro de poro de 10 Å y la zeolita Y ($(\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$) con un diámetro de poro de aproximadamente 7.4 Å.

Por otra parte, las aplicaciones de las zeolitas en la producción de alimentos, medicamentos, cosméticos y detergentes, ha exigido la realización de estudios extensos toxicológicos y ambientales(44). En particular, por estudios de intubación oral se sabe que las ratas sobreviven con una sola dosis equivalente a 32g/kg de peso del cuerpo (polvo de tipo 4A, 5A, 13X y Y). Una alimentación de 5.0 g/kg de peso del cuerpo por siete días no produce un efecto dañino(45). En estudios de toxicidad usando algas, macroinvertebrados y peces, la zeolita A no mostró evidencia de toxicidad aguda en cuatro especies de peces de agua dulce. No se encontró mortalidad para cada pez de agua fría o tibia expuesto a suspensiones de 680 mg/l.

1.2.1 DESCRIPCIÓN Y ESTRUCTURA

Las zeolitas tamiz molecular son aluminosilicatos hidratados cristalinos de metales de los grupos IA y IIA, como sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario. Estructuralmente, las zeolitas son "armazones" de aluminosilicatos, los cuales están basados en una red tridimensional infinitamente extendida de tetraedros AlO_4 y SiO_4 unidos unos a otros por compartición total de los oxígenos.

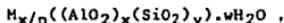
Las zeolitas, se pueden representar por la fórmula empírica;



donde y es igual o mayor a 2, aunque el tetraedro AlO_4 esté unido sólo al tetraedro SiO_4 , n es la valencia del catión, y w representa el contenido de agua en los huecos de la zeolita. Esta estructura contiene canales o huecos interconectados que son ocupados por los cationes y moléculas de agua. Los cationes son móviles, y pueden usualmente ser intercambiados en varios grados por otros cationes.

La unidad estructural fundamental es un tetraedro consistente de un catión pequeño, Si^{4+} , en coordinación tetraédrica con cuatro oxígenos (Fig. I). El ion Al^{3+} está comúnmente coordinado, tanto tetraédricamente como octaédricamente, con los oxígenos de los silicatos.

La fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda unitaria del cristal, la unidad estructural más pequeña, representada por:



donde n es la valencia del catión M , y w es el número de moléculas de agua por celda unitaria. La suma $(x+y)$ define el número total de tetraedros por celda unitaria, teniendo usualmente la relación y/x valores de 1-5. La porción $((AlO_2)_x(SiO_2)_y)$ representa la composición del armazón.

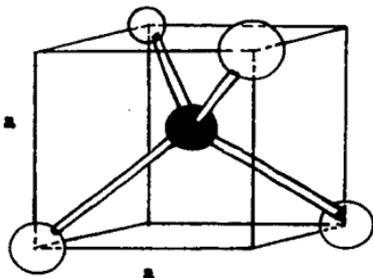


FIGURA I - El tetraedro de oxígeno coordinado con silicio.
 $O-O = a(2)^{1/2} = 2.62 \text{ \AA}$. $Si-O = a(3/2)^{1/2} = 1.61 \text{ \AA}$.

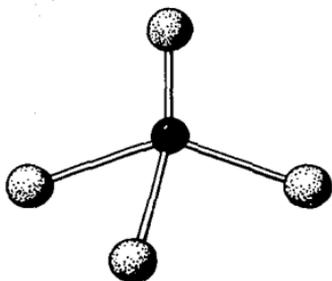
Pueden utilizarse cuatro clases de modelos para ilustrar las estructuras cristalinas de los aluminosilicatos(46). Estos son:

1. Modelos Sólidos. Algunos sólidos regulares, tales como el tetraedro y el octaedro, son usados para representar agrupaciones MO_4 y MO_6 (Fig. IIb). Otros sólidos incluyen el cubo, el prisma hexagonal, octaedro truncado y cuboctaedro (Fig. IIIb).
2. Modelos de Armazón. El tetraedro MO_4 puede ser representado por cuatro líneas correspondientes a los enlaces M-O; los puntos donde ellas se unen representan las posiciones de los átomos de oxígeno (Fig. IIc). Una modificación de este modelo fue propuesto por Meier(47), y la usó para ilustrar la estructura del armazón de aluminosilicatos y zeolitas.
3. Modelo Espacio Relleno. Estos modelos son dibujados o construidos para representar los átomos de oxígeno en la estructura. Esta aproximación da una vista más realista de la estructura verdadera, pero los modelos son mucho más difíciles de construir. La Fig. IId ilustra un modelo de espacio relleno de átomos de oxígeno en un tetraedro.
4. Modelo Esfera-Barra. Este modelo representa un arreglo espacial de átomos en cristales (Fig. IIa).

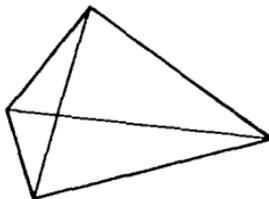
Los conceptos actuales de estructuras de zeolitas fueron dados por Pauling en 1930 (48). Además, las técnicas modernas, tal como cristalografía de rayos X, han provisto una detallada descripción de muchas estructuras.

De las muchas zeolitas sintéticas y minerales se conocen 34 tipos de estructuras, de las cuales 10 son sintéticas. Existen 3 aspectos estructurales fundamentales: el arreglo básico de las unidades estructurales individuales en el espacio, el cual define la topología estructural; la localización del balanceo de carga de los cationes del metal; y el material de relleno del canalizado, el cual es agua. Después de eliminar el agua, el espacio vacío puede ser usado para la adsorción de gases, líquidos, sales, elementos y muchas otras sustancias.

Aunque hay 40 especies de zeolitas minerales y alrededor de 150 tipos de zeolitas sintéticas, sólo pueden ser usadas, en forma práctica, aquellas que mantienen su estructura cristalina intacta después de la deshidratación. Muchas de las zeolitas después de la deshidratación presentan canales muy pequeños, los cuales son difícilmente penetrables y pueden llegar a bloquear la difusión. En otros casos, la deshidratación irreversible altera la estructura del armazón y las posiciones de los cationes del metal, de manera que los colapsos parciales en la estructura y la deshidratación no son completamente reversibles.

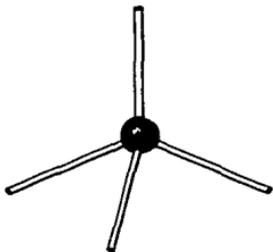


(a)

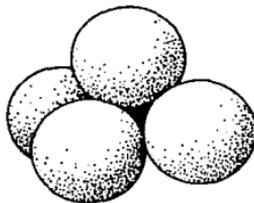


(b)

FIGURA 11 - Los métodos de representación de la coordinación tetraédrica de loses anígeno con aluminio y silicio. (a) Modelo Esfera- Barra; (b) Modelo Sólido; (c) Modelo de Armazón; (d) Modelo Espacio Relleno.



(c)



(d)

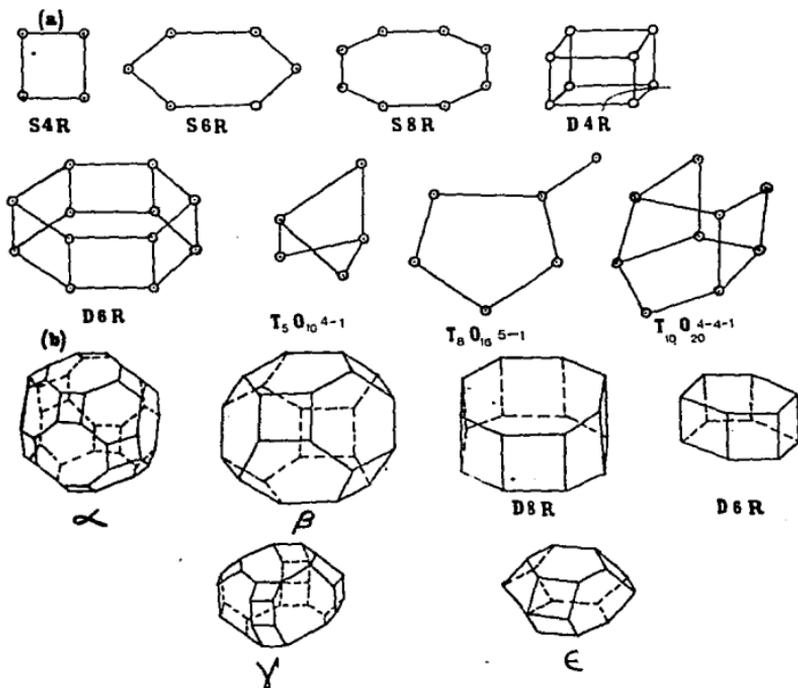


FIGURA III - (a) Unidades de Construcción Secundaria (SBU) en estructuras de zeolita de acuerdo a Meier. Sólo se muestran las posiciones de silicios y aluminios tetraédricos. (b) Algunos poliedros en armazones de zeolita: α o cuboctaedro truncado; β u octaedro truncado; D8R anillos dobles de 8; D6R o anillos dobles de 6; γ o 18-edron; y ϵ o el 11-edron.

Zeolitas Minerales

El primer análisis de la estructura del cristal de una zeolita, analcima, fue realizado por Taylor en 1930 (49). En el mismo año, Pauling propuso estructuras para el armazón de la natrolita, así como para el armazón relacionado a las estructuras de la sodalita, escapolita y cancrinita (50). Posteriormente, los resultados de investigaciones adicionales de las estructuras de zeolitas fibrosas fueron dados a conocer en 1933 (51). En este mismo año, la primera investigación de la estructura de la cabazita (52) fue mostrada como incorrecta por Dent y Smith (53). Desde 1933 hasta la publicación de la estructura de la nueva zeolita sintética A en 1956, publicada por Reed y Breck de Union Carbide Corporation, no fueron presentadas estructuras de zeolitas esencialmente nuevas(54).

Por muchos años, los minerales fueron caracterizados e identificados en base a su composición química, propiedades ópticas, ciertas propiedades fisicoquímicas y morfología. Posteriormente, se incluyeron otros métodos como la difracción de rayos X, la cual permite conocer la estructura del cristal y es capaz de identificar materiales de grano fino. La mineralogista, E. S. Dana, empleó una clasificación de minerales y zeolitas la cual se basó en estos factores (55). Por ejemplo, las zeolitas minerales fueron clasificadas como especies altamente ácidas por su alto contenido en silicio, seguidas por metasilicatos y ortosilicatos

Winchell, en su disertación sobre "¿Qué es un mineral?", definió una especie mineral como una fase cristalina de naturaleza inorgánica (56). Además, hace ver que un mineral no puede ser definido en términos de una fórmula simple porque las fórmulas asignadas a la mayoría de los minerales dan una composición aproximada, así como el que los minerales no pueden ser definidos en términos de composición solamente.

Desde la llegada de la cristalografía por rayos X, muchos nombres iniciales de zeolitas han sido abandonados y se pudo demostrar que gran parte de la confusión que existía en la nomenclatura de zeolitas minerales se debía a que se desconocían claramente su composición química, estructura y propiedades físicas relacionadas. Actualmente, se conoce la estructura del armazón básico de 30 zeolitas minerales.

Las zeolitas minerales, tal como analcima, cabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita, laumontita y filipsita, todavía no han encontrado aplicación extensiva como materiales comerciales por carecer de un comportamiento de tamiz molecular constante, aunque su estudio resulta de interés por su abundancia en sedimentos. Esto se debe, en parte, a las diferencias estructurales causadas por la presencia de diferentes cationes metálicos. Ya que, aunque bien cristalizadas, las zeolitas minerales varían considerablemente en su composición quí-

mica. Diversos investigadores han realizado estudios sobre la composición de un mismo mineral y los resultados obtenidos han sido diferentes y hasta contrarios.

Diversas zeolitas sintéticas que están estructural y topológicamente relacionadas con las zeolitas minerales faujasita y mordenita, son manufacturadas para uso industrial. Esto se debe a que las zeolitas sintéticas son mejores para investigación y aplicación industrial, debido a que poseen mayor uniformidad en composición y pureza. Esto es particularmente importante en las aplicaciones donde se requiere un alto grado de reproducibilidad, como en los procesos de separación industrial y donde las impurezas menores, como el hierro, comúnmente encontrado en minerales, pueden dar lugar a cambios significativos en aplicaciones tales como catálisis heterogénea.

Zeolitas Sintéticas

La caracterización e identificación de aluminosilicatos complejos sintéticos, tales como las zeolitas, se entorpece por la ausencia de un sistema definido de nomenclatura química. Se podría usar un sistema similar al de la IUPAC para nombrar compuestos complejos, el cual podría basarse en la composición de la celda unitaria. Sin embargo, un sistema de este tipo es difícil de manejar y requiere un conocimiento detallado de la celda unitaria, del que no siempre se dispone.

Se han empleado varios sistemas para nombrar las zeolitas sintéticas y otros aluminosilicatos sintéticos por diferentes investigadores. Estos sistemas incluyen:

- a) asignación a la especie sintética del nombre del mineral relativo, si existe uno, basado en la similitud de la estructura del cristal que puede evidenciarse por la similitud del patrón de difracción de rayos X;
- b) asignación a las especies sintéticas de zeolita de un código o designación mediante una letra.

La designación de una zeolita sintética por un código arbitrario no es menos subjetiva que los métodos históricos para nombrar los minerales. Las propiedades características, que serían la base para la designación de una zeolita sintética como una especie separada, deben ser determinadas con cuidado. Es improbable que cualquier sistema propuesto para nomenclatura de las zeolitas llegue a encontrar una completa aceptación por parte de todos los involucrados.

La caracterización de un mineral previamente desconocido o material sintético, tal como una zeolita, requiere de información estructural, composicional y fisicoquímica que incluya; (a) estructura básica del cristal comprobada por cris-

talografía por rayos X, (b) composición química, y (c) propiedades físicas y químicas características de zeolitas.

Las propiedades físicas y químicas usadas en la caracterización de un mineral incluyen estabilidad, comportamiento en deshidratación, comportamiento de intercambio iónico y comportamiento de adsorción de gases y vapores. Estas propiedades, reflejan diferencias estructurales importantes que pueden no ser adecuadamente indicadas por otros medios.

Una vez que un mineral nuevo está debidamente caracterizado como una zeolita por sus propiedades, éste puede, por último, ser identificado por medio de sus datos de difracción de rayos X y composición química.

1.2.1.1 CLASIFICACION DE ESTRUCTURAS

Las primeras interpretaciones de las propiedades físicas y químicas de zeolitas estuvieron basadas en información estructural fragmentaria. Como resultado de las investigaciones realizadas durante los últimos años, hay información sobre la estructura cristalina de aproximadamente 35 zeolitas diferentes; ésta es detallada unas veces y otras es superficial. Casi 150 tipos de estructuras cristalinas de zeolitas sintéticas han sido presentados. Muchas propiedades importantes tienen ahora una interpretación estructural, como son:

- a) El alto grado de hidratación y el comportamiento del agua "zeolítica".
- b) La baja densidad y gran volumen de huecos cuando se deshidrata.
- c) La estabilidad de la estructura del cristal cuando se deshidrata al 50% ó totalmente.
- d) Las propiedades de intercambio iónico.
- e) La uniformidad de los canales de tamizado molecular en los cristales deshidratados.
- f) La conductividad eléctrica.
- g) La adsorción de gases y vapores.
- h) Sus propiedades catalíticas.

Varias clasificaciones estructurales de zeolitas han sido propuestas por Smith (57), Fisher y Meier (58) y Breck (59) (las primeras clasificaciones estaban basadas en propiedades morfológicas). La clasificación que se usa generalmente, se deriva de la topología del armazón de las zeolitas cuya estructura es conocida, es decir, en grupos de acuerdo a las características comunes de la estructura del armazón aluminosilicático.

La clasificación consta de siete grupos; dentro de cada grupo, las zeolitas tienen una subunidad común de estructura $(Al, Si)O_4$. En la clasificación no se toma en cuenta la distribución Si-Al. Por ejemplo, las dos subunidades simples, son los anillos de cuatro tetraedros (anillos de 4) y seis tetraedros (anillos de 6), éstas son también muy comunes en muchos otros armazones de aluminosilicatos. Estas subunidades, han sido llamadas unidades de construcción secundaria (SBU) por Meier (60) (las unidades primarias son de acuerdo al tetraedro SiO_4 y AlO_4). En algunos casos, el armazón de la estructura puede ser considerado en términos de unidades poliédricas, tal como un octaedro truncado.

Algunas de las SBU propuestas por Meier se presentan en la Fig IIIa; tales subunidades están asociadas con configuraciones características de tetraedro. Algunos de los poliedros, los cuales están incluidos en estructuras de zeolitas, se muestran en la Fig. IIIb. Estas son unidades en jaula designada por las letras griegas: α , β , γ , etc. La jaula α se refiere a la unidad más grande - cuboctaedro truncado.

Los siete grupos que componen esta clasificación tienen sus respectivas SBU y éstas son las siguientes:

GRUPO	UNIDAD DE CONSTRUCCION SECUNDARIA (SBU),
1	Anillos sencillos de 4, S4R
2	Anillos sencillos de 6, S6R
3	Anillos dobles de 4, D4R
4	Anillos dobles de 6, D6R
5	Complejo 4-1, unidad T_5O_{10}
6	Complejo 5-1, unidad T_8O_{16}
7	Complejo 4-4-1, unidad $T_{10}O_{20}$

Algunas de las zeolitas sintéticas están estructuralmente relacionadas con minerales, por lo que se incluyen en esta clasificación. La clasificación esta dada en la tabla V.

En muchas ocasiones, los tamaños de apertura determinados en las zeolitas hidratadas no son consistentes con las propiedades tamiz molecular de los cristales deshidratados; esto se debe a la distorsión del armazón por efecto de la deshidratación y a la presencia de cationes en los canales. Existen datos precisos sobre las posiciones de los cationes y de las moléculas de agua para algunas de las zeolitas hidratadas. Se conocen también las posiciones de cationes en algunas zeolitas deshidratadas, ya que durante la deshidratación algunos de los cationes cambian de posición en la estructura.

1.2.1.2 ESTRUCTURA DE ZEOLITA A

Armazón

El armazón del aluminosilicato de la zeolita A puede ser descrito en términos de dos tipos de poliedros. Uno es el octaedro truncado de 24 tetraedros o jaula β , igual al descrito previamente para los minerales tipo sodalita (Fig.IV); el otro es un arreglo cúbico simple de ocho tetraedros, el D4R (Fig.V). El armazón de aluminosilicato de zeolita A se genera colocando las unidades cúbicas D4R ($Al_4Si_4O_{16}$) en el centro de los vértices de un cubo de arista de 12.3 Å. Este arreglo produce unidades octaédricas truncadas centradas en las esquinas del cubo (Fig.VI) (60). Cada esquina del cubo está ocupada por un octaedro truncado (jaula β) encerrando una cavidad con un diámetro libre de 6.6 Å. El centro de la celda unitaria es una cavidad grande la cual tiene un diámetro libre de 11.4 Å. Alrededor de los centros del tetraedro esta cavidad grande, referida como jaula α , ocupa los vértices del cuboctaedro truncado (Fig. VII) (61). Una sección transversal de la estructura en el plano se muestra en la Fig.VIII. El modelo del esqueleto del armazón aparece en la Fig.IX y un modelo con espacio relleno en la Fig.X.

TABLA V
CLASIFICACION DE ZEOLITAS

	NOMBRE	FORMULA TIPICA
Grupo 1	Analcima Harmotoma Filipsita Gismondina P Paulingita Laumontita Yugawaralita	$Na_{16}((AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}) \cdot 16H_2O$ $Ba_2((AlO_2)_4(SiO_2)_{12}) \cdot 12H_2O$ $(K,Na)_{10}((AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}) \cdot 20H_2O$ $Ca_4((AlO_2)_8(SiO_2)_8) \cdot 16H_2O$ $Na_6((AlO_2)_6(SiO_2)_{10}) \cdot 15H_2O$ $(K_2,Na,Ca,Ba)_{76}((AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}) \cdot 700H_2O$ $Ca_4((AlO_2)_8(SiO_2)_{16}) \cdot 16H_2O$ $Ca_2((AlO_2)_4(SiO_2)_{12}) \cdot 8H_2O$
Grupo 2	Erionita Offretita T Levinita Omega ^a Sodalita Hidratada Losod	$(Ca,Hg,Na_2,K_2)_{4.5}((AlO_2)_9(SiO_2)_{27}) \cdot 27H_2O$ $(K_2,Ca)_{2.7}((AlO_2)_5.4(SiO_2)_{12.6}) \cdot 15H_2O$ $(Na_{1.2}K_{2.8}(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}) \cdot 14H_2O$ $Ca_3((AlO_2)_6(SiO_2)_{12}) \cdot 18H_2O$ $Na_{6.8}TMA_{1.6}((AlO_2)_8(SiO_2)_{28}) \cdot 21H_2O$ $Na_6((AlO_2)_6(SiO_2)_6) \cdot 7.5H_2O$ $Na_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}) \cdot 19H_2O$
Grupo 3	A N-A ZK-4	$Na_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}) \cdot 27H_2O$ $Na_4TMA_3((AlO_2)_7(SiO_2)_{17}) \cdot 21H_2O$ $Na_8TMA((AlO_2)_9(SiO_2)_{15}) \cdot 28H_2O$
Grupo 4	Faujasita X Y Cabazita Gmelinita ZK-5 ^b L	$(Ca,Hg,Na_2,K_2)_{29.5}((AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}) \cdot 235H_2O$ $Na_{86}((AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}) \cdot 264H_2O$ $Na_{56}((AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}) \cdot 250H_2O$ $Ca_2((AlO_2)_4(SiO_2)_8) \cdot 13H_2O$ $Na_8((AlO_2)_8(SiO_2)_{16}) \cdot 24H_2O$ $(R,Na_2)_{15}((AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}) \cdot 99H_2O$ $K_9((AlO_2)_9(SiO_2)_{27}) \cdot 22H_2O$
Grupo 5	Natrolita Scolecita Mesolita Tomsonita Gonnardita Edingtonita	$Na_{16}((AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}) \cdot 16H_2O$ $Ca_8((AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}) \cdot 24H_2O$ $Na_{16}Ca_{16}((AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}) \cdot 64H_2O$ $Na_4Ca_8((AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}) \cdot 24H_2O$ $Na_4Ca_2((AlO_2)_8(SiO_2)_{12}) \cdot 14H_2O$ $Ba_2((AlO_2)_4(SiO_2)_6) \cdot 8H_2O$

	NOMBRE	FORMULA TIPICA
Grupo 6	Nordenita	$W_8((AlO_2)_8(SiO_2)_{40}) \cdot 24H_2O$
	Daquiardita	$W_5((AlO_2)_5(SiO_2)_{15}) \cdot 12H_2O$
	Ferrierita	$W_{1,5}W_2((AlO_2)_{1,5}(SiO_2)_{30,5}) \cdot 18H_2O$
	Epistilbita	$Ca_3((AlO_2)_6(SiO_2)_{18}) \cdot 18H_2O$
	Bikitaite	$Li_2((AlO_2)_2(SiO_2)_4) \cdot 2H_2O$
Grupo 7	Heulandita	$Ca_4((AlO_2)_8(SiO_2)_{28}) \cdot 24H_2O$
	Climoptilolita	$W_6((AlO_2)_6(SiO_2)_{30}) \cdot 24H_2O$
	Stilbita	$Ca_6(AlO_2)_8(SiO_2)_{28} \cdot 28H_2O$
	Brewsterita	$(Sr, Ba, Ca)_2((AlO_2)_4(SiO_2)_{12}) \cdot 10H_2O$

a: TMA = Tetrametilamonio

b: B = (1,4-dimetil-1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano)²⁺

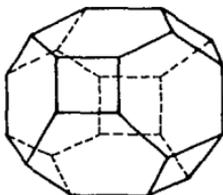
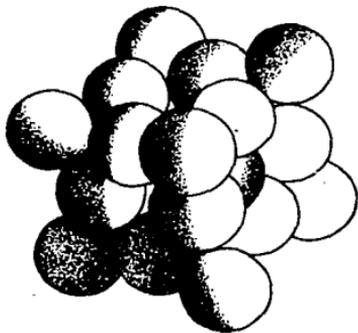


FIGURA IV- El octaedro truncado según la regla de Euler para poliedros: $F + V = E + 2$ donde F es el número de caras, V es el número de vértices y E el número de aristas. Tiene 36 aristas, 24 vértices, 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales. El átomo tetraédrico (Al, Si) está localizado en cada vértice. Los átomos de oxígeno están localizados entre los átomos tetraédricos pero no necesariamente sobre la arista. Las aristas no son un medio de representar enlaces, sino sólo la geometría del poliedro.

(a)



(b)

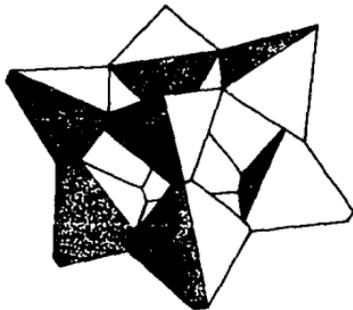


FIGURA V - La unidad cúbica de 8 tetraedros encontrada en la estructura del armazón de las zeolitas del grupo 1. La figura (a) representa un modelo espacio relleno mostrando las posiciones de los átomos de oxígeno individuales, y la figura (b) representa un modelo basado en el tetraedro sólido.

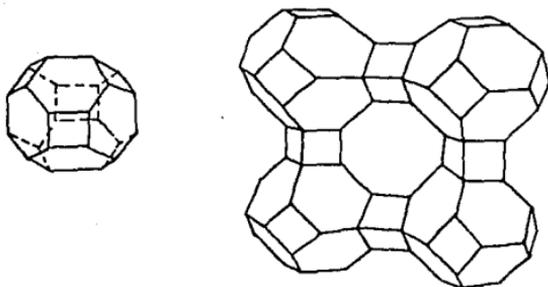


FIGURA VI - (a) El octaedro truncado y (b) el arreglo del octaedro truncado en el armazón de la zeolita A. Las uniones se muestran por medio de anillos dobles de 4.

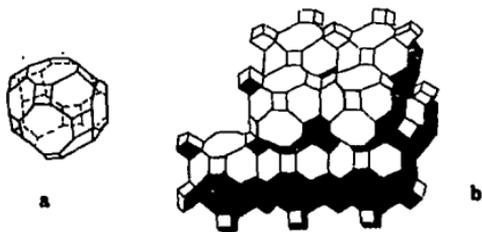


FIGURA VII - (a) El cuboctaedro truncado y (b) el arreglo en el armazón de la zeolita A.

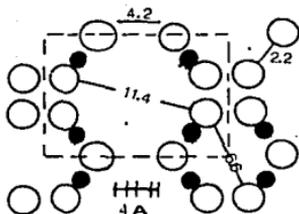


FIGURA VIII - Un diagrama de la sección de la zeolita A ilustrando posiciones relativas y dimensiones de las jaulas α , 11.4 Å de diámetro y las jaulas β , 6.6 Å de diámetro. El círculo sombreado representa iones Na^+ en el sitio I. Existen 2 interconexiones; una consistente de jaulas α , 11.4 Å de diámetro, separadas por aperturas circulares; el otro sistema consistente de jaulas β , alternadas con jaulas α y separadas por aperturas de 2.2 Å.

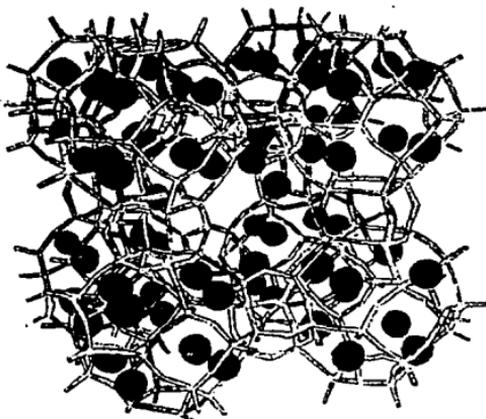


FIGURA IX - Vista estereoscópica del armazón de la zeolita A incluyendo las posiciones de iones univalentes típicos.

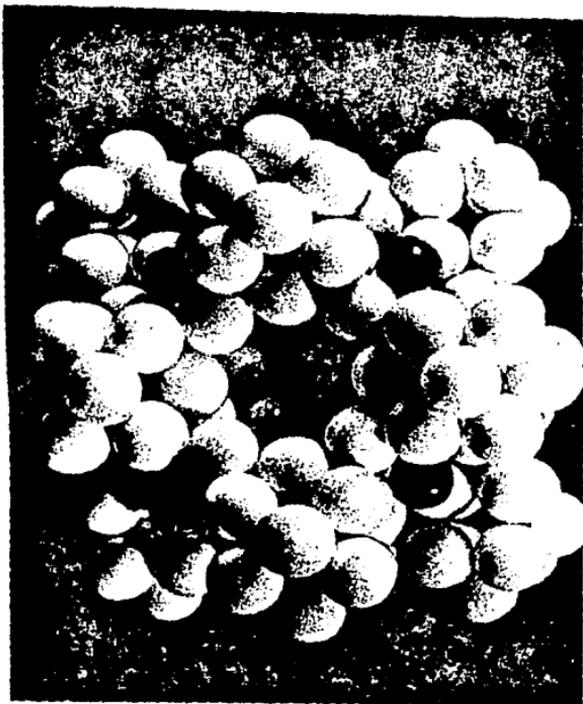


FIGURA X - Un modelo espacio relleno de la estructura de la zeolita A mostrando el llenado de oxígeno. Se muestran tres celdas unitarias y la localización típica de cationes en los sitios I y II. Los cationes del sitio I son indicados por las esferas blancas y los cationes del sitio II por las esferas negras. Un anillo de oxígenos está situado en cada cara cúbica.

Composición

La celda unitaria de la zeolita A contiene 24 tetraedros, 12 AlO_4 y 12 SiO_4 , además, cuando está totalmente hidratada, contiene 27 moléculas de agua. En muchas preparaciones, los datos de análisis químicos de zeolita A han indicado una relación Si/Al ligeramente menor a 1. Esto puede parecer una alteración de la regla de Loewenstein, sin embargo, se ha postulado la posible oclusión de algún $NaAlO_2$ dentro de las jaulas β , similar al comportamiento feldespático (62). La oclusión de un $NaAlO_2$ podría dar una relación SiO_2/Al_2O_3 de 1.85, siendo la relación usual de 1.92 (63). La mezcla de reactantes iniciales para síntesis de zeolita A puede ser rica en alúmina. Sin embargo, el mezclado inicial, en el cual la relación SiO_2/Al_2O_3 es igual a 2, produce una zeolita A estequiométrica, lo cual no es evidencia cristalográfica para la oclusión $NaAlO_2$.

El ordenamiento de Si/Al ha sido confirmado mediante sustitución de germanio por silicio en una forma sintética de zeolita A (62), y por refinamiento estructural (64). Sin embargo, la regla de valencia electrostática, modificada por Loewenstein requiere una alternancia rigurosa de el tetraedro AlO_4 y SiO_4 , debido a que la relación Si/Al es 1:1 (65). Para hacer esto posible, la constante de retículo de la celda unitaria real de zeolita A debe ser de 24.6 Å y debe contener 192 tetraedros. Sin embargo, es más conveniente usar la pseudocelda de 1.23 Å.

Normalmente, la zeolita A es sintetizada en la forma NaA. Cuando se deshidrata, la constante de la celda unitaria disminuye tan sólo en 0.02 Å; de esta manera se confirma la naturaleza rígida del armazón aluminosilicato.

Otras formas catiónicas pueden prepararse fácilmente por intercambio iónico en solución acuosa. La Tabla VI lista algunas de estas formas de catión intercambiado, con retículos y densidades constantes.

Como se esperaba, se incrementa la densidad con el peso atómico del catión. Excepto para el ion litio, el intercambio del catión tuvo efectos pequeños sobre las constantes de la celda unitaria.

Zeolita A Hidratada

De los 12 iones sodio en la zeolita hidratada A, 8 están localizados cerca del centro de los anillos de 6 sobre el eje del pliegue 3 interno en la jaula α (66). Esta posición se conoce como sitio I (Na_I). Los otros 4 iones Na^+ aparecen localizados con moléculas de agua en las jaulas α .

En zeolitas con cavidades pequeñas, los cationes están en contacto con pocas moléculas de agua. Sin embargo, cuando las cavidades aumentan su tamaño, los

caciones pueden rodearse por mayor número de moléculas de agua. En zeolitas con cavidades grandes, el agua puede comportarse esencialmente como una fase líquida aislada.

Si el volumen de agua se estima suponiendo que las moléculas de agua ocupan ambas jaulas, α y β , entonces el volumen ocupado por el agua es de 926 \AA^3 por celda unitaria.

Zeolita A Deshidratada

En la zeolita A deshidratada 8 Na^+ , Na_I , son desplazados por efecto de la deshidratación 0.4 \AA dentro de la jaula α desde el centro de los anillos de 6 (67). Tres Na^+ , Na_{III} , se encuentran en las jaulas α con desplazamiento de cerca de 1.2 \AA desde el centro (68). Los cationes Na_{II} , por bloqueo de la apertura, influyen en la adsorción de gases y vapores y regulan el tamaño de poro. El sodio restante, Na_{III} , ha sido localizado opuesto al anillo de 4.

A partir del volumen de la celda unitaria y el espacio vacío, pueden calcularse el volumen del armazón y el volumen equivalente ocupado por cada tetraedro. En la zeolita A éste volumen corresponde a 43 \AA^3 . Los intersticios del cristal de la zeolita se han descrito como cavidades relativamente grandes rodeadas por oxígenos densamente empacados, los cuales están contenidos en un polianión cristalino tridimensional.

Debido a que el espacio vacío total debe permanecer constante dentro del cristal rígido de zeolita, el volumen ocupado por varios cationes puede afectar el número de moléculas de agua, que pueden subsecuentemente ser agregadas. Este contenido de agua se incrementa con el decremento del radio iónico del catión, desde 22 para Tl^+ ($r = 1.49 \text{ \AA}$) a 27 para Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$).

Muchas formas catiónicas de la zeolita pueden ser preparadas por intercambio en solución acuosa. Sin embargo, se presenta un efecto estérico sobre el catión intercambiado, el cual es similar al que ocurre durante la adsorción, es decir, la estructura presenta un efecto ion tamiz dependiente del tamaño del ion intercambiado. El intercambio de iones litio y magnesio ocurre con considerable dificultad. Mientras que, el intercambio de iones sodio con iones bario puede ser alcanzado, pero una deshidratación subsecuente destruye la estructura del cristal, probablemente debido al tamaño y carga del ion bario. Similarmente, el intercambio de cesio sólo ocurre parcialmente. Por otra parte, cationes orgánicos grandes, tal como tetrametilamonio, son completamente excluidos como podría esperarse por consideraciones de tamaño.

TABLA VI

FORMAS CATIONICAS DE ZEOLITA A

CONTENIDO CATLONICO/ CELDA UNITARIA	DENSIDAD HIDRATADA(g/cm ³)	CONSTANTE DE CELDA UNITARIA a(Å)	NUMERO DE MOLECULAS DE AGUA
Na ₁₂	1.99	12.32	27
K ₁₂	2.08	12.31	24
Na _{4.2} Li _{7.8}	1.91	12.04	24
Na _{8.2} Cs _{3.8}	2.26	12.30	-
Na _{2.4} Tl _{9.6}	3.36	12.33	20
Na ₄ Mg ₄	2.04	12.29	-
Ca ₆	2.05	12.26	30
NaSr _{5.5}	-	12.32	-
Ag ₁₂	2.76	12.38	24

1.2.2 PROPIEDADES FISICAS

Las propiedades físicas que se consideraron más importantes en el desarrollo de este apartado son las siguientes:

- A) Tamaño de Partícula de Zeolitas Sintéticas.
- B) Expansión Térmica.
- C) Densidad.
- D) Propiedades Ópticas.
- E) Propiedades Dieléctricas.
- F) Conductividad Eléctrica.
- G) Agua Zeolítica.
- H) Espectroscopía Infrarroja.
- I) Volumen de Poro de Zeolitas Deshidratadas.

A) TAMAÑO DE PARTICULA DE ZEOLITAS SINTÉTICAS

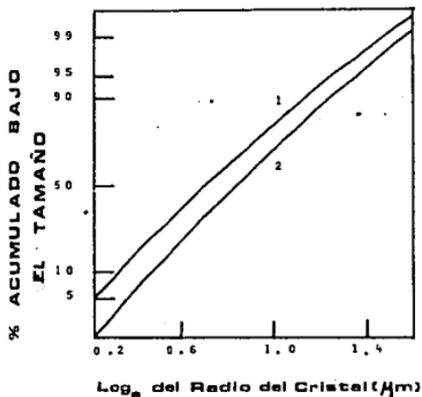


FIGURA XI - Distribuciones de radio en log normal para cristales de zeolita 4A. Determinado por medición por microscopía óptica de 250 partículas de cada muestra. 1. Datos experimentales. 2. Número de distribución.

Los cristales de zeolitas se forman, bajo condiciones definidas de síntesis, a partir de los geles hidratados a bajas temperaturas, los cuales contienen diversos componentes en altas concentraciones. El rango del tamaño de partícula de cristales individuales es de 1 a 10 μm . En la Fig. XI se muestra la distribución típica del tamaño de partícula de una zeolita de sodio A en polvo (68). El radio promedio de las partículas del polvo es de 1.39 μm . Aunque, el tamaño de partícula promedio de cristales de zeolita sintética es pequeño (1-5 μm), la superficie externa del cristal es pequeña en relación a la de los huecos de adsorción interna, especialmente después de la deshidratación de la zeolita. Para una partícula esférica de 1 μm de diámetro, la superficie externa calculada es alrededor de 3 m^2 por gramo de zeolita. Las zeolitas típicas, después de la deshidratación, tienen áreas de superficie interna equivalente a 800 m^2/g .

B) EXPANSIÓN TÉRMICA

La expansión térmica de la zeolita de sodio A, hidratada totalmente, fue medida mediante la determinación de la dimensión de la celda unitaria por patrones de rayos X, en un rango de temperatura de -183° a 25°C . El coeficiente de expansión térmica, así calculado, es aproximadamente $6.9 \times 10^6 \text{ \AA}/^\circ\text{C}$, para zeolita A hidratada.

C) DENSIDAD

La densidad de las zeolitas depende de la apertura de la estructura de la zeolita y del catión. Generalmente, la densidad de las zeolitas es baja, con un rango aproximado de 1.9 a 2.3 g/cm^3 , siendo la densidad de la zeolita de sodio A de 1.27 g/cm^3 . El intercambio de cationes con iones pesados incrementa la densidad; algunas zeolitas de bario tienen densidades tan altas como 2.8 g/cm^3 .

D) PROPIEDADES ÓPTICAS

Color

Las zeolitas en estado puro son incoloras. Los cristales de algunas especies minerales son transparentes, por lo que es difícil verlos en piedras matrices. En otros casos, pequeñas cantidades de impurezas minerales producen coloración en las zeolitas.

Si los cationes alcalinos o alcalinotérreos, generalmente presentes en zeolitas sintéticas, se intercambian por iones de metales de transición, la zeolita puede

tomar un color (69). Este color puede variar con el grado de hidratación, ya que en muchas ocasiones el color del ion individual varía dependiendo de si está hidratado o en estado anhidro.

Por ejemplo, cuando la forma intercambiada con plata de la zeolita A, inicialmente blanca, se deshidrata, el color cambia a un rojo amarillo oscuro y finalmente a un amarillo canario brillante. Este cambio de color se presenta a presiones parciales del vapor de agua sobre la zeolita de 3×10^{-2} a 5×10^{-2} torr. Mientras que la zeolita intercambiada con níquel cambia en color de un lila a un verde encendido en la deshidratación; el catión cobalto forma cambios de rosa a color azul.

El cambio de color en zeolitas ha sido usado como un indicador para la presencia de vapor de agua.

Luminiscencia

Los efectos de luminiscencia se encontraron en 8 zeolitas que son fluorescentes en azul, azul-verde, amarillo-verde, blanco-amarillo, y azul-blanco cuando se iluminan con radiación uv de 3650 Å (70).

Los elementos activadores, tales como manganeso, plomo, plata y cobre, pueden introducirse en la zeolita por intercambio catiónico. Aunque, las zeolitas intercambiadas con estos iones activadores no presentan fotoluminiscencia cuando están totalmente hidratadas, durante la deshidratación se desarrolla catodoluminiscencia en las formas intercambiadas de manganeso en cabazita, heulandita, natrolita y estilbita (71). Además, las formas intercambiadas de cobre y plata responden a excitación ultravioleta, mientras que la rehidratación inhibe este fenómeno.

E) PROPIEDADES DIELECTRICAS

Se ha estudiado el comportamiento dieléctrico de zeolita NaA en un determinado rango de temperaturas con contenido de agua controlado. La dependencia de la pérdida dieléctrica, factor ϵ'' , con la frecuencia se muestra en la Fig. XII(72), mientras que la dependencia con la temperatura a diversos contenidos de agua se muestra en la Fig. XIII (73).

Dos tipos de procesos de relajación, denotado como I y II fueron identificados, como se ilustra en la Fig. XIV. El valor máximo de la pérdida del factor ϵ'' , se incrementa con el incremento del contenido de agua, y está relacionado con los procesos de relajación de las moléculas de agua adsorbida. El valor máximo de ϵ'' para el proceso de relajación I es mayor que el máximo para el proceso II.

Estos dos procesos de relajación están relacionados con las moléculas de agua en dos tipos de sitios de adsorción. La relajación tipo I, caracterizada por un valor grande de energía de activación y por estar situada en la región de frecuencia más baja, es atribuida a la adsorción de las moléculas de agua en las jaulas α . Mientras que, el proceso de relajación tipo II se asocia con la adsorción de moléculas de agua en el resto del espacio de adsorción.

La isoterma de adsorción dieléctrica (74) indica un rompimiento en un contenido de agua de 5-7 moléculas por celda unitaria, la cual se debe a la interacción de moléculas de agua con iones sodio localizados en el sitio I, anillos de oxígeno de 6 miembros (75). La isoterma de permitividad dieléctrica mostrada en la Fig. XV para una temperatura de 153°K indica una dependencia poco común sobre el contenido de agua. Un mínimo se presenta en un valor correspondiente a aproximadamente 12% de agua.

Un tercer proceso de relajación, fue postulado para la región de baja temperatura y está asociado con la mayoría de los sitios de adsorción activos (76). La adsorción de moléculas de agua inhibe este tercer tipo de proceso de relajación. La región de temperatura independiente de la permeabilidad dieléctrica, ϵ' , fue observada para zeolita NaA completamente deshidratada, como se muestra en la Fig. XVI(77).

Las propiedades dieléctricas de la zeolita A fueron estudiadas por B.A. Glazun (76) como una función del tiempo después de la adsorción de una cantidad pequeña de agua. A bajas cargas de agua se presenta, después de un período de 3-5 días, un proceso de redistribución de las moléculas de agua adsorbidas. Los cambios en los procesos de relajación I y II se atribuyeron a la redistribución de las moléculas de agua. Estos procesos de redistribución pueden relacionarse con la penetración gradual de moléculas de agua en las jaulas β . En el comportamiento de relajación del proceso III no se observó ningún cambio.

Estudios adicionales incluyen las propiedades dieléctricas con metanol adsorbido e indican que el proceso de relajación III es causado por los iones sodio en los anillos de 6, mientras que el proceso de relajación II está asociado con la interacción de iones con moléculas de agua.

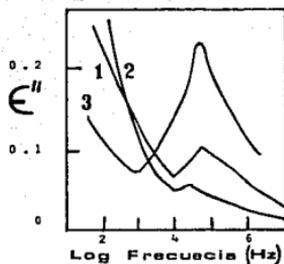


FIGURA XII - Dependencia de la pérdida dieléctrica, ϵ'' , de zeolita A sobre la frecuencia. La zeolita pulverizada fue depositada en un condensador de níquel. La deshidratación se hizo en vacío a 350°C. La curva (1) es para zeolita deshidratada a 20°C, (2) zeolita con 4.6% H₂O a 22.8°C, y (3) para zeolita con 9.3% H₂O a 23.5°C.

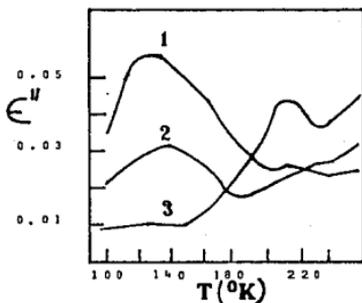


FIGURA XIII - Dependencia de la pérdida dieléctrica, ϵ'' , de zeolita A sobre la temperatura, T°K a 320 KHz. (1) zeolita con contenido de agua de 1.2% de la cantidad límite; (2) 4.6%; (3) 9.3%.

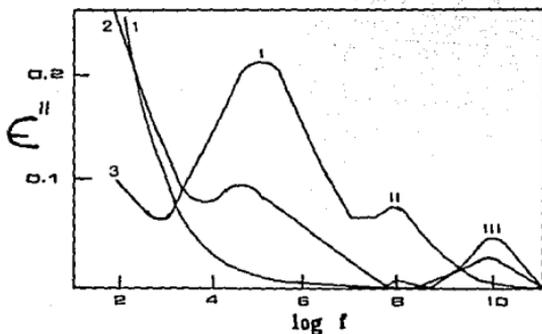


FIGURA XIV - Dependencia de la pérdida dieléctrica de zeolita A pulverizada sobre la frecuencia como función del contenido de agua a 20°C. Curva (1) zeolita deshidratada; (2) contenido de agua de 4.6% de la cantidad límite adsorbida; (3) 9.3%.

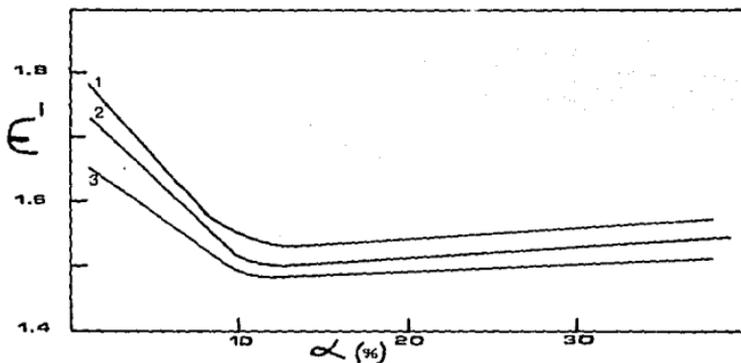


FIGURA XV - Isotherma dieléctrica para agua sobre zeolita A, 153°K. Curva (1) 3.2×10^5 Hz; (2) 1×10^6 Hz; (3) 3.2×10^6 Hz.

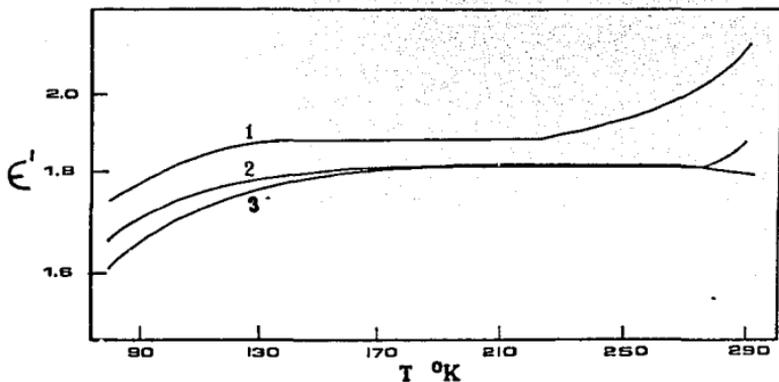


FIGURA XVI - Dependencia de la permitividad dieléctrica, ϵ' , de zeolita deshidratada A sobre la temperatura, $T^{\circ}\text{K}$. Curva (1) 100 Hz; (2) 1000 Hz; (3) 3200 Hz.

F) CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Se encontró que, la conductividad depende fuertemente del tamaño del catión y del tamaño de los canales dentro de la estructura de la zeolita. Esto se debe a que las zeolitas contienen cationes móviles localizados en cavidades, sobre las paredes de los canales, y libres dentro de los canales coordinados con moléculas de agua. La conductividad eléctrica presentada por las zeolitas es de tipo iónico.

La dependencia del ΔH sobre el tipo de catión se presenta en la Fig. XVII para zeolita A. Podemos observar que los cationes más grandes en la zeolita A están limitados estéricamente; el ΔH se incrementa para cationes más grandes que el

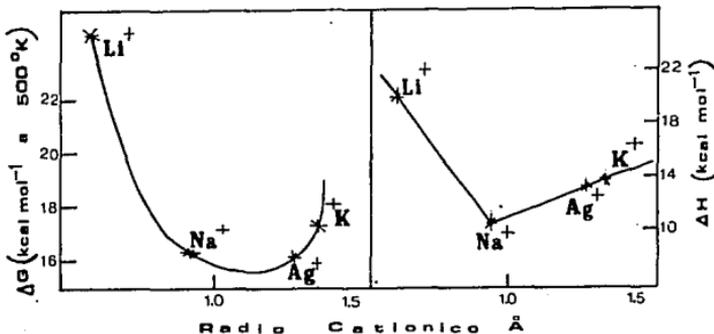


FIGURA XVII - Variación de la energía libre, ΔG , y energía de activación ΔH , para conducción de formas de catión univalente de zeolita A.

sodio, debido a la mayor barrera de energía ofrecida a la migración del catión por los anillos de 8.

Efecto del Agua sobre la Conductividad Eléctrica

La adición de moléculas de agua a la estructura de la zeolita deshidratada produce un cambio pronunciado en la conductividad eléctrica, como se muestra en la Fig. XVIII. La conductividad se incrementa en forma no lineal, lo cual refleja la hidratación preferencial de un tipo de catión en la estructura.

En la zeolita A, la conductividad se incrementa con la hidratación hasta aproximadamente 5 moléculas de agua presentes dentro de la celda, lo que equivale a la hidratación de cuatro iones sodio móviles localizados en los sitios II y III cerca de los anillos de 8 oxígenos que forman las aperturas dentro de las jaulas α . Estos sitios aparecen teniendo la energía de adsorción mayor. Los complejos agua-sodio localizados en estos anillos de 8 obstruyen la apertura de las jaulas α y evitan que penetren otras moléculas. Esto ha sido confirmado por medidas de adsorción física, lo cual indica que son suficientes trazas de agua para obstruir la adsorción de un gas, tal como oxígeno.

Después de la hidratación de los 4 cationes del sitio II, las moléculas de agua se asocian con los iones Na^+ del sitio I localizados en los anillos de 6. Esto provee contribuciones pequeñas a la conductividad total. Cuando más de 16 moléculas de agua están presentes en cada celda unitaria, éstas ocupan los sitios de adsorción de menor energía, asociándose directamente por enlaces hidrógeno a la superficie de zeolita aniónica. La conductividad entonces se incrementa cuando los cristales se saturan, lo cual indica que los sistemas de canal están completamente llenos con moléculas de agua. Estos resultados son concordantes con el espectro infrarrojo de H_2O y D_2O y experimentos de resonancia magnética nuclear.

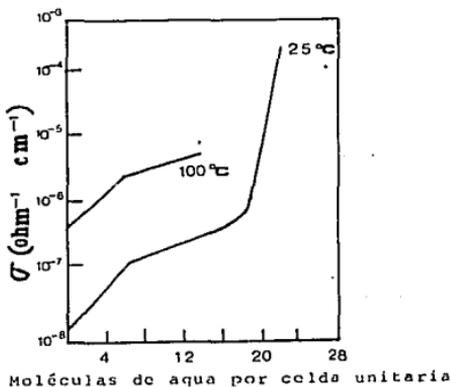


FIGURA XVIII - El efecto de adsorción de agua sobre la conductividad de zeolita A.

G) AGUA ZEOLITICA

La resonancia magnética nuclear (rmn) provee información sobre el estado de las moléculas de agua en zeolitas hidratadas.

Las moléculas de agua en cavidades grandes de zeolita presentan el mismo patrón que el líquido aislado, esto indica que las moléculas en los centros de las cavidades grandes no ocupan sitios definidos en el retículo. En zeolitas con cavidades menores, las moléculas de agua aparecen agrupadas alrededor de los cationes.

Durante la deshidratación, aparece la línea de las moléculas de agua dentro de las jaulas estructurales de la zeolita (78). Las interacciones catión-dipolo juegan un papel importante en la naturaleza y estructura del agua zeolítica.

Por otra parte, se ha propuesto que el agua no estructural y los cationes en las zeolitas se comportan como un electrolito concentrado (79). En zeolita X, por ejemplo, la fase intracristalina (86 iones Na^+ y 264 moléculas de H_2O) corresponde a una solución 18 molar de NaOH, 42% en peso de NaOH, la cual tendría una densidad de 1.45 g/cm^3 . Las medidas rmn muestran que este agua actúa como un líquido con un tiempo de relajación grande, similar a un líquido viscoso. Entendiéndose por tiempo de relajación, aquél que tarda una molécula excitada en volver al equilibrio.

La relajación del protón en la forma hidratada de zeolita A, conteniendo cationes sodio, calcio y magnesio, fue determinada por la amplitud de la línea rmn como una función de la cantidad de agua adsorbida (80). Esta correlación, obtenida con varias formas de catión intercambiado, indica que las moléculas de agua llenan la cavidad y están localizadas cerca de los cationes.

En el espectro rmn, la amplitud de la línea depende del tiempo de vida de una molécula excitada. Caracterizándose, los estados excitados de vida corta por líneas anchas, mientras que de los estados excitados de vida larga son típicas líneas estrechas. La amplitud de la línea para zeolita A a temperatura ambiente es muy estrecha, indicando ésto la existencia de moléculas de agua altamente móviles.

A temperaturas próximas a 200°K , las moléculas de agua retienen su movilidad; abajo de esta temperatura la amplitud de la línea va aumentando conforme la temperatura disminuye, lo que sugiere que la inmovilización de las moléculas de agua ocurre gradualmente y sin un cambio de fase súbito.

Cada zeolita muestra picos correspondientes a movimientos torsionales de moléculas de agua en una estrecha región de frecuencia 480-600 cm^{-1} . En resumen, para zeolitas hidratadas con cavidades pequeñas y estrechas, las posiciones de las moléculas de agua aparecen bien definidas y hay coordinación con los cationes en las cavidades. Los cationes en zeolitas hidratadas parecen estar rodeados por tantas moléculas de agua como sea espacialmente posible.

11) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Las frecuencias espectrales, observadas para una serie de zeolitas sintéticas, están dadas en la Tabla VII. Los espectros fueron determinados por la técnica de empastillado con KBr (56).

Cada zeolita presenta un espectro infrarrojo típico, el cual puede ser dividido en dos zonas: (a) la debida a vibraciones internas del tetraedro TO_4 , el cual es la unidad primaria de la estructura y que no es sensible a otras variaciones estructurales, y (b) la de vibraciones que pueden ser relacionadas con enlaces entre tetraedros.

En el espectro infrarrojo, no son posibles asignaciones individuales al tetraedro específico AlO_4 , sin embargo, la frecuencia vibracional representa la composición promedio. Por otra parte, las vibraciones del tipo b son sensibles a la estructura total y a la unión del tetraedro individual en la unidad estructural secundaria, así como su existencia en las aperturas de poro largo. Un espectro típico, como el ilustrado por el de la zeolita Y, está dado en la Fig. XIX.

La primera zona del espectro está formado por las vibraciones fuertes encontradas en todas las zeolitas, las cuales se asignan a las vibraciones internas del tetraedro y aparecen a 950-1250 cm^{-1} y a 420-500 cm^{-1} . De éstas, la vibración fuerte a 950 cm^{-1} está asignada a un alargamiento T - O, mientras que la siguiente banda fuerte en la región 420-500 cm^{-1} está asignada a un modo flexionante T - O. Estas asignaciones están resumidas en la Tabla VIII.

Los modos de alargamiento incluyen, principalmente, átomos tetraédricos y están asignados en la región de 650-820 cm^{-1} , como se muestra en la Tabla VII y Fig. XIX. Los modos de alargamiento son sensibles a la composición Si - Al del armazón y pueden cambiar a una frecuencia menor con incremento del número de átomos de aluminio tetraédricos. El modo de flexión, que se representa en la banda 420 -500 cm^{-1} no es tan sensible.

El segundo grupo de frecuencias, los cuales son sensibles a los enlaces entre tetraedros, la topología y el modo de arreglo de las unidades secundarias de la estructura de la zeolita, ocurre en la región de 500-650 y 300-420 cm^{-1} (ver Tabla VII y Fig XIX). Una banda en la región 500-650 se relaciona con la presencia de anillos dobles (D4R y D6R) en el armazón de la estructura y se observa en todas las estructuras de las zeolitas que contienen anillos dobles de 4 y de 6.

La siguiente frecuencia principal, asignada a enlaces externos, está en la porción 300-420 cm^{-1} del espectro y se relaciona con la apertura del poro o movimiento de los anillos tetraedros que forman la apertura del poro en las zeolitas. Esta aparece más o menos observable dependiendo del tipo de estructura de la zeolita, pareciendo ser más prominente con un decremento en simetría. Se considera como un modo flexionante según se lista en la Tabla VII.

Otras bandas, atribuidas a enlaces de las unidades estructurales primarias, aparecen en la región 750-820 y en la 1050-1150. El ángulo T-O-T en armazones de zeolitas varía de 140° a 150° , y no se encontró correlación en el infrarrojo con desviaciones de estos valores.

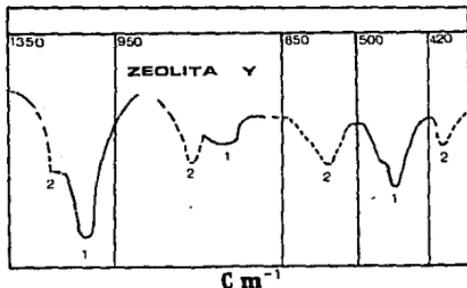


FIGURA XIX - Señales infrarrojas ilustradas con el espectro de zeolita Y, Si/Al = 2.5. 1- Estructura del tetraedro interno no sensitivo; 2- Estructura de uniones externas sensitivas.

TABLA VII

DATOS DE ESPECTRO INFRARROJO PARA ZEOLITAS SINTETICAS

ZEOLITA	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	ALARGAMIENTO ASIMETRICO (cm ⁻¹)	ALARGAMIENTO SIMETRICO (cm ⁻¹)	ANILLOS DOBLES (cm ⁻¹)	ENLACE T-O (cm ⁻¹)	APERTURA DE PORO (cm ⁻¹)
A	1.88	1090 1050 995 vwsh vwsh s	660 vw	550 ms	464 m	378 260 ms vwb
X	2.40	1060 971 msh s	746 690 668 m wsh m	560 m	458 ms	406 365 250 w m vwb
Y	3.42	1135 985 msh s	760 686 m m	564 m	508 460 vwsh ms	372 m
ZK-5	6.0	1158 1048 890 wsh s vwb	730 mw	572 m	445 m	408 wsh
Zeolon	9.95	1216 1180 1046 w vwsh s	795 715 772 690 wb wb	621 571 w w	448 ms	370 vwsh

s= fuerte; ms= medio fuerte; m= medio; mw= medio débil; w= débil; vw= muy débil; sh= angosto ; b=ancha

TABLA VIII

ASIGNACIONES IR EN ZEOLITA (cm^{-1})

TETRAEDRO INTERNO	<ul style="list-style-type: none"> - Alargamiento Asimétrico 1250- 950 - Alargamiento Simétrico 720- 650 - Enlace T-O 500- 420
ENLACES EXTERNOS	<ul style="list-style-type: none"> - Anillo Doble 650- 500 - Apertura de Poro 420- 300 - Alargamiento Simétrico 750- 820 - Alargamiento Asimétrico 1150-1050sh

La eliminación del agua de la zeolita no cambia el espectro de muchas de las zeolitas que fueron estudiadas en la forma sintetizada, conteniendo iones de metales alcalinos. El intercambio con cationes multivalentes puede cambiar el armazón y alterar el espectro infrarrojo.

Espectro Infrarrojo de Agua Adsorbida

La asociación de las moléculas de agua, con los cationes y/o con el armazón de iones oxígeno de una zeolita, depende de las aperturas de la estructura. En la zeolita NaX, la cual es representativa de las estructuras más abiertas con huecos largos, las moléculas de agua están asociadas con el catión y, en algún grado, se establecen además asociaciones entre el hidroxilo de la molécula de agua y un oxígeno del armazón, lo que se evidencia por una banda ir marcada a 3690 cm^{-1} .

Aparece además, la banda a 1630 cm^{-1} , la cual es característica del modo flexionante en la molécula de agua, pero con zeolita totalmente activada esta frecuencia está ausente (82). El efecto marcado de agua sobre las tres frecuencias ir a 3690 , 3400 y 1645 cm^{-1} se muestra en la Fig. XX(83).

1) VOLUMEN DE PORO DE ZEOLITAS DESHIDRATADAS

Después de la deshidratación, la zeolita es un sólido cristalino penetrado por microporos. Dándose, en algunas zeolitas una distorsión estructural durante la eliminación de moléculas de agua, esto es, el volumen y la forma de los microporos se reducen y/o distorsionan. Mientras que, en otras zeolitas la estructura del armazón permanece esencialmente sin cambio después de la deshidratación, es decir, la estructura del poro resultante y la forma permanecen rígidas e intactas.

En las zeolitas, en las que la estructura del armazón no se distorsiona, puede darse una subsecuente adsorción u oclusión de varias sustancias. Durante esta adsorción, el llenado y vaciado de microporos es reversible, lo que indica que la adsorción es una cuestión de llenado de poro, ya que el concepto de área de superficie en sólidos no es aplicable a los huecos de las zeolitas cristalinas, debido a que el agua zeolítica ocupa todo el espacio de adsorción.

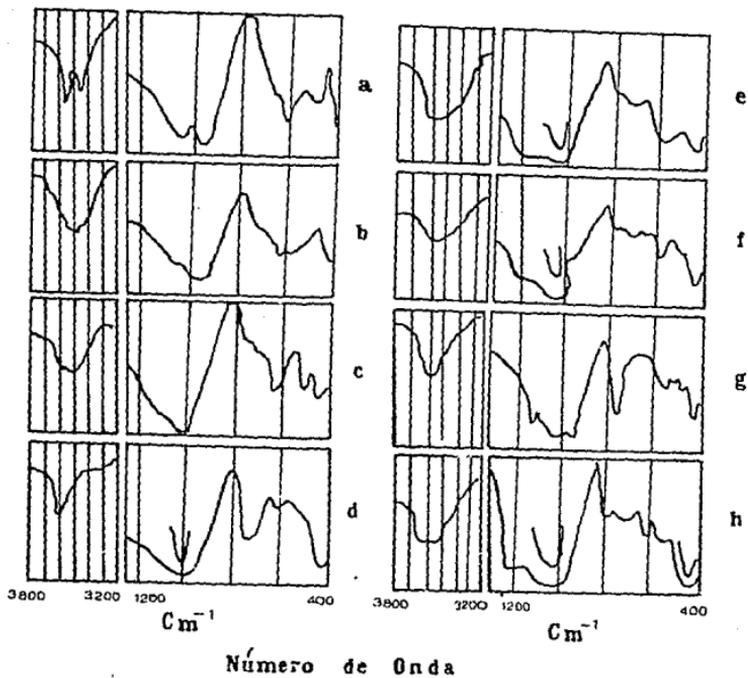


FIGURA XX --Espectro Infrarrojo de : (a) natrolita, (b) tomsonita, (c) cabazitita, (d) estilbita, (f) heulandita, (g) laumontita, (h) mordenita.

La adsorción de gases y vapores por zeolitas es diferente a la adsorción sobre sólidos amorfos con estructura menos definida(84). Esto se debe a la regularidad en el tamaño de poro interno de las zeolitas, lo cual nos da la isoterma tipo I o tipo Langmuir (Fig. XXI).

El volumen de poro de una zeolita deshidratada y de otros sólidos microporosos que tienen isotermas de adsorción del tipo I, puede ser calculado por la regla de Gurvitsch (85). Esta regla establece que, el volumen de poro total de los huecos en la zeolita deshidratada puede ser calculado a partir de la cantidad de agua adsorbida, suponiendo que el agua está presente como un líquido normal, con una densidad promedio, supuesta de ésta agua como líquido normal, a la temperatura concerniente.

La isoterma de adsorción, generalmente, intercepta la línea vertical a una $p/p_0 = 1$ a un ángulo de casi 90° (Fig. XXI). La cantidad de material adsorbido, X_s , en este punto de saturación se supone como la necesaria para el llenado de los microporos del sólido como un líquido normal, el cual tiene una densidad d_a , a esa temperatura particular. El volumen del poro total en los microporos V_p esta dada por: $V_p = X_s/d_a$, donde d_a = densidad del líquido adsorbato en g/cm^3 , X_s en g/g , y V_p en cm^3/g .

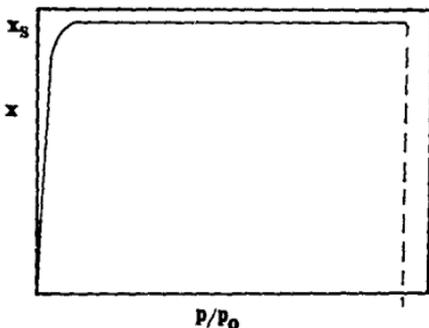


FIGURA XXI - La isoterma tipo I y la relación de la cantidad adsorbida a saturación correspondiente para completar el llenado de poro. X_s , a $P = P_0$

Zeolita A

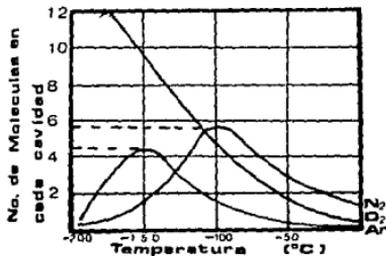
La zeolita A contiene dos tipos de espacios vacíos: (a) aquéllos dentro de las jaulas β los cuales son accesibles sólo a una molécula pequeña, tal como agua, y el cual implica un volumen de 151 \AA^3 ; y (b) los huecos grandes en las jaulas α de 775 \AA^3 .

De la estructura es posible calcular que el volumen vacío total por celda unitaria es 926 \AA^3 . La adsorción de gases, tales como argón y oxígeno, a una presión $p = p_0$, es equivalente al volumen de la jaula grande α o 755 \AA^3 por celda unitaria. Mientras que, la adsorción de agua en zeolita A da un volumen de 842 \AA^3 por celda unitaria (86) (ver Tabla IX).

Con la excepción de agua y nitrógeno, el volumen del poro observado sigue la teoría de llenado de poro, al menos en lo que concierne a las jaulas α grandes. Ya que, el volumen de poro es mayor en el caso de agua y nitrógeno, la cantidad de agua y nitrógeno adsorbida no puede ser deducida sobre la base de que son líquidos normales que llenan justo los huecos grandes.

Si observamos la siguiente gráfica, podemos comparar el comportamiento del nitrógeno con otros gases, tal como oxígeno y argón, a diferentes temperaturas.

En esta gráfica podemos observar el comportamiento de los diferentes gases con la disminución de la temperatura. El argón, por ejemplo, muestra un incremento en la velocidad de adsorción hasta -150°C , pero por debajo de esta temperatura la velocidad cae bruscamente. El nitrógeno muestra un descenso similar, pero a -120°C . El oxígeno, en contraste, es libremente adsorbido uniformemente hasta -200°C . Lo que nos muestra que el diámetro efectivo de las aperturas dependen parcialmente de la temperatura.



Regresando al comportamiento anómalo del agua y del nitrógeno en varias zeolitas, tenemos que, o éstos adsorbatos ocupan el volumen vacío total o la densidad de la fase adsorbida es considerablemente mayor que la densidad del líquido normal a la temperatura considerada.

Si el nitrógeno no ocupa las jaulas β pequeñas, la densidad promedio de la fase adsorbida a saturación es 25% mayor que la densidad del N_2 líquido a esa temperatura, $-196^\circ C$. El nitrógeno no puede entrar a las jaulas β a bajas temperaturas.

La presencia de cationes en los vacíos de la zeolita puede afectar el volumen de poro. En algunos casos, aunque tipificado por zeolita A, un catión grande puede sustancialmente reducir el volumen de poro. En la Tabla X, el volumen de poro de la zeolita A, aunque determinado a partir del agua contenida en la zeolita hidratada totalmente, está dado por varias formas de catión intercambiado. El intercambio de sodio por talio, Tl^+ , reduce el volumen de poro en aproximadamente 250 \AA^3 /celda unitaria o aproximadamente 30%. Esto en parte se debe a la reducción en la dimensión de la celda unitaria y consecuentemente, en su volumen.

TABLA IX

VOLUMEN VACIO EN ZEOLITA Na₁₂A

ADSORBATO	T (°C)	X _B (g/g)	V _p (cm ³ /g)	V _F (cm ³ /cm ³)	V' _p (Å ³ /celda unitaria)
H ₂ O	25	0.289	0.289	0.45	842
CO ₂	- 75	0.30	0.252	0.39	725
O ₂	- 183	0.242	0.213	0.327	612

$$d_c = 1.54 \text{ g/cc}; V = 1870 \text{ Å}^3; n = 3.58 \times 10^{20} / \text{g}$$

TABLA X

EFECTO DEL INTERCAMBIO CATIONICO EN VOLUMEN VACIO EN ZEOLITA A

CELDA UNITARIA	DENSIDAD	a ₀ (Å)	V' _p (Å ³ /cu)
Li ₈ Na ₄ (A).24H ₂ O	1.91	12.04	735
Na ₁₂ (A).27H ₂ O	1.99	12.32	833
Ag ₁₂ (A).24H ₂ O	2.76	12.38	733
Tl _{9.6} Na _{2.4} (A).20H ₂ O	3.36	12.38	584
Ca ₆ (A).30H ₂ O	2.05	12.26	883

1.2.3 PROPIEDADES QUIMICAS

La primera transformación realizada en las zeolitas minerales fue la eliminación reversible de agua cuando eran sometidas al análisis clásico de soplete. Posteriormente, se observó la eliminación de cationes de soluciones acuosas en contacto con zeolitas. Esta propiedad es la base de la tecnología moderna de intercambio iónico, y es además, de gran importancia en la química de suelos, nutrición de plantas y en el campo entero de mineralogía de arcillas.

Con el intercambio iónico, las zeolitas pueden sufrir también cambios estructurales en el armazón. Por ejemplo, la zeolita intercambiada con ion amonio y alquilamonio (MH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ y $(CH_3)_4N^+$) seguido por la deshidratación y la eliminación de iones NH_4^+ como NH_3 , proporciona a la zeolita un mejoramiento térmico y estabilidad hidrotérmica, esto se ha visto que está relacionado con la eliminación de aluminio de las posiciones estructurales después del tratamiento. En algunas zeolitas sintéticas, los cationes de aluminio pueden ser sustituidos por iones galio y los iones silicio por iones de germanio. Esta sustitución se logra preparando una mezcla de reacción a partir de soluciones acuosas de galato de sodio, germanato de sodio y solución de silicio acuoso.

Además, en años recientes, nuevas reacciones de transformación de zeolitas han sido observadas y estudiadas por técnicas modernas. Las reacciones de transformación son la base de las aplicaciones generales de las zeolitas cristalinas en catálisis heterogénea, adsorción e intercambio iónico.

En general, las zeolitas presentan diversas reacciones químicas, que pueden ser clasificadas como:

- A. Deshidratación.
- B. Hidrólisis Catiónica.
- C. Reacciones de Transformación.
- D. Reacciones en Solución.
- E. Formación de Defectos estructurales.

A) DESHIDRATACION DE ZEOLITAS

Cambios Estructurales

Para la deshidratación de zeolitas se aprovecha la propiedad de que el agua zeolítica, en muchas zeolitas, se puede eliminar de manera continua y reversible, generalmente por la aplicación de calor. Muchas de las zeolitas, después de la deshidratación sufren perturbación irreversible de la estructura del armazón y de las posiciones de los cationes metálicos, por lo que la estructura se colapsa parcialmente y consecuentemente la rehidratación no se consigue de forma completa.

Los primeros estudios de la deshidratación de zeolitas se llevaron a cabo observando su pérdida de peso con el incremento de temperatura (87). De éstos estudios los primeros resultados fueron inconsistentes, principalmente debido a las variaciones en los métodos para determinar las curvas de deshidratación, así como las diferencias entre las muestras, principalmente minerales, que fueron estudiadas. Las interpretaciones estuvieron basadas en una determinación de isobaras de deshidratación y la capacidad de la zeolita deshidratada para rehidratarse completamente o adsorber otros gases y vapores. Actualmente, las interpretaciones de la naturaleza del agua en las zeolitas se fundan en los resultados de difracción por rayos X, análisis térmico, espectroscopía infrarroja, medidas por resonancia magnética nuclear y medidas dieléctricas (88).

En las zeolitas que sufren deshidratación de manera continua y reversible, se ha visto que, no se da un cambio sustancial en la topología de su armazón estructural. Únicamente, los cationes intercambiables que están localizados en los canales, coordinados con moléculas de agua, después de la deshidratación, pueden emigrar a diferentes sitios localizados en las paredes del canal u otras posiciones de coordinación.

En zeolitas que tienen varios sitios catiónicos, el efecto de la deshidratación total o parcial puede ser pronunciado. Las moléculas de agua están presentes en grupos que parecen estar unidos dentro de una fase intracristalina continua. Por lo que, la zeolita se puede considerar entonces, como un hidrato no estequiométrico, debido a que el agua está presente como una molécula huésped en la estructura (89).

En algunas zeolitas la deshidratación completa produce cambios irreversibles en la topología del armazón, debido al debilitamiento de enlaces en ciertas direcciones; los cationes intercambiables, inicialmente localizados en los canales, entonces pueden quedar atrapados. Una isobara de deshidratación está ilustrada esquemáticamente en la Fig. XXI.

Por otra parte, el análisis térmico diferencial (DTA), determina las temperaturas a las cuales las reacciones térmicas tienen lugar dentro de la muestra, así como el grado y naturaleza de estas reacciones, ya sean cambios exotérmicos o endotérmicos (90).

Mientras que, el análisis termogravimétrico (TGA), mide la pérdida en peso de la sustancia cuando se calienta a temperaturas elevadas. El método usado en la determinación de la curva de deshidratación es importante. En el método isotérmico, la muestra se calienta a una temperatura dada hasta que no ocurra una pérdida posterior en peso y entonces se va calentando a temperaturas sucesivamente mayores, manteniéndolas hasta que el peso sea nuevamente constante (91). Este proceso se repite hasta que no haya pérdidas posteriores en peso a la temperatura resultante máxima deseada. En otro método (dinámico), se procede calentando la muestra continuamente a una velocidad constante, mientras se registra la pérdida en peso. En ambos métodos, la concentración de vapor de agua en contacto con la muestra es importante. La variación en la concentración de vapor de agua, en contacto con la muestra, puede afectar grandemente el resultado.

Generalmente, la curva de análisis térmico es similar a la Fig. XXII. La disminución en la temperatura representa un cambio endotérmico asociado con la pérdida de agua mientras que el incremento de la temperatura representa un cambio exotérmico asociado con la conversión de la zeolita a otra fase amorfa o cristalina.

Cuando el proceso de deshidratación de la zeolita es sólo parcialmente reversible, esto es, cuando la estructura de la zeolita se altera topológicamente, la curva de deshidratación puede presentar escalones como los mostrados en la Fig. XXIII. Las curvas de análisis térmico diferencial correspondiente a estas curvas de deshidratación son bastante complejas (Fig. XXIV) (92).

Basándose en el comportamiento de deshidratación, las zeolitas pueden ser clasificadas en dos tipos: (a) aquellas en las cuales después de la deshidratación no se muestran cambios estructurales apreciables y presentan curvas de deshidratación continua como una función de la temperatura; y (b) aquellas zeolitas que sufren cambios estructurales con la deshidratación y muestran escalones u otras discontinuidades en las curvas de deshidratación.

El primer tipo de deshidratación y la curva de análisis térmico es característico de la zeolita A (Fig. XXV), zeolita X, Y (Fig. XXVI) y cabazita (Fig. XXVII), y el segundo tipo por las curvas para la zeolita natrolita, escolecita, y mesolita (Fig. XXVIII). En las últimas zeolitas, las moléculas de agua están arregladas en grupos dentro de la estructura y tienen diferentes volatilidades.

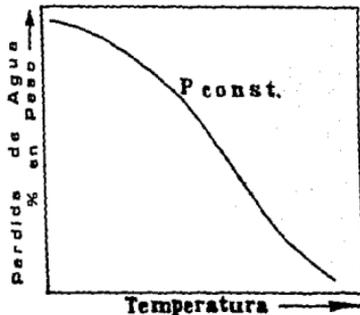


FIGURA XXI - Isobara de Deshidratación mostrando pérdida continua de agua con incremento de temperatura.

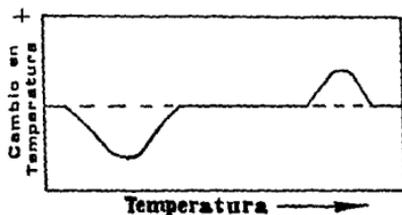


FIGURA XXII - Curva de Análisis Térmico Diferencial para una zeolita mostrando baja temperatura endotérmica causada por desorción de agua y alta temperatura exotérmica debida a pérdida de estructura.

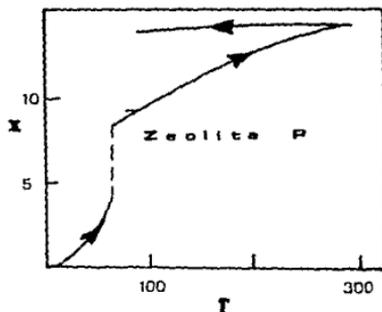
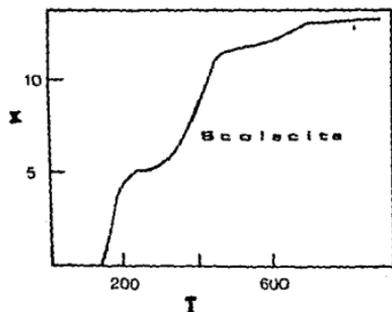


FIGURA XXIII- Curvas de Deshidratación para escolecita y zeolita P. La pérdida de agua en por ciento en peso está representada por x.

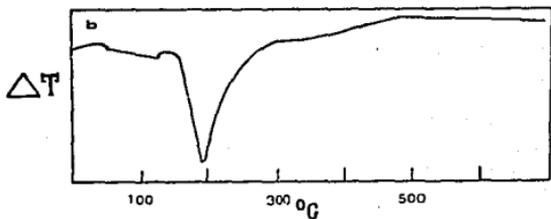
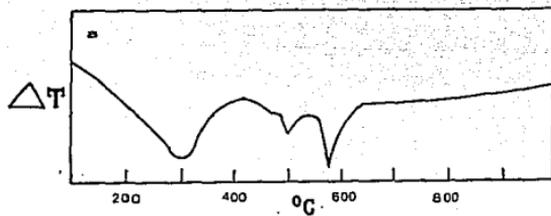


FIGURA XXIV - Curvas típicas de Análisis Térmico Diferencial para: (a) esolecita y (b) zeolita P.

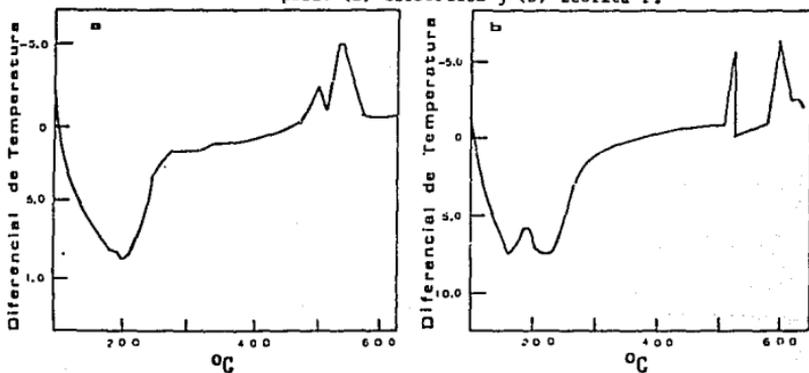


FIGURA XXV - Curvas de Análisis Térmico Diferencial para: (a) zeolita A y (b) zeolita A con calcio intercambiado.

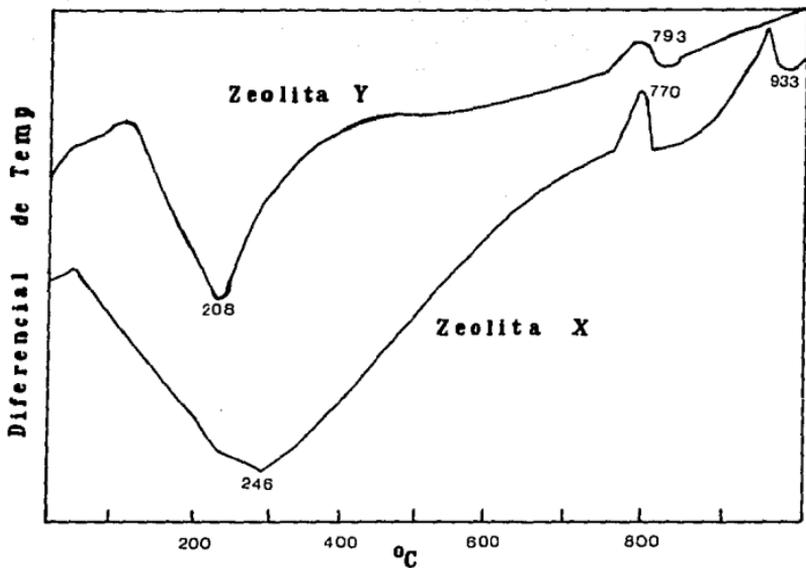


FIGURA XXVI - Curvas de Análisis Térmico Diferencial para zeolitas típicas X y Y. El pico de deshidratación endotérmica para zeolita X aparece aproximadamente 40° por encima de la zeolita Y.

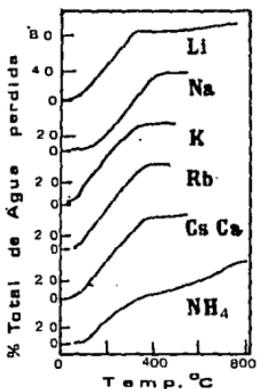
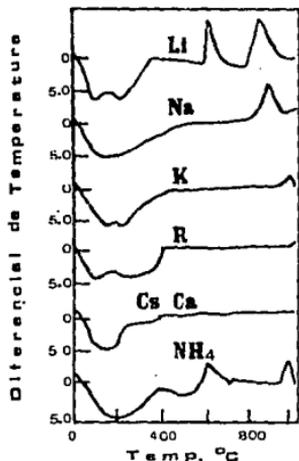
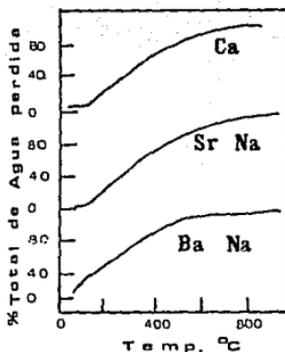
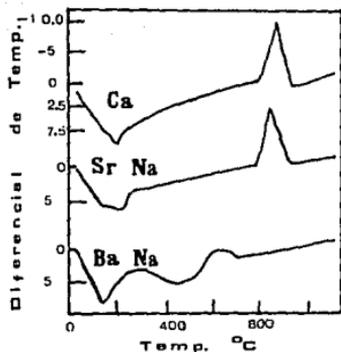


FIGURA XXVII - Curvas para cabazita intercambiada según el catión indicado.
 (a) Análisis Térmico Diferencial y (b) Análisis Termogravimétrico.

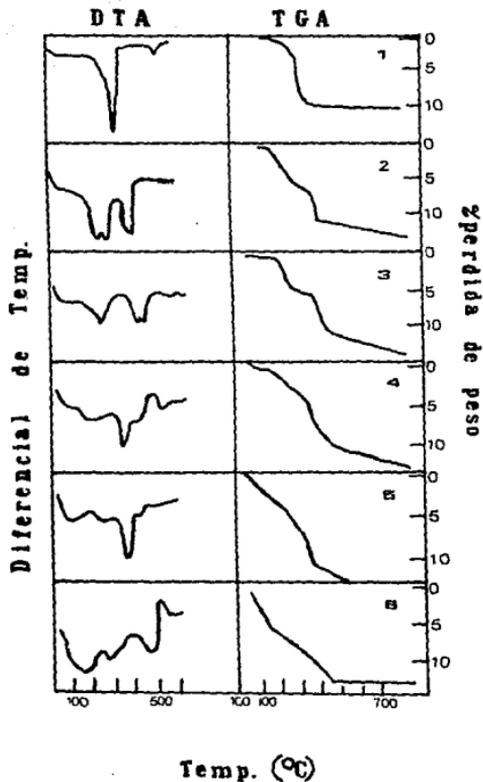


FIGURA XXVIII - Curvas de Análisis Térmico Diferencial y de Análisis Termogravimétrico para zeolitas del grupo natrolita. (1) natrolita (2) mesolita (3) escolécita (4) tomsonita (5) gonnardita (6) edingtonita.

Las curvas de deshidratación son obviamente diferentes, las de cabazita y las de otras zeolitas rígidas, ya que para estas zeolitas las curvas de deshidratación son continuas y lisas. Un resumen del comportamiento de deshidratación de zeolitas obtenido de la literatura está dado en la Tabla XI.

Zeolita A

La zeolita A presenta un patrón DTA típico de las zeolitas con estructuras tridimensionales estables. En éste, se muestra desorción continua de agua hasta 200°C y a partir de aproximadamente 480°C se puede apreciar una pérdida de estructura, teniéndose una pérdida total a 520°C (Fig. XXV).

A 800°C recristaliza a una estructura tipo β -cristobalita (Ver pp.79) la cual es probablemente un "material" derivado de la cristobalita(93). La adsorción de agua en zeolita A muestra alguna histéresis ligera, la cual puede estar relacionada con la difusión de las moléculas de H₂O dentro de las jaulas β pequeñas de su estructura.

B) HIDROLISIS CATIONICA Y GRUPOS HIDROXILO ESTRUCTURALES

La descripción formal de las estructuras cristalinas de las zeolitas no incluye grupos hidroxilos estructurales, como se encuentra en otros aluminosilicatos tales como arcillas minerales (p.ej. Caolín). La superficie intracristalina de las zeolitas no está tan bien definida y ordenada como se pensó en principio. La presencia de grupos hidroxilo estructurales, conocidos desde hace varios años, y su naturaleza, han sido estudiados por varios medios incluyendo espectroscopia infrarroja, análisis térmico, y rnm.

Grupos Hidroxilo Superficiales

Los grupos hidroxilos son necesarios para definir las caras de un cristal de zeolita, en posiciones donde el enlazado ocurriría normalmente con iones aluminio tetraédricos adyacentes o iones silicio. El número de grupos hidroxilo terminales o superficiales ha sido estimado como una función variable del tamaño del cristal, desde 0.15×10^{20} por gramo para una partícula de 1 μm a 1.4×10^{20} por gramo para un cristal de 0.1 μm (94).

La presencia de grupos hidroxilo en la superficie del cristal de la zeolita ha sido confirmada por la medición de una conductividad eléctrica superficial y por espectros de absorción infrarroja. El contenido de hidrógeno en las formas de sodio y calcio intercambiado de zeolitas X y Y fue medido por intercambio con deuterio, encontrándose valores experimentales muy similares a los calculados a

partir del número teórico de grupos hidroxilos terminales.

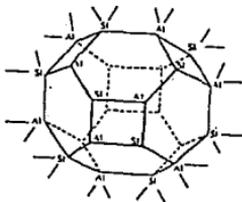
Grupos Hidroxilo Estructurales

En las zeolitas X y Y se observan en la región de alargamiento de los grupos hidroxilo, tres bandas infrarroja atribuidas a grupos OH estructurales.

Después de la hidratación, se observa en todos los casos una frecuencia alrededor de 3740 cm^{-1} que puede ser atribuida a grupos OH sobre la superficie o a una impureza de silicio amorfo.

Además, existen dos tipos de bandas de adsorción de los grupos hidroxilo estructurales, las cuales han sido atribuidas al enlace de átomos de hidrógeno con dos átomos de oxígeno diferentes en el armazón. El primer tipo, correspondiente a la banda HF (banda de alta frecuencia), a 3640 cm^{-1} , se da en las jaulas grandes que son accesibles a moléculas adsorbidas. El segundo tipo, representado por la banda LF (banda de baja frecuencia), a 3540 cm^{-1} , es menos accesible y probablemente escondido dentro de las jaulas β de la estructura.

Se acepta generalmente que, por razones electrostáticas, los protones enlazarían preferentemente a un oxígeno unido a dos átomos de aluminio. Como esta situación no existe, el protón enlaza preferentemente a un oxígeno estructural entre un silicio y un aluminio, mejor que al unido a dos átomos de silicio adyacentes (96)(Ver Representación Estructural).



Representación estructural de los átomos de silicio y aluminio en un cristal de zeolita.

TABLA XI

RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO DE DESHIDRATACION DE ZEOLITA

ZEOLITA	TGA ^{a,b}	DTA ^{c,d}	ESTRUCTURA
<u>Grupo I</u>			
Analcima	Cont., 400°; 8.7%	End. 200-400°	Ninguna arriba de 700°C
P	Esc., 83°; 16.9%	End. 190°	Estructura nueva a 530°C
<u>Grupo II</u>			
Erionita	Cont., 14.8%	End. 50-400°; Ex. 920°	Estable hasta 750°C
Offretita	Cont., 9.8%	End. 160, 410, 560°; Ex. 1092°	Sin cambio hasta 965°C
<u>Grupo III</u>			
A	Cont., 22.5%	End. 25-300°; Ex. 860-910°	Estable hasta 700°C
H-A	Cont., 15.0%	End. 100-200°; Ex. 350, 600, 860°	Estable hasta 700°C
<u>Grupo IV</u>			
Faujasita	Cont., 25%		Estable hasta 475°C
X	Cont., 26.2%	End. 50-350°; Ex. 772, 933°	Sin cambio a 700°C
Y	Cont., 26%	End. 100-400°; Ex. 793°	Sin cambio a 760°C
Cabazita	Cont., 23%	End. 25-300°; Ex. 900°	Sin cambio a 700°C

ZEOLITA	TGA ^{a,b}	DTA ^{c,d}	ESTRUCTURA
<u>Grupo V</u>			
Natrolita	Esc., 240°; 9.7%	End. 350°	Nueva estructura a 565°C; Amorfa a 785°C
Escolecita	Esc., 200, 400°; 14%	End. 225, 410°; Ex. 1000°	Descomposición de estructura a 490°C
<u>Grupo VI</u>			
Mordenita	Cont., 16%	End. 25-300°; Ex. 1000°	Sin cambio a 800°C
Zeolon-Na	Cont.	End. 25-300°; Ex. 1000°	Tiende a despodumenos a 750°C
<u>Grupo VII</u>			
Clinoptilolita	Cont., 14%	End. 125-300°; Ex. 1000°	Sin cambio a 750°C
Estilbita	Esc., 100, 200°; 17%	End. 191, 262°; Ex. 500°	Cambio a 120°; colapso a 400°C

a Cont. = pérdida continua con incremento de temperatura. Esc. = escalonada.

b Pérdida en porcentaje en peso basado en el peso original.

c End. = reacción endotérmica.

d Ex. = Reacción exotérmica.

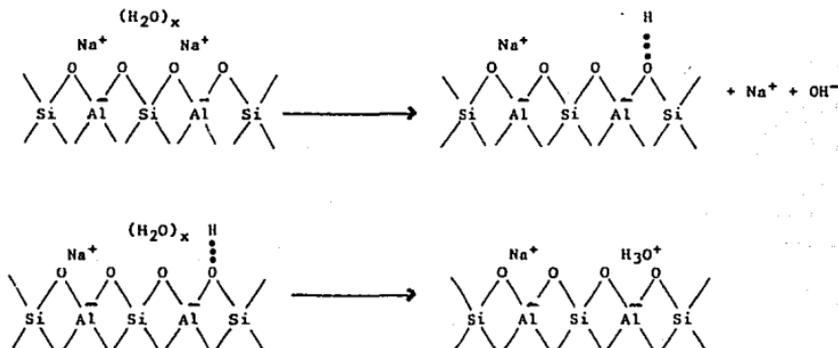
TGA = Análisis Termogravimétrico

DTA = Análisis Térmico Diferencial

Grupos Hidroxilo en Zeolitas con Cati3n Univalente

Las formas cati3nicas univalentes de zeolitas X y Y, a diferencia de las formas con ion intercambiado di o trivalente, no contienen los grupos hidroxilo estructurales de las bandas HF y LF. Sin embargo, debido a la hidr3lisis, se ha observado que las formas de cati3n univalente de algunas zeolitas, tales como la NaX, no contienen un total de cati3n intercambiabile equivalente al deducido del an3lisis quimico. Esto ha sido atribuido a una hidr3lisis parcial del cati3n, que da lugar a un reemplazamiento por hidronio, H_3O^+ (97). Estas formas con deficiencia cati3nica pueden presentar propiedades asociadas con grupos hidroxilo (Ver Esquema 1).

ESQUEMA 1. Hidr3lisis de Iones Univalentes.- Limitado a hidr3lisis de cationes que pueden dar lugar a alguna deficiencia cati3nica y reemplazamiento por grupos hidroxilo.



En algunas zeolitas ricas en silicio se pueden reemplazar los cationes intercambiables por hidr3geno o iones hidronio mediante el uso de un 3cido fuerte. Sin embargo, el tratamiento de una zeolita con un 3cido fuerte puede originar un ataque directo sobre el armaz3n del aluminosilicato y desaluminizaci3n. Las zeolitas, con una relaci3n Si/Al mayor a 1, al someterlas a una hidr3lisis suave experimentan inestabilidad. Igual ocurre con las zeolitas con mayor contenido de silicio. En general, la hidr3lisis del cati3n intercambiabile aparece preferentemente en las zeolitas ricas en al3mina.

C) REACCIONES DE TRANSFORMACION

Transformación Hidrotérmica de Zeolitas

La estabilidad de las zeolitas minerales y sintéticas, así como sus cambios estructurales cuando se exponen a vapor de agua a temperaturas y presiones elevadas (p.ej., estabilidad hidrotérmica), son importantes para el entendimiento del mecanismo y condiciones de recristalización. La transformación de zeolitas o su recristalización, a temperaturas elevadas en presencia de vapor de agua, es diferente a las reacciones de recristalización o transformación de zeolitas que se dan en soluciones tales como las de bases fuertes.

Debido a la metaestabilidad termodinámica del magma hidrotérmico una zeolita puede transformarse en otra especie cristalina después de cierto tiempo. La información sobre la estabilidad de las zeolitas es importante cuando se consideran sus aplicaciones comerciales como tamices moleculares, en procesos catalíticos y de adsorción, donde está presente el vapor de agua a temperaturas elevadas.

Un método experimental utilizado para estudiar el comportamiento de la zeolita a temperaturas elevadas y con un exceso de vapor de agua, está basado en el calentamiento de muestras de zeolita en un recipiente sellado a una presión constante de vapor de agua de varios miles de atmósferas (98). Diferentes formas catiónicas presentan estabilidades relativas diferentes, así como conversiones estructurales a otra zeolita y/o productos tipo no zeolíticos. Por ejemplo, cabazita con calcio intercambiado (cabazita Ca^{EX}) convertida a una estructura filipsita y cabazita Na^{EX} a una analcima.

Las transformaciones de este tipo son generalmente dependientes del tiempo, y consecuentemente, pueden ser estudiadas como una función del tiempo, a presión y temperatura constante. Los límites de estabilidad, tiempo-temperatura, de varias zeolitas sintéticas y varias de sus formas ion intercambiado bajo condiciones hidrotérmicas están resumidos en la Fig. XXIX(99) (estos diagramas son diagramas de reacción y no deben ser interpretados como diagramas de fase de equilibrio debido a presencia de condiciones de no equilibrio).

Debido a que los experimentos son realizados en presencia de un exceso de agua, puede darse una disolución preferencial de la zeolita inicial dentro del agua. Muchas zeolitas no se transforman en productos de la misma composición química. Por ejemplo, la zeolita sintética A se convierte a una zeolita tipo analcima, la cual tiene menos Al_2O_3 y Na_2O , lo cual indicaría disolución preferencial de estos componentes. La zeolita A es estable por un día a $220^\circ C$, pero se convierte después de periodos grandes de tiempo en la zeolita F, la cual finalmente pasa a una fase tipo analcima.

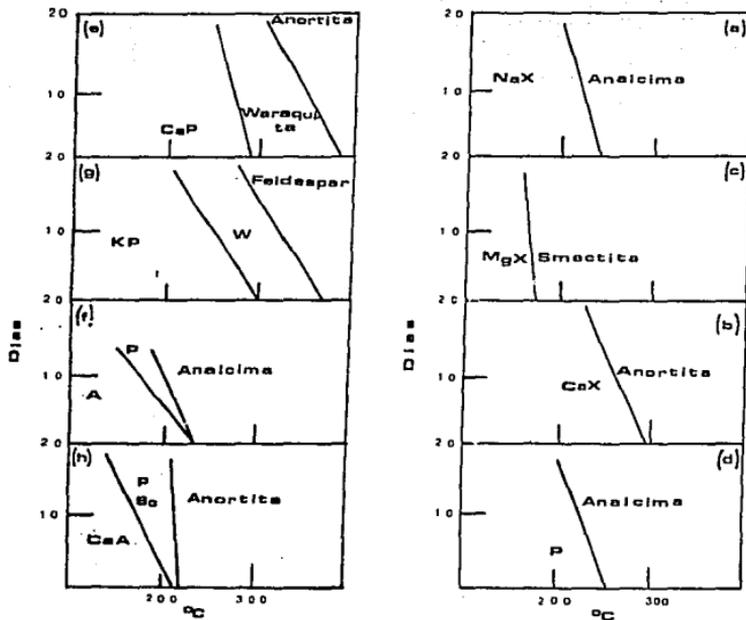


FIGURA XXIX - Diagramas de Tiempo-Temperatura mostrando transformación hidro-térmica de algunas zeolitas a 20000 psi de presión de H_2O . La composición (en moles de óxidos) de los materiales iniciales es la siguiente:

(a) Zeolita X, NaX	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot 4.3H_2O$
(b) Calcio X	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot nH_2O$
(c) Magnesio X	$MgO \cdot 0.81 \cdot Na_2O \cdot 0.19 \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot nH_2O$
(d) Zeolita P	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5.5SiO_2 \cdot 4.3H_2O$
(e) Calcio P	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4.9SiO_2 \cdot 5.5H_2O$
(f) Zeolita A, NaA	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.9SiO_2 \cdot 3.7H_2O$
(g) Potasio P	$K_2O \cdot 0.88 \cdot Na_2O \cdot 0.12 \cdot Al_2O_3 \cdot 4.8SiO_2 \cdot 2.8H_2O$
(h) Calcio A	$CaO \cdot 0.96 \cdot Na_2O \cdot 0.04 \cdot Al_2O_3 \cdot 1.9SiO_2 \cdot 5H_2O$

Efecto de Vapor de Agua a Temperaturas Elevadas

a) Factores que Afectan la Estabilidad de una Zeolita A en Vapor de Agua

La interacción del vapor de agua con la zeolita A y su efecto sobre las propiedades se ha estudiado, considerando los siguientes parámetros: (a) el catión intercambiado en la zeolita y el grado de intercambio iónico; (b) la temperatura del vapor de agua; (c) la presión parcial del vapor de agua sobre la zeolita; y (d) la duración del tratamiento con vapor de agua (101). El estudio se hizo midiendo la adsorción de vapor de agua por la zeolita antes y después del tratamiento con vapor de agua.

Para el caso de zeolita NaA, el cambio de estructura demostró ser altamente dependiente de la presión parcial del vapor de agua. La zeolita es sensible a pequeñas cantidades de vapor de agua, a una temperatura de 600°C.

Por otra parte, el intercambio del catión tiene un efecto pronunciado. La forma intercambiada de litio se comporta similarmente a la forma del catión sodio, mientras que con el cesio, el cual puede ser intercambiado hasta un nivel del 30%, se observa un incremento en estabilidad. Similarmente, el potasio intercambiado incrementa la estabilidad hidrotérmica después de un 40% de intercambio. El intercambio con cationes divalentes, calcio, magnesio, y estroncio, aumenta la estabilidad hidrotérmica, obteniéndose el mayor efecto con magnesio. Se observó, además, que la estabilidad disminuye con el incremento del radio iónico de los cationes divalentes. Con los iones univalentes ocurrió lo contrario, un ion grande, como el cesio, produjo el mayor aumento en estabilidad.

b) Cerrado de Poro en Zeolita A

La eliminación ineficiente o lenta de agua, en contacto con cristales de zeolita a temperaturas elevadas, puede producir efectos poco comunes. En presencia de vapor de agua, la zeolita NaA puede perder capacidad de adsorción para ciertos gases, tal como el oxígeno.

Este efecto del vapor de agua sobre las características de adsorción de las zeolitas, es lo que se conoce como "cerrado de poro". La técnica basada en este efecto reduce el tamaño de poro efectivo y, generalmente, se hace con el fin de variar el comportamiento tamiz molecular de una zeolita.

Coincidentemente, con el decremento en adsorción de gas ocurren cambios cristalográficos, los cuales, no indican degradación estructural y son reversibles (Tabla XII). El efecto de vapor de agua se demuestra por cambios en la adsor-

ción de oxígeno y agua, y por cambios en el patrón de la difracción de polvos por rayos X (la intensidad de ciertos ángulos bajos de rayos X cambian). Estos cambios son más evidentes en zeolita A en las reflexiones (100) y (110) y son ilustradas por la relación de intensidades.

También se conoce el efecto de compresión de la zeolita; esto es, después de comparar los resultados obtenidos con polvo de zeolita suelto y con pastilla de zeolita formada por presión en frío, excepto alguna variación en ciertas intensidades, la cristalinidad de la zeolita no se afecta.

Este efecto de "cerramiento de poro", se demuestra también por el incremento de aproximadamente 0.5 unidades en el pH de una lechada de agua, indicando la salida de base libre de la zeolita. Otras variaciones perceptibles son la aparición de la reflexión (200) en el patrón de difracción de rayos X, de la zeolita tratada con vapor, y un decremento en el índice de refracción.

En la Tabla XIII se muestran datos que hacen ver que la composición química de la zeolita A, no está directamente relacionada con el efecto de cerramiento de poro. La zeolita A no estequiométrica, la cual aparece conteniendo sodio y iones aluminato ocluidos, produce aproximadamente los mismos resultados cuando se somete a concentraciones altas de vapor de agua a 450°C, que las de la zeolita con proporciones estequiométricas correctas y especies aluminato no ocluidas.

El efecto de vapor de agua sobre las características de adsorción de la zeolita A (cerrado de poro), puede en algunos casos hacerse reversible mediante la suspensión de la zeolita en agua y reactivación, o deshidratación en vacío, como se muestra en la Tabla XII.

En resumen, parece que la zeolita NaA expuesta a vapor a altas temperaturas experimenta migración catiónica, evidenciada por cambios en las intensidades de ciertas reflexiones de rayos X. Además, la hidrólisis catiónica de algunos iones Na^+ (probablemente localizados en las jaulas α) origina la formación del ion hidroxilo. Sin embargo, el reemplazamiento parcial de sodio por calcio, reduce la hidrólisis e inhibe la migración catiónica (100).

El calentamiento prolongado a 350°C de la zeolita A en nitrógeno seco por 10 horas produce también un cambio de intensidad en las reflexiones (110) y (100), pero de una extensión menor.

TABLA XII

EFECTO DEL VAPOR DE AGUA SOBRE ZEOLITA A^a

ZEOLITA	ADSORCION DE O ₂ ^b	pH ^c	I(110)/I(100)
Polvo NaA	19.6	11.1	1.8
Granulo ^d NaA	3.5	11.5	1.38
Polvo NaA, sin tratar	25.0	10.5	0.7
CaA ^e	19.7	11.1	0.7

a = Calentamiento en vapor a 450°C por 7 horas.

b = -183°C, 700corr.

c = pH medido en lechada conteniendo 3g/50cm³H₂O

d = Presión de enfriamiento a 10,000psi.

e = Nivel de intercambio = Ca₂ de 0.22

TABLA XIII

EFECTO DE VAPOR SOBRE POLVO DE ZEOLITA A CON COMPOSICION VARIABLE^a

COMPOSICION, MOLES BASE ANHIDRA	I(110) ANTES	I(100) DESPUES	pH ^b	
			ANTES	DESPUES
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	0.73	1.22	10.6	10.9
0.96Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .1.845SiO ₂	0.68	1.22	11.0	11.5

a = Calentamiento en tubo cerrado a 450°C por 3 horas.

b = 3g/50cm³ de H₂O

Transformaciones de Zeolitas Deshidratadas

Cuando las zeolitas se calientan en aire a elevadas temperaturas, después de la deshidratación, la estructura del cristal de la zeolita finalmente se rompe dando lugar a la formación de un sólido amorfo y/o la recristalización de alguna especie no zeolítica. Por ejemplo:

Zeolita A	—————>	β -Cristobalita		
	800°C			
Zeolita X	—————>	Carnegeita		
	1000°C			
Mg ^{ex} X	—————>	Cristal	—————>	Cordierita
	1500°C		1000°C	
Zeolita Y	—————>	Cristal		
	1000°C			

En la Tabla XIV (102) se da la información de la estabilidad térmica de las zeolitas sintéticas X, Y y A, y en la Figura XXX se da un diagrama de estabilidad en la zeolita Y.

La cristalinidad fue determinada promediando las intensidades de las refracciones de polvo de rayos X, seleccionadas para cada zeolita. Cada punto, de la curva de la Figura XXX, fue obtenido usando una nueva muestra para evitar efectos acumulativos. Todas las zeolitas estudiadas presentan el mismo tipo de curva de descomposición, caracterizada por la pérdida completa de la estructura cristalina en un intervalo de temperatura estrecho.

La curva de pérdida de peso presenta un cambio sustancial en el intervalo de temperatura en el cual se destruye la estructura del cristal. Para iones univalentes se observó una pérdida pequeña en adición a la pérdida por deshidratación. Esta es seguida por otra pérdida adicional con la consiguiente descomposición de la estructura. Para iones polivalentes, tales como calcio o lantano, la curva de pérdida de peso tiene etapas adicionales. Estas etapas pueden deberse a la pérdida de agua de los cationes hidroxilados en la estructura.

ESTA TESIS NO DEBE ⁷⁹
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TABLA XIV

ESTABILIDAD TERMICA DE ZEOLITA A EN AIRE ^a

ZEOLITA	Si/Al ₂	A _z (b)	T _i (c)	T _{0.5} (d)
NaA	2	1	660	755
Li ^e XA	2	0.89	660	675
K ^e XA	2	1	800	825
NH ₄ ^e XA	2	0.5	120	140
Hg ^e XA	2	0.92	620	755
Ca ^e XA	2	0.96	540	830
Ba ^e XA	2	1	90	100
La ^e XA	2	0.11	740	800

a = Calentado por 16 horas en aire después deshidratación por 2 horas (en aire) a 350°C.

b = Fracción equivalente de catión intercambiado en zeolita.

c = Temperatura a la cual la degradación estructural es primero observada del patrón del polvo por rayos X, en °C.

d = Temperatura a la cual la estructura es 50% destruida, en °C.

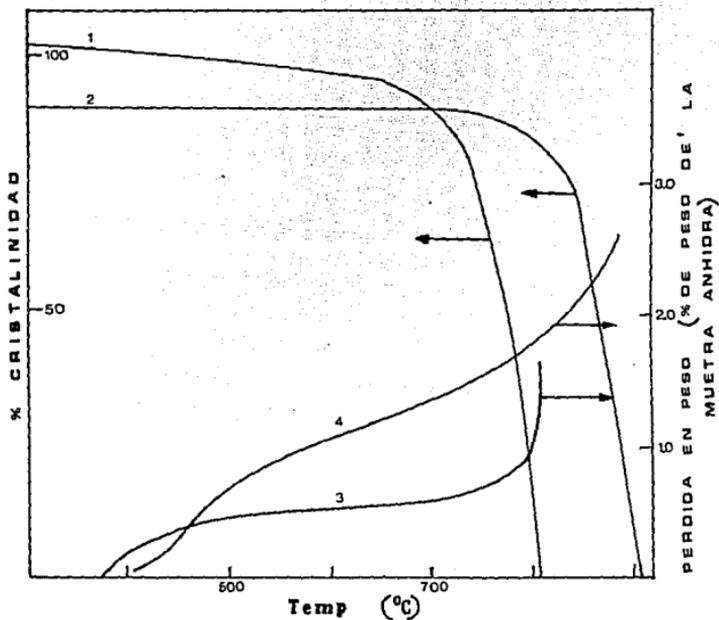
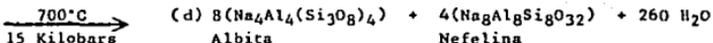
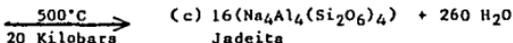
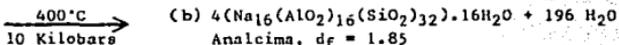
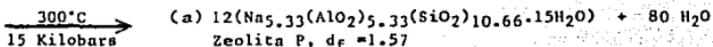


FIGURA XXX- Estabilidad térmica en aire de la zeolita Y. Calentada por 16 horas después de una deshidratación inicial en aire a 350°C. Relación Si/Al = 1.75; Calcio intercambiado = 0.91 fracción en el equilibrio. (1) Cristalinidad NaY; (2) Cristalinidad CaY; (3) Pérdida en peso NaY; (4) Pérdida en peso CaY.

Transformación de Zeolitas a Altas Presiones

A muy altas presiones y temperaturas, las zeolitas se transforman a aluminosilicatos densos. Esto se puede ilustrar por la recristalización muy conocida de analcima a jadeita y a piroxeno. La transformación de zeolita sintética Y a jadeita se ha estudiado con los resultados resumidos en la Tabla XV (103) y el Esquema 2.

ESQUEMA 2. Transformación de Zeolita Y, cuya densidad estructural(d_f) es 1.25
 $Na_{64}((AlO_2)_{64}(SiO_2)_{128}) \cdot 260H_2O$



Transformación de Zeolitas Deshidratadas por Fases Volátiles Diferentes al Agua

Algunos compuestos inorgánicos volátiles adsorbidos en la zeolita pueden llegar a reaccionar en su interior. Por ejemplo, el tetrafluoruro de silicio, SiF_4 , se adsorbe irreversiblemente sobre zeolita NaA a $0^\circ C$. Además, después de mantener a la zeolita a $200^\circ C$ en presencia de SiF_4 , se obtuvieron isotermas de adsorción reproducibles. Por esto, se concluyó que la reacción ocurre entre grupos hidroxilos residuales en la zeolita y el SiF_4 , dado que se observó una reducción en la capacidad de adsorción de nitrógeno.

Por otra parte, se hicieron intentos para hacer reaccionar SiF_4 adsorbido y aminas dentro de la estructura de la zeolita, adsorbiendo primero amonio o metilamina y posteriormente tratando la zeolita con SiF_4 a $-78^\circ C$. De esta reacción se encontró un aducto en fase gaseosa de composición $SiF_4 \cdot 2NH_3$. La relación SiF_4 a NH_3 en la zeolita NaA fue 1:1 y, aparentemente, no debe sobrepasarse esta relación dentro de la zeolita.

TABLA XV

ALGUNOS PRODUCTOS DE LA TRANSFORMACION DE
ZEOLITA Y A ALTAS PRESIONES

TEMP(°C)	PRESION(KILOBARS)	PRODUCTOS
300	15	P
400	10	Analcima
400	25	Jadeita
500	5	Analcima
500	20	Jadeita
600	5	Analcima
600	25	Jadeita
700	15	Albita

D) REACCIONES EN SOLUCION

Reacciones con Acidos Fuertes

Primeramente, se reconoció que las zeolitas minerales se descomponen por acción de diversos ácidos minerales, muchas de ellas con la subsecuente formación de geles (104). Posteriormente, se llevó a cabo una clasificación detallada de silicatos minerales que esta relacionada con la estructura interna (105). Los silicatos derivados del tratamiento con ácidos fuertes pueden ser clasificados dentro de uno de dos grupos: (1) aquéllos que separan silicio insoluble sin la formación de un gel y (2) aquéllos que gelatinizan por el tratamiento ácido.

La regla generalmente aceptada, es que las zeolitas que tienen una estructura de armazón con una relación Si/Al de 1.5 o menos gelatinizan. Mientras que, las zeolitas con una relación Si/Al mayor a 1.5, generalmente, se descomponen y forman un precipitado de silicio hidratado. La zeolita A, por ejemplo, se descompone rápidamente por HCl y precipita un gel claro.

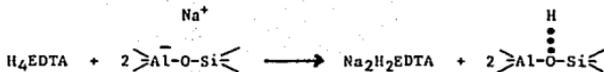
La mordenita, y su variedad sintética, Zeolon, así como la erionita mineral, son estables en soluciones acuosas de ácidos y pueden ser convertidas a la forma hidrógeno, completamente, por intercambio iónico entre los iones metálicos y iones hidronio, H_3O^+ . Bajo condiciones hidrotérmicas, estas zeolitas hidrógeno reorganizan a caolinita (106).

Debido a que las zeolitas son deficientes en aluminio con respecto al caolín, se le añade aluminio adicional en forma de una sal, tal como cloruro de aluminio, $AlCl_3$. Por ejemplo, en la forma hidrógeno del mineral erionita, se encontró que se transforma a la estructura tipo caolín a temperaturas menores a $175^\circ C$. Mientras que la erionita pretratada con $AlCl_3$, se transforma en 10 días a $175^\circ C$. Se propuso que el mecanismo iniciador es el cambio de coordinación de aluminio de 4 a 6, originado por la presencia de iones hidronio. Esto produce unidades $Si^{IV} - O - Al^{VI}$ las cuales tienen una fuerte tendencia a polimerizarse formando la estructura característica del caolín. El primer paso de la transformación es la hidratación del aluminio tetraédrico con un cambio en coordinación a octaédrico.

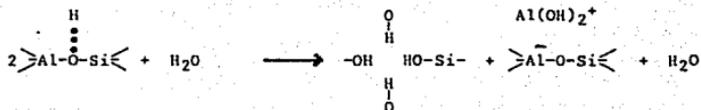
Por otra parte, la desintegración de estructuras de zeolitas por ácido fuerte está relacionada con el número de átomos de aluminio en posiciones tetraédricas en el armazón. En ellas parece darse el ataque ácido, probablemente por hidrólisis. La eliminación de aluminio de los sitios tetraédricos de la zeolita Y por tratamiento con ácido tetracético etilendiamina (H_4EDTA) ha sido reportado por G.T. Kerr.

El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente:

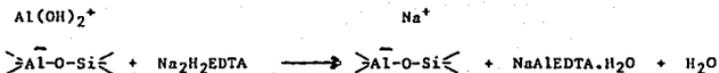
a)



b)



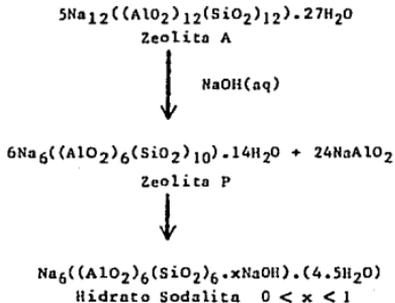
c)



Reacciones con Base Fuerte

Muchas de las zeolitas sintéticas, aunque estables bajo las condiciones particulares de su síntesis, pueden experimentar conversión a especies diferentes con el tiempo. Así cuando la zeolita A se expone a soluciones diluidas de hidróxido de sodio por períodos prolongados de tiempo se convierte a la zeolita fase P. En soluciones más concentradas, se convierte posteriormente en el hidrato hidroxisodalita, HS.

ESQUEMA 3



Aparentemente, la disolución de fase zeolita A es seguida por recristalización de la fase P en disolución. Estudios por microscopía electrónica indican que la fase P en muchas ocasiones cristaliza sobre la superficie de los cristales A presentes en el sistema. El proceso no está verdaderamente en equilibrio dado que la zeolita P posteriormente se transforma a hidroxisodalita hidratada.

E) DEFECTO DE ESTRUCTURAS - ESTABILIZACION - ZEOLITAS SUPERESTABLES

Durante las primeras investigaciones, la deshidratación y descomposición térmica de zeolita Y intercambiada con amonio se conoció como "descationización"(107). El producto de esta descomposición es una zeolita cristalina, de la que se eliminaron los cationes por intercambio extensivo de NH_4^+ seguido por una deshidratación y eliminación de iones NH_4^+ como NH_3 . Entonces, el proceso de descationización consiste de (a) desamoniación, en referencia a la eliminación de iones amonio como amoniaco y (b) deshidroxilación, o eliminación de grupos hidroxilo en forma de agua.

La zeolita Y descationizada mejora su comportamiento térmico y estabilidad hidrotérmica(108). Esta forma se conoce como zeolita ultraestable y mantiene su estructura después de un calentamiento superior a los 1000°C. Para evitar confusión, ésta y materiales similares son referidas en general como zeolitas superestables.

1.3 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

El primer uso práctico de zeolitas probablemente ocurrió hace aproximadamente 2000 años cuando la piedra de zeolita natural fue explotada para uso en construcciones de piedra (109), aunque, las zeolitas no fueron reconocidas como una nueva especie mineral hasta hace 200 años(110). La primera propiedad fisicoquímica de zeolitas que tuvo una aplicación - intercambio catiónico - fue investigada por Eichorn, hace 100 años aproximadamente(111). Esto llevó al desarrollo de aluminosilicatos amorfos sintéticos como material comercial para intercambio catiónico (permutitas) a principios del siglo XX(112), este material fue usado primeramente en ablandamiento de agua.

Por otra parte, la primera aplicación de zeolita deshidratada como tamiz molecular en la separación de mezclas de gas fue demostrada por Barrer en 1945, quien uso la zeolita mineral cabazita(113). Las zeolitas sintéticas fueron introducidas y usadas comercialmente como tamiz molecular adsorbente en 1954(114). En un espacio de 25 años, la síntesis, ciencia y tecnología de zeolitas han alcanzado reconocimiento mundial.

Aunque, solo un pequeño número de zeolitas minerales y sintéticas ha alcanzado la etapa de comercialización, el potencial es obviamente inmenso. Los principales tipos de zeolita usados comercialmente - principalmente como adsorbentes, catalizadores e intercambiadores iónicos - están listados en la Tabla XVI.

De los doce tipos básicos utilizados, algunos están restringidos a una sola aplicación tales como las zeolitas F y W en intercambio iónico y la ZSM-5 en catálisis, otros, tal como zeolita Y, se usa extensivamente en adsorción y catálisis.

Bases Químicas Estructurales para Aplicaciones

Los factores principales que determinan el uso comercial de zeolitas son los siguientes:

- (a) química estructural,
- (b) disponibilidad, y
- (c) costo.

TABLA XVI

TIPOS DE ZEOLITA EN APLICACIONES COMERCIALES

ZEOLITAS MINERALES	
Mordenita	
Cabazita	
Erionita	
Clinoptilolita	
ZEOLITAS SINTETICAS	
A	Formas Na, K, Ca.
X	Formas Na, Ca, Ba.
Y	Formas Na, Ca, NH_4 , tierras raras.
L	Formas K, NH_4 .
Omega	Formas Na, H.
Zeolon y Mordenita	Formas Na, H.
ZSM-5	Varias formas.
F	Forma K.
W	Forma K.

En el apartado de química estructural se incluyen todos los aspectos estructurales y químicos importantes de la zeolita que determinan o controlan las aplicaciones buscadas. Estos se resumen en la Tabla XVII.

TABLA XVII

ASPECTOS QUÍMICOS ESTRUCTURALES DE ZEOLITAS

Armazón, topología y composición.

Huecos internos y canales.

Propiedades de intercambio catiónico.

Propiedades Físicas - tamaño de partícula, morfología.

Estabilidad estructural en ambiente hostil.

Defectos estructurales.

La topología del armazón se refiere al arreglo geométrico tridimensional de la unidad estructural tetraédrica básica.

La composición química del armazón controla su carga e influye en la estabilidad estructural. Las zeolitas ricas en silicio tal como mordenita, por ejemplo, son más estables a altas temperaturas y ambientes reactivos. Zeolitas "análogas" han sido preparadas, las cuales son esencialmente silicio puro(115). La carga del armazón influye en los campos electrostáticos y esto altera fuertemente la interacción de la zeolita con moléculas adsorbidas.

El volumen de huecos internos y el acceso están determinados, fundamentalmente, por la topología del armazón y, secundariamente por la presencia de especies no estructurales (agua, cationes y otros oclusivos). En general, los huecos internos consisten de: (a) canales unidireccionales o interconectados, o (b) huecos en forma de cavidades mutuamente interconectados a través de aperturas de anillos de tetraedros, los cuales varían de seis a doce miembros.

Las zeolitas tienen una carga negativa intrínseca la cual origina la propiedad importante de intercambio iónico. Las propiedades de intercambio catiónico tales como selectividad catiónica y capacidad de intercambio están controladas por la estructura de la zeolita (composición, localización del catión).

Aunque, las estructuras de las zeolitas se discuten, generalmente, en términos de conceptos idealizados, la presencia de diversos tipos de defectos estructurales es básica para impartir las características esenciales en muchas aplicaciones, catálisis en particular. Estos pueden ser resumidos como sigue:

- Grupos Hidroxilo Superficiales. Las superficies de los cristales de zeolita terminan en grupos OH debido a hidrólisis de los cationes superficiales.
- Defectos de Llenado. Diferentes segmentos del armazón pueden ser ordenados en más de un arreglo para producir defectos de llenado, lo cual obstruye canales intracristalinos.
- Iones Ocluidos. Durante la síntesis especies diversas, iónicas o no, pueden ser atrapadas en los canales y huecos. Como ejemplo están OH^- , AlO_2^- , R_4N^+ y silicio amorfo.
- Disociación Electrolítica. La forma de metal alcalino de la zeolita puede actuar como la sal de un ácido débil y experimentar disociación hidrolítica, por ejemplo, cuando la zeolita A es suspendida en agua produce iones Na^+ y OH^- libres.
- Cationes Desplazados. Durante el tratamiento térmico o deshidratación, los cationes metálicos mal coordinados pueden estar "trenzados izquierdamente" en sitios inestables.
- Grupos Hidroxilo. Los grupos hidroxilo reemplazan a los cationes en el armazón, como resultado de desamonización o hidrólisis parcial de cationes polivalentes intercambiados.
- Desaparición de Átomos T. Los átomos que forman parte de la estructura tetraédrica tal como Al, pueden ser eliminados por tratamiento hidrotérmico o químico dando lugar a un vacío.
- Armazón Interrumpido. En algunos tipos de armazón de aluminosilicatos se sabe de la existencia de algunos átomos de oxígeno específicos sin compartir.

El crecimiento del uso industrial de zeolitas ha sido muy rápido. Se inició a fines de 1950 como agente secante. A principios de los años 60 las zeolitas invadieron la industria del petróleo. Actualmente, uno de los principales usos de la zeolita es como componente de mezclas detergentes.

Los usos comerciales conocidos actualmente de zeolitas en adsorción, intercambio iónico y catálisis se resumen brevemente en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

RESUMEN DE APLICACIONES DE ZEOLITAS

<p>EN ADSORCION</p> <p>Regenerativa</p> <ul style="list-style-type: none"> - Separación basada en tamización - Separación basada en selectividad <p>No-Regenerativa</p> <ul style="list-style-type: none"> - Secado - Refrigerantes <p>Purificación</p> <p>Separación de masa</p> <p>Criosorción</p>
<p>EN INTERCAMBIO IONICO</p> <p>Proceso Regenerativos</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eliminación de NH_4^+ - Separaciones metálicas, eliminación de agua residual. <p>Procesos No- Regenerativos</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eliminación y almacenamiento de radioisótopos. - Producción de detergentes. - Regeneración por diálisis de índole artificial. <p>Acuicultura - eliminación de NH_4^+</p> <p>Alimentación de rumiante con nitrógeno no proteínico (NPN).</p> <p>Intercambio Iónico en Fertilizadores.</p>

EN CATALISIS

Conversión de Hidrocarburos.

- Alquilación
- Cracking
- Hidrocracking
- Isomerización

Hidrogenación y deshidrogenación

Hidrodealquilación

Metanación

Tipo Reformación Selectiva

Deshidratación

Metanol a gasolina

Catálisis orgánica

Reacciones Inorgánicas

- Oxidación de H_2S
- Reducción de NO a NH_3
- Oxidación de CO
- $H_2O \rightarrow O_2 + H_2$

1.4 ADSORCION POR ZEOLITAS

Las primeras observaciones experimentales, de la adsorción de gases sobre zeolitas y su comportamiento como tamiz molecular, fueron llevadas a cabo con zeolitas minerales.

Varios términos han sido usados para describir la penetración y contención de moléculas en zeolitas cristalinas deshidratadas. Estos incluyen oclusión, absorción, intercalación, persorción, sorción, y adsorción. En este trabajo, se usará el término adsorción debido a que éste es el que mejor describe la interacción entre una molécula y una superficie, tanto si es una superficie externa de un sólido o la superficie enrollada interna de un cristal de zeolita microporosa deshidratada.

El estudio de la adsorción de gases y vapores sobre sólidos, data de las pruebas en lana, realizadas por Gideon en el año 1100 A.C.(116), y de los primeros experimentos de Scheele y Abbé F. Fontana (117). Muchos de estos trabajos iniciales sobre la adsorción de gases fueron llevados a cabo sobre zeolitas estables, las cuales conservaban su estructura después de la deshidratación. Esto provocó, que se realizarán muchas investigaciones sobre el fenómeno de hidratación-dehidratación reversible de zeolitas minerales.

En 1840 A. Damour, observó que los cristales de zeolita podrían ser reversiblemente deshidratados sin ningún cambio aparente en su transparencia o morfología (118). Debido a esto, surgió la idea de que la estructura de las zeolitas deshidratadas consistieran de armazones esponjosos abiertos. Esta idea se debe a G. Friedel (119), quien observó que varios líquidos tales como alcohol, benceno, cloroformo, disulfuro de carbono, y mercurio eran ocluidos por zeolitas. El encontró que el índice de refracción de la zeolita cambiaba durante esta adsorción.

Por otra parte, la adsorción de gases por zeolitas deshidratadas fue estudiada por F. Grandjean en 1909 (120). El observó que la cabazita adsorbía amonio, aire, hidrógeno, disulfuro de carbono, ácido sulfhídrico, iodo, y bromo. Y que cuando el mercurio se calentaba a altas temperaturas, su vapor también era adsorbido.

Otras observaciones fueron, que el cristal de zeolita deshidratada adsorbía rápidamente vapor de agua, alcohol metílico, alcohol etílico, y ácido fórmico; sin embargo, cuando se exponía a acetona, éter, o benceno no se daba la adsorción (121).

De estas observaciones, McBain dedujo que la apertura del poro de los cristales de la cabazita debería de ser menor a 5Å de diámetro, por lo que, estableció el término "tamiz molecular" para describir este fenómeno de adsorción selectiva, o "persorción" (117).

Además, McBain dedujo que los intersticios o ultraporos dentro del retículo cristalino podrían contener cualquier molécula, la cual sería lo suficientemente pequeña para penetrar al cristal. Que la fase adsorbida dispersa totalmente en los vacíos internos del cristal, sin desplazamiento de ningún átomo, formaría la estructura permanente del cristal. Y, que cuando se exponen a un gas o un líquido, los vacíos intracristalinos y canales de una zeolita deshidratada, se llenan con las especies moleculares concernientes.

Cuando el llenado de los vacíos internos del cristal es completo, no ocurre más adsorción. La cantidad de gas o líquido adsorbido por un sólido depende de la presión, temperatura, naturaleza del gas y la naturaleza del sólido.

Estos resultados se ilustran en la Fig. XXXI mediante la isoterma de Langmuir para la adsorción de nitrógeno sobre cabazita deshidratada. Es evidente que a una temperatura de 89.2°K, los huecos se llenarían por adsorción a una muy baja presión, menor de 100 torr. Debido a las características inherentes a la estructura del cristal de zeolita, la adsorción de una molécula huésped depende parcialmente de su polaridad y polarizabilidad. La forma de la isoterma está determinada por la energía de interacción molécula - zeolita. Una molécula polar, tal como agua, es adsorbida muy fuertemente, dando lugar a una isoterma con forma rectangular.

Las primeras investigaciones probaron que las zeolitas minerales mostraban la mayor estabilidad con la deshidratación, en particular cabazita y mordenita. En adición a los estudios extensivos de la adsorción de gases permanentes, Barrer e Ibbitson determinaron la adsorción de hidrocarburos sobre cabazita y zeolita sintética A intercambiada con calcio (122). Ellos encontraron que los hidrocarburos tales como propano, n-butano, n-pentano, y n-heptano se adsorbían muy rápidamente. Sin embargo, los hidrocarburos con cadenas ramificadas, tales como isobutano e isoocetano, eran totalmente rechazados. El equilibrio de adsorción fue reversible.

Siguiendo sus estudios iniciales, Barrer clasificó las zeolitas en tres grupos basándose en su capacidad de adsorber o rechazar ciertas especies moleculares (ver Tabla XIX). Esta clasificación, definió las dimensiones aproximadas del canal intersticial.

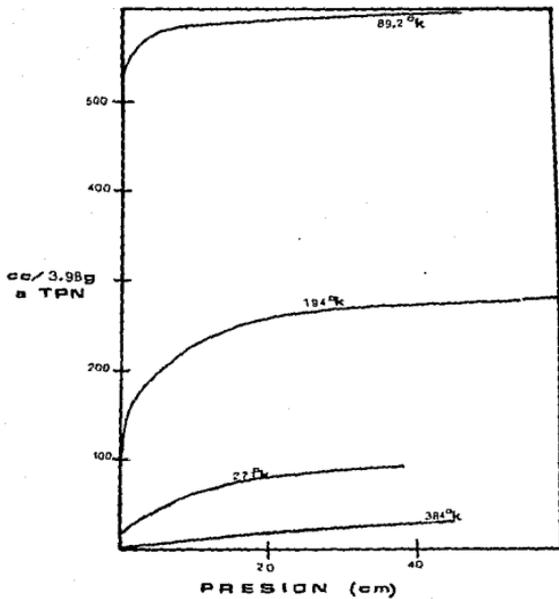


FIGURA XXXI- Adsorción de Nitrógeno sobre Cabazita a diferentes temperaturas. Isothermas tipo BET.

TABLA XIX

TRES CATEGORIAS DE ZEOLITAS TAMIZ MOLECULAR

ZEOLITA	PROPIEDADES
<u>CLASE 1.</u>	
Cabazita Gmelinita Zeolita Sintética (BaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·nH ₂ O)	<ul style="list-style-type: none"> . No ocluye isoparafinas o aromáticos. . Ocluye ligeramente n-parafinas. . Ocluye CH₄, C₂H₆, y moléculas de tamaño pequeño muy rápidamente. . Diámetro seccional de canal intersticial de 4.89 y 5.58 A.
<u>CLASE 2.</u>	
Mordenita (rica en Na)	<ul style="list-style-type: none"> . No ocluye isoparafinas, n-parafinas o aromáticos. . Ocluye CH₄ y C₂H₆ lentamente. . Ocluye N₂, O₂, y moléculas pequeñas rápidamente. . Diámetro seccional de canal intersticial de 4.0 y 4.89 A.
<u>CLASE 3.</u>	
Mordenita rica en Ca y Ba.	<ul style="list-style-type: none"> . No ocluye hidrocarburos, incluyendo CH₄, C₂H₆. . Ocluye Ar, N₂, y moléculas pequeñas. . Diámetro seccional de canal intersticial de 3.84 y 4.0 A.

Además, las separaciones tamiz molecular fueron clasificados en dos tipos: (a) acción tamiz molecular total y (b) acción tamiz molecular parcial. En el caso de acción tamiz molecular total se encontró que los metanos monosustituidos podrían ser separados de los etanos monosustituidos usando mordenita deshidratada. La acción tamiz molecular parcial se basó en las diferencias en velocidades de adsorción como se presenta en la Tabla XX.

Se encontró, también, que factores tales como presión, temperatura, tamaño de partícula, y condiciones de deshidratación y desorción, influyen en la velocidad de adsorción de zeolitas. Debido a esto, la adsorción de moléculas fue interpretada como un proceso de difusión, por lo que se desarrolló una ecuación de difusión que fue empleada con éxito pero, como no es de interés para el desarrollo de este trabajo, no se hará mención de ella.

1.4.1 PROPIEDADES DE ADSORCION

Las zeolitas cristalinas son materiales adsorbentes únicos. Bajo condiciones normales, las cavidades centrales grandes y la entrada a los canales de la zeolita están ocupados por moléculas de agua, formando esferas de hidratación alrededor de los cationes intercambiables. Si se elimina el agua, usualmente por calentamiento a 350° o 400°C por unas pocas horas o por una noche, las moléculas que tienen un diámetro seccional transversal efectivo lo suficientemente pequeño, pasan a través de la entrada de los canales deshidratados y cavidades centrales. Mientras que, las moléculas grandes son excluidas, dando origen a la propiedad "tamiz molecular" de la mayoría de las zeolitas (ver Fig. XXXII).

Debido al tamaño uniforme de los anillos de oxígeno en las estructuras del armazón, las zeolitas tienen distribuciones de tamaño de poro relativamente estrechas, en contraste con la amplia distribución de tamaños de poro de otros adsorbentes comerciales, tales como sílica gel, alúmina activada y carbón activado (Fig. XXXIII). La adsorción sobre zeolita cristalina está por lo tanto caracterizada por una isoterma tipo Langmuir, como la que se muestra en la Fig. XXXIV.

En la isoterma de la Fig. XXXIV se puede observar que la cantidad adsorbida (X), relativa a la cantidad de llenado de poro total (Xs), alcanza su máximo a muy bajas presiones parciales del adsorbato, por lo que, las zeolitas cristalinas son consideradas como excelentes adsorbentes, y se usan para eliminar las últimas trazas de un gas particular de un sistema. Esta propiedad es especialmente importante en ciertas aplicaciones de desecación, donde es esencial disminuir el contenido de agua a menos de 1 ppm.

El hecho de contar con una superficie disponible para adsorción de varios cientos de metros cuadrados por gramo, hace que algunas zeolitas sean capaces de adsorber alrededor del 30% de su peso en seco. La mayoría del área superficial se encuentra dentro de la estructura de la zeolita y representa la superficie interior de canales deshidratados y cavidades. Aproximadamente sólo el 1% viene dado por la superficie externa de la partícula de la zeolita.

Por otra parte, además de su capacidad de separar moléculas gaseosas en base a su tamaño y forma, la distribución de carga poco común dentro del volumen vacío deshidratado (debida a la presencia de cationes, grupos hidroxilo, y a los gradientes de campo generados por la sustitución de aluminio por silicio en el armazón) permite que muchas especies con momento dipolar permanente sean adsorbidas con una selectividad diferente a la de casi todos los demás adsorbentes.

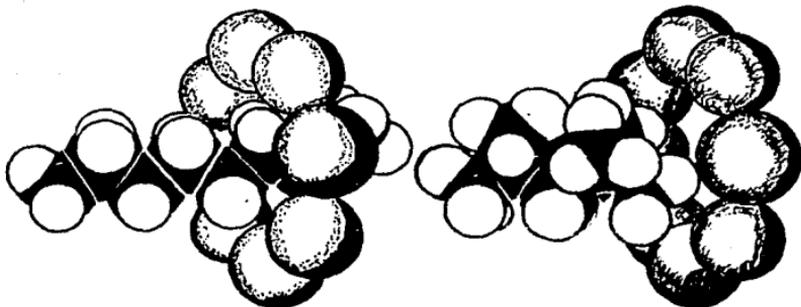


FIGURA XXII- Ilustración esquemática de la entrada de hidrocarburos ramificados y de hidrocarburos lineales a las aperturas del canal.

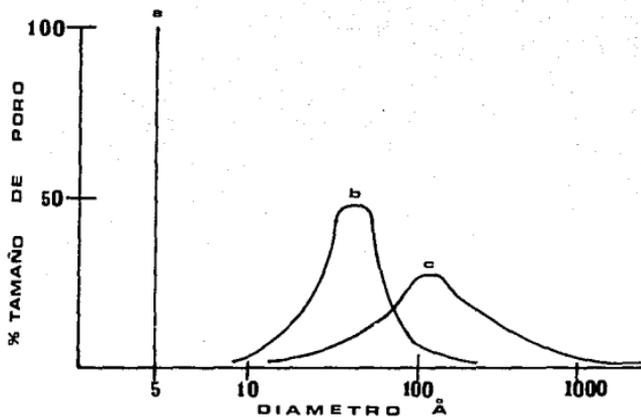


FIGURA XXXIII- Distribución de tamaños de poro en adsorbentes microporosos. (a) Zeolita cristalina deshidratada; (b) Silica gel típica; (c) Carbón activado.

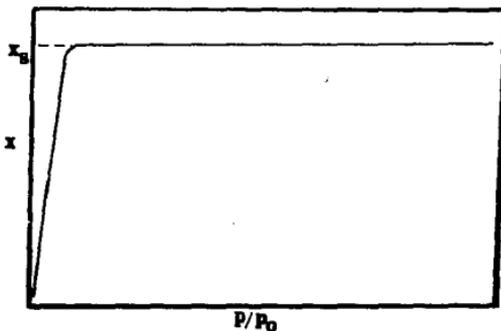


FIGURA XXXIV- Isoterma tipo Langmuir para adsorción sobre zeolita cristalina mostrando la saturación total a baja presión parcial de adsorbato. X = cantidad adsorbida; P = presión.

TABLA XX.

MOLECULAS OCLUIDAS O EXCLUIDAS POR TRES CLASES DE TAMICES MOLECULARES.

Moléculas Típicas Ocluidas Rápidamente a Temperatura Ambiente o Temperatura Inferior.	Moléculas Típicas Rápidamente, Mo- deradamente o Ligeramente Ocluidas a Temperatura Ambiente o Superior.
<u>Minerales Clase 1.</u>	
He, Ne, Ar H ₂ , N ₂ , O ₂ CO, CO ₂ COS, CS ₂ H ₂ O HCl, HBr NO NH ₃ CH ₃ NH ₂ CH ₃ OH CH ₃ CN HCN Cl ₂ CH ₂ Cl, CH ₂ Br, CH ₃ F CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ CH ₄ , C ₂ H ₆ C ₂ H ₂ CH ₂ O, H ₂ S, CH ₃ SH	C ₃ H ₈ y n-parafinas simples mayores. CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ NH ₂ CH ₃ CH ₂ F, CH ₃ CH ₂ Cl CH ₃ CH ₂ Br I ₂ , HI CH ₂ Br ₂ CH ₃ I CH ₃ CH ₂ CN CH ₃ CH ₂ SH HCO ₂ CH ₃ , HCO ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃ COCH ₃ CH ₃ CO ₂ CH ₃ (CH ₃) ₂ NH, (CH ₃ CH ₂) ₂ NH
<u>Minerales Clase 2.</u>	
He, Ne, Ar H ₂ , O ₂ , N ₂ CO NH ₃ H ₂ O	CH ₄ , C ₂ H ₆ CH ₃ OH CH ₃ NH ₂ CH ₃ CN CH ₂ Cl, CH ₃ F HCN Cl ₂
<u>Minerales Clase 3.</u>	
He, Ne H ₂ , O ₂ , N ₂ H ₂ O	Ar HCl NH ₃

1.4.1.1 ZEOLITA COMO ADSORBENTE

Los tamices moleculares comerciales se preparan en forma de pastillas aglomeradas, conteniendo un alto porcentaje de la zeolita cristalina junto con la cantidad necesaria de un aglutinante inerte. La formación de los aglomerados produce macroporos en la pastilla, que pueden causar alguna condensación capilar a concentraciones altas de adsorbato, esto es, cuando la presión relativa, p/p_0 , se aproxima a la unidad.

En tamices moleculares comerciales, los macrohuecos contribuyen a la trayectoria de la difusión. Sin embargo, la mayor parte de la capacidad de adsorción está contenida dentro de los huecos intracrystalinos. Los canales principales por los cuales ocurre la difusión en zeolitas están formados por cavidades uniformes conectadas por aperturas o, en algunos casos, por estructuras tubulares unidimensionales. Las paredes de los canales que forman la superficie interna están formadas por una superficie enrollada de iones oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes, que tienen una carga dependiente de los defectos de coordinación local o de la protección por los iones oxígeno de la estructura.

Esta trayectoria de difusión puede ser tridimensional, bidimensional, o unidimensional, similar a una dirección cristalográfica particular. Obviamente, la difusión está menos restringida en las zeolitas con canales tridimensionales. Existen diferentes casos de estructuras de zeolitas las cuales, teóricamente, proveerían trayectorias de difusión tridimensionales convenientes o las bidimensionales comunes, si se desprecia el efecto del catión. Sin embargo, después de la deshidratación y eliminación del agua de los canales, los cationes que permanecen quedan "trenzados" en las intersecciones de los canales o en las paredes de los canales, donde inhiben seriamente la difusión de más moléculas.

En las zeolitas cristalinas, las isotermas de adsorción no presentan histéresis como las isotermas de muchos otros sólidos microporosos no cristalinos. La adsorción y desorción son completamente reversibles, de tal manera que, el contorno de la isoterma de desorción sigue a la de adsorción.

1.4.1.2 VARIACION DE PROPIEDADES DE ADSORCION

Entre los factores que contribuyen a la variación en las propiedades de adsorción de zeolitas, se incluyen: (a) relación Si/Al, la cual varía desde 1.0 para zeolita A hasta 5.0 para las zeolitas mordenita y clinoptilolita; (b) tipo, concentración y localización de los cationes en la estructura; (c) características

estructurales, tales como volumen de poro, tamaño de poro, tamaño y forma de jaulas en la estructura, geometría del canal y defectos en la estructura. Especialmente importantes son las propiedades de partícula, tales como tamaño cristalino y el grado de agregación cristalina. El último, afecta apreciablemente la transferencia de masa y las velocidades de difusión a través de la partícula.

La tamización molecular, por cristales de zeolita deshidratada, es causada por las diferencias en el tamaño y/o forma de la apertura del cristal, por lo que se utilizan tres métodos para modificar dicha apertura.

Un primer método, consiste en cambiar el catión en una zeolita. Con esto se puede agrandar la apertura del poro, ya sea disminuyendo la población catiónica y/o redistribuyendo a los cationes que están normalmente localizados cerca de estas aperturas. En la zeolita A el intercambio de un ion monovalente por otro divalente abre la apertura hasta el diámetro máximo, mientras que, el intercambio con otro ion univalente de mayor tamaño, disminuye el tamaño de la apertura.

Un segundo método, para alterar el efecto tamiz molecular de una zeolita, es por preadsorción de moléculas polares. Si pequeñas cantidades de agua o amonio son preadsorbidos sobre una zeolita deshidratada, la adsorción de un segundo adsorbato, tal como oxígeno, se reduce drásticamente (Fig. XXXV).

Se supone que la reacción fuerte, entre el catión de la zeolita y el momento dipolar del amonio o del agua, produce un bloqueo de la difusión por agrupamiento de moléculas de agua o de amonio alrededor del catión en los canales.

Un tercer método, para variar el comportamiento tamiz molecular de una zeolita, es por el mecanismo de cerramiento de poro hidrofóbico, ya descrito en el punto 1.2.3 (propiedades químicas de las zeolitas). Esta técnica reduce el tamaño de poro efectivo para moléculas críticas.

1.4.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE GASES Y VAPORES SOBRE ZEOLITAS DESHIDRATADAS

La cantidad de gas o vapor que es adsorbida por una zeolita cristalina deshidratada depende de la presión de equilibrio, P , la temperatura, T , la naturaleza del gas o vapor, y la naturaleza de los microporos en el cristal de la zeolita. La función que describe este proceso puede ser muy compleja y, generalmente, no es predecible en forma totalmente teórica. Debido a esto, usualmente se utiliza algún método gráfico de los descritos a continuación.

A una temperatura dada, la medida experimental de la cantidad de gas o vapor adsorbido, X, a la presión de equilibrio, P, da la isoterma de adsorción experimental (Fig. XXXVI-a), que de una manera general se representa por:

$$X = f(P)_T$$

Por otra parte, incrementando la temperatura del sistema gas-sólido, a una presión constante, disminuirá la cantidad de X adsorbida. Una gráfica de X contra T, a presión constante, es la isobara de adsorción experimental (Fig. XXXVI-b).

$$X = f(T)_P$$

Un tercer método para representar los datos experimentales de adsorción, es por la isostera, la cual, es una gráfica de P como función de T a una X constante (Fig. XXXVI-c)

$$P = f(T)_X$$

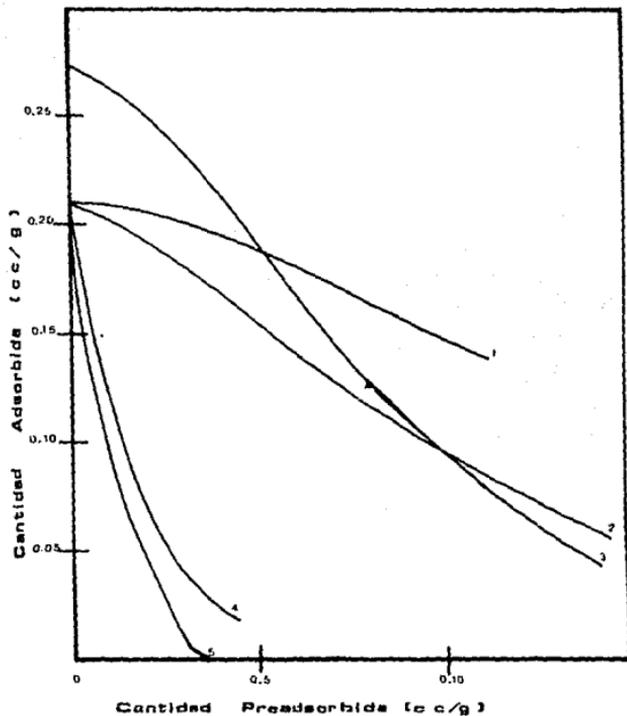


FIGURA XXXV- Efecto de preadsorción sobre las propiedades adsorptivas de zeolita A. (1) n-butano sobre CaA con agua preadsorbida; (2) n-butano sobre CaA con CH_3NH_2 preadsorbido; (3) Nitrógeno sobre CaA con CH_3NH_2 preadsorbido; (4) oxígeno sobre NaA con agua preadsorbida; (5) oxígeno sobre NaA con amoníaco.

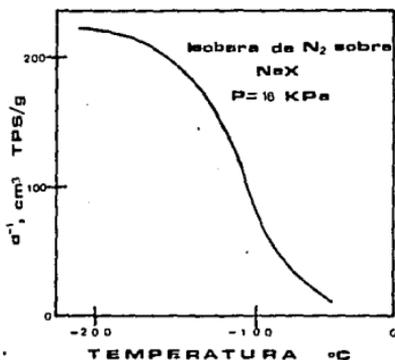
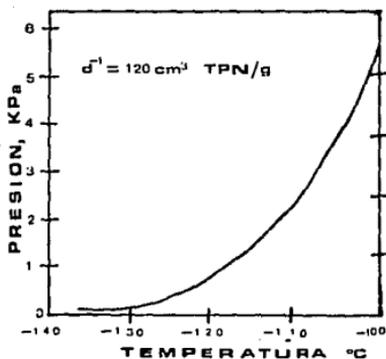
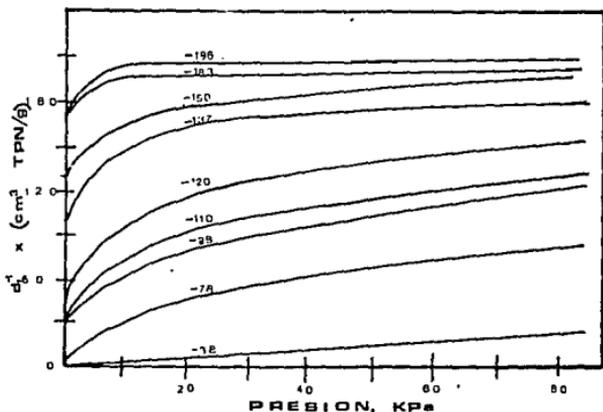


FIGURA XXXVI- (a) Familia de isothermas de adsorción de N_2 sobre zeolita X a temperaturas de -30 a $-196^\circ C$. (b) Isobara de adsorción obtenida de la gráfica (a), por graficación de $X = f(T)$ a P constante ($P = 120$ mm Hg). (c) Isoterma obtenida de los datos de las gráficas (a) y (b) por graficación de $P = f(T)$ a X constante ($X = 120$ $cm^3 N_2/g$, en condiciones estandar de temperatura y presión).

CAPITULO II

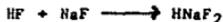
EQUIPO Y METODOLOGIA

En este capítulo se describen las partes que integran el sistema de fluoración de zeolita, así como la metodología de la fluoración. Dada la dificultad de trabajar con flúor gaseoso se hace necesario exponer de manera precisa y detallada las distintas etapas del proceso de fluoración.

2.1 DESCRIPCION DEL SISTEMA DE FLUORACION DE ZEOLITA

El sistema usado en las pruebas de adsorción-desorción de flúor en zeolita tipo 4A es el mostrado en la Fig. XXXVII. Dicho sistema, construido con acero inoxidable AISI-316, consta de 16 válvulas de fuelle, con cuerpo de monel con sellos metal-metal, marca Hooke y de las partes que se describen a continuación.

a) Línea de Alimentación de Flúor.- Comprende el tanque de flúor de 227g, un regulador de presión, y la bureta o volumen de expansión para medir la cantidad de flúor utilizada en los ensayos, que comunica el tanque con la línea de flúor. Consta además de la trampa química de NaF que retiene el HF presente como impureza del flúor, producido por hidrólisis del propio flúor, en los procesos de llenado de los cilindros. La reacción con el fluoruro de sodio es:



Esta reacción tiene lugar a temperatura ambiente y una vez saturada la trampa, puede regenerarse mediante la reacción inversa que ocurre de 250 a 300°C.

b) Sistema de Vacío.- Comprende una trampa de cal sodada en la cual se atrapa el flúor sobrante de la zona de reacción y una bomba mecánica de vacío marca Leybold-Heraeus, modelo Trivac D4A, especialmente adaptada al manejo de gases fluorados, que está conectada a esta trampa y alcanza un vacío de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar.

c) Zona de Reacción.- En esta zona se tiene una tubería de distribución a la que se conectan tres recipientes, que en nuestro caso van a ser utilizados como reactor (plato reactor con un volumen de 546 cm^3), contenedor adicional de flúor (1270 cm^3 de volumen) y un dedo frío (28 cm^3 de volumen).

El reactor es el recipiente en el que se coloca la zeolita que se va a fluorar.

El cilindro contenedor, funciona únicamente como un recipiente con reserva de flúor, ya que la cantidad de flúor que se requiere en la adsorción exige un volumen mayor que el que se tiene en la línea.

El dedo frío, tiene la función de trabajar como trampa de humedad, para las operaciones de deshidratación en vacío de las muestras. Se llena con zeolita, la cual se utiliza como adsorbente del agua liberada por la muestra. Para que con esta trampa se obtenga un alto grado de secado, el dedo frío se sumerge en nitrógeno líquido para mejorar su eficiencia de adsorción.

d) Línea de Purga.- Está formada por un tanque de nitrógeno de alta pureza con regulador de presión y una tubería de cobre que lo conecta con la zona de reacción.

e) Uniones.- Las uniones de las distintas partes del sistema se realizan mediante bridas tipo Varian con sello de aluminio y bridas planas con sello de teflón.

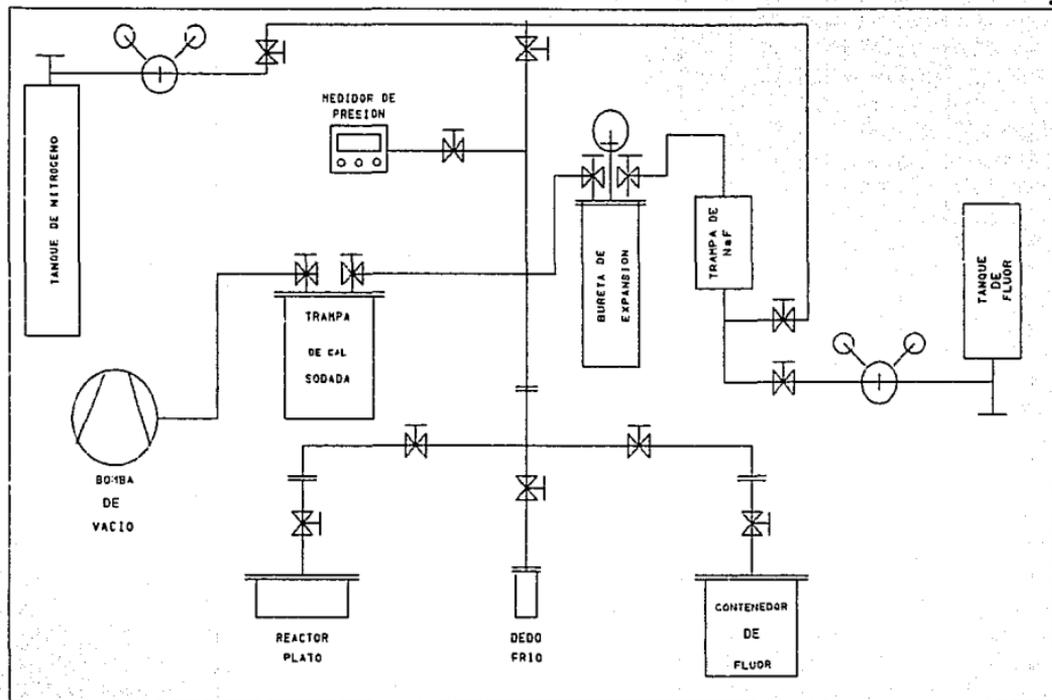


FIGURA XXXVII - SISTEMA DE FLUORACION DE ZEOLITA

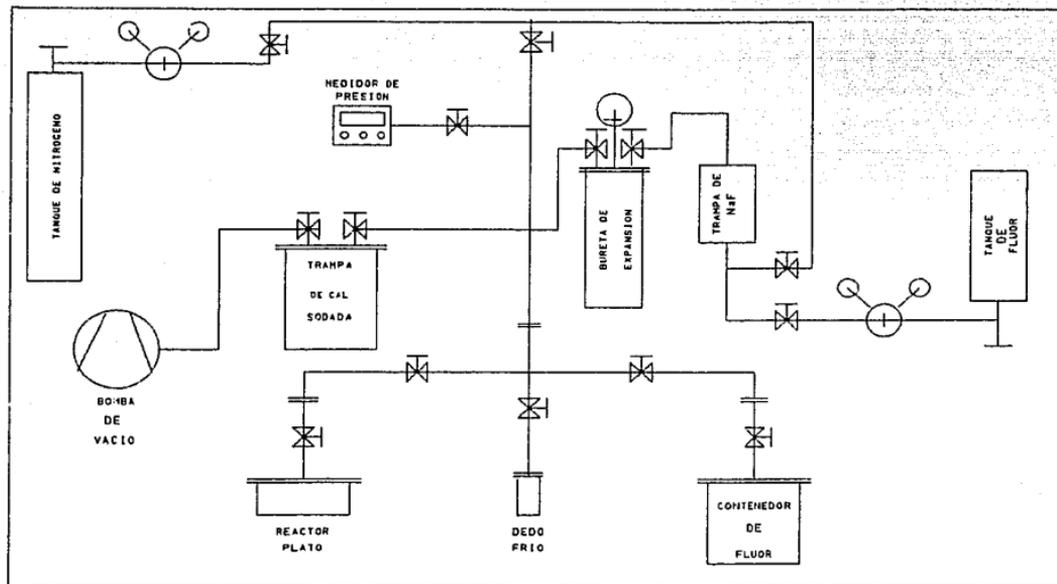


FIGURA XXXVII - SISTEMA DE FLUORACION DE ZEOLITA

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 PREPARACION DEL SISTEMA

A) LAVADO

Los recipientes cuando se montan en el sistema se unen a éste por medio de bridas con sellos de aluminio. El sello se somete previamente a un recocido a 500°C y su lavado se realiza inicialmente con una solución básica (carbonato de sodio-citrato de sodio) precalentada a 50°C aproximadamente. Los sellos se sumergen en la solución durante 5 minutos, se enjuagan con agua y se sumergen después en una solución ácida fría (ácido nítrico-ácido fluorhídrico) durante 2 minutos. Se enjuagan perfectamente con agua y después con agua destilada en ultrasonido y finalmente se secan con aire caliente.

Los sellos y los recipientes después de que han sido lavados no deben ser tocados con las manos por lo que se utilizan guantes de plástico para su manejo.

B) MONTAJE DE LAS PARTES DE REACCION

Ya que se tienen los recipientes montados en el sistema (Fig. XXXVIII) se verifica su hermeticidad. Para esto se hace vacío en los recipientes, se cierra la válvula V₇ y se comprueba con ayuda del medidor digital que no haya aumento de presión en condiciones de vacío estático. En caso de que haya fugas de aire se deben revisar cuidadosamente las bridas de los recipientes y la línea, hasta que no haya entrada de aire al sistema.

C) PASIVADO

Después de verificar que se tiene una hermeticidad adecuada en el sistema, se procede a pasivar los recipientes nuevos (el plato reactor y el contenedor). La pasivación de los recipientes se hace de la siguiente manera:

- a) Se hace vacío en el sistema hasta una presión aproximada a 1×10^{-2} mbar.

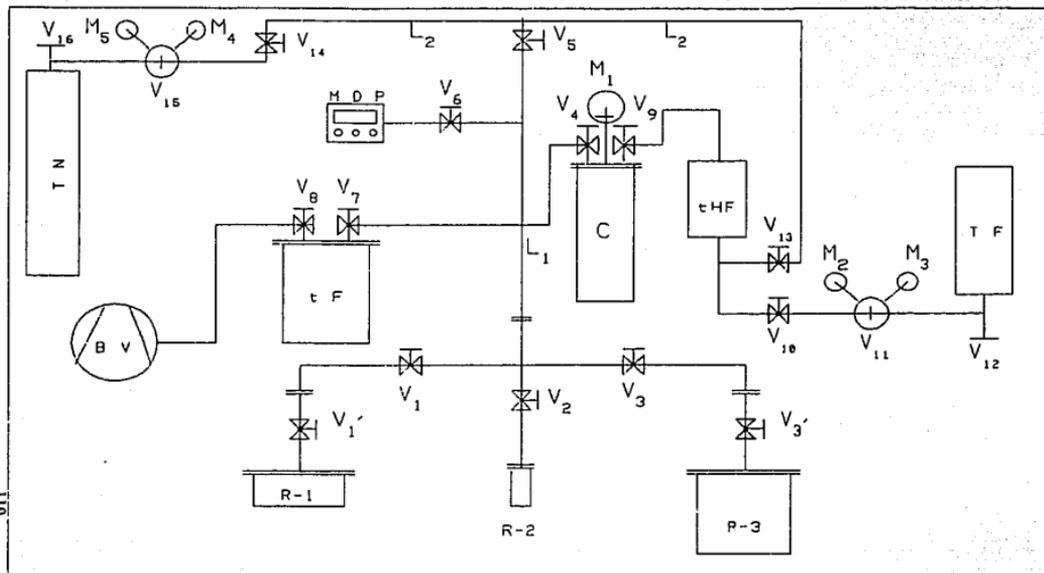


FIG. XXVIII - SISTEMA DE FLUORACION DE ZEOLITA

- b) Se cierra la válvula V_7 y se abre la válvula V_4 . Cuando se tienen 30 mbar de F_2 en el sistema, se cierra la válvula V_4 . Se deja el F_2 en el sistema durante 30 min.
- c) Se abre nuevamente la válvula V_4 para aumentar la presión de F_2 hasta 100 mbar, se cierra la válvula V_4 y se deja el F_2 en el sistema durante 1 hora.
- d) Se aumenta la presión de F_2 hasta la presión de operación que va a tener el recipiente, abriendo la válvula V_4 . Se cierra la válvula V_4 y se deja el sistema con F_2 durante 12 horas.
- e) Se abre la válvula V_7 y se hace vacío en el sistema.
- f) Se abre la válvula V_5 y se pasa nitrógeno hasta una presión de 500 mbar. Se cierra la válvula V_5 y se hace vacío en el sistema.
- g) Se abre la válvula V_5 nuevamente y se pasa nitrógeno hasta una presión de 750 mbar. Se desmontan los recipientes y se preparan para la prueba de adsorción de flúor en zeolita.

Si en algunas de las etapas b), c) o d) se detectara un aumento importante de la temperatura, inmediatamente debe procederse a evacuar el flúor abriendo la válvula V_7 y esperar a que la temperatura descienda.

2.2.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FLUOR

Los ensayos de adsorción y desorción de flúor por la zeolita constan de cinco pasos: preparación de la muestra, adsorción, desorción, purga y transvases.

A) PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Como etapa previa a la adsorción se realiza una operación de secado ligero (zeolita hidratada) o de secado profundo (zeolita seca), que son los dos tipos de muestras estudiadas.

Zeolita Hidratada

En el caso de la zeolita que llamaremos hidratada, se realiza un ligero secado de la muestra, lo cual se hace para evitar el desprendimiento de agua debido al

vacío ejercido en la zeolita antes de hacer la fluoración. Este grado de deshidratación se obtiene calentando la zeolita en una estufa a 200°C por un tiempo de 10 minutos.

Zeolita Seca

Para llevar las muestras antes de su fluoración a un alto grado de deshidratación, se lleva a cabo un presecado, consistente en un calentamiento en estufa a 200°C por 1 hora, y después el secado final. El secado final se hace en el sistema de fluoración, utilizando dos recipientes, uno de ellos el reactor y el otro el dedo frío como trampa de agua.

El reactor se envuelve con una cinta térmica y se aísla térmicamente con tela de asbesto. La cinta térmica conectada a un controlador de temperatura permite mantener al reactor a 200°C. El calentamiento se mantiene hasta que no se detecta desprendimiento de agua, lo cual se constata verificando que no haya aumento de presión en el sistema.

El segundo recipiente se utiliza como trampa de agua, para lo que se colocan en su interior de 8 a 10 g de zeolita previamente secada durante 1 hora en estufa a 200°C; después, el recipiente se sumerge en una solución criogénica etanol-hielo seco con lo que se alcanza una temperatura de -70°C. La zeolita seca es un excelente adsorbente de H₂O especialmente a temperatura tan baja por lo que el agua que se desprende por calentamiento de la zeolita del reactor se adsorbe en la zeolita de la trampa de humedad.

B) ADSORCION

Una vez que se tiene la zeolita, ya sea hidratada o seca, en el reactor, se hace vacío en la línea, reactor y contenedor (ver Fig. XXXVIII). Manteniendo las válvulas V₁' y V₇ cerradas, se abre la válvula V₄ y se deja pasar el flúor hasta alcanzar la presión requerida. Finalmente se cierra la válvula V₄ y se abre la válvula V₁' y simultáneamente comienza a correr el tiempo de adsorción de flúor. Se inician las lecturas de presión y tiempo según se registran en los resultados.

En el caso de pruebas de adsorción de flúor a temperaturas superiores a la ambiente se envuelve el reactor con la cinta térmica y la tela de asbesto y con ayuda del controlador de temperatura se mantiene el reactor a la temperatura deseada con una variación de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Para las pruebas de adsorción de flúor a temperaturas inferiores a la ambiente se sumerge el reactor en N_2 líquido o en la solución criogénica etanol-hielo seco, según se requiriera y con ayuda de un termopar sumergido en el líquido y conectado a un multímetro se mide su temperatura.

C) DESORCIÓN

Cuando la prueba de adsorción ha finalizado, se cierra la válvula V_1 y se hace vacío en el resto del sistema hasta una presión de 1×10^{-2} mbar, se cierra la válvula V_7 y se abre la válvula V_1 . Se cierra la válvula V_1 y se repite la operación cuantas veces sea necesario hasta obtener un vacío en el reactor de 1×10^{-2} mbar. Este vacío por etapas en el reactor se hace con la finalidad de no ejercer un vacío dinámico por largo tiempo en la zeolita fluorada y minimizar así una posible desorción por causa del vacío ejercido en ella.

Ya que se tiene el sistema libre de flúor y con una presión de 1×10^{-2} mbar, se asegura que estén totalmente cerradas las válvulas V_7 y V_1 .

Se procede a envolver el reactor con la cinta térmica y la tela de asbesto y ajustar el controlador a la temperatura a la cual se va a realizar la prueba de desorción. Cuando la prueba de adsorción, se haya realizado a temperatura superior a la ambiente, para la desorción únicamente se modifica la temperatura del controlador. Para el caso de adsorción a temperatura inferior a la ambiente en la prueba de desorción se suspende la alimentación de N_2 líquido o hielo seco, según sea el caso, y se deja que el sistema de enfriamiento se vaya calentando en forma gradual hasta la temperatura ambiente; en caso de que se desee una temperatura superior a la ambiente se hace uso posteriormente de la cinta térmica.

En el momento que se comienza la operación de desorción se abre la válvula V_1 y se inicia el registro de las lecturas de presión, temperatura y tiempo según se presenta en los resultados.

D) PURGA

Finalizada la prueba de desorción, se elimina del sistema el flúor por medio del vacío hasta alcanzar una presión de 1×10^{-2} mbar. La evacuación se hace a una velocidad aproximada de 1 mbar/seg para evitar el flujo excesivo de flúor en la trampa de cal sodada y por consiguiente el paso de flúor a la bomba de vacío.

Una vez que se elimina el flúor del sistema se hace un lavado con N_2 gas para retirar los residuos de flúor aún presentes. Para esto, primero se cierra la

válvula V₇ y después se abre la V₅, la cual permite el paso de N₂ al sistema. Ya que se tiene una presión de 500 mbar de N₂ en el sistema, se cierra la válvula V₅ y se abre la válvula V₇ para eliminar el nitrógeno del sistema por medio de vacío hasta alcanzar nuevamente una presión de 1×10^{-2} mbar.

Después de esta purga, se considera que el sistema está libre de flúor por lo que se introduce nuevamente N₂ gas hasta una presión de 750 mbar, se cierran las válvulas del reactor y se procede a desmontarlo.

E) TRANSVASES

Cuando al abrir la válvula V₄ o V₅ la cantidad de flúor o nitrógeno respectivamente no es suficiente para alcanzar la presión deseada en el sistema se procede de la siguiente manera (Ver Fig.XXXVIII).

Transvase de Flúor

Se cierra la válvula V₄ y se abren las válvulas V₉ y V₁₀, se observa el manómetro M₁ conectado al cilindro de flúor, si hay aumento de presión se cierran las válvulas V₉ y V₁₀ y se abre la válvula V₄. Si no hay aumento de presión o con esta cantidad de flúor no se alcanza la presión deseada, se cierra la válvula V₄ y, si el manómetro M₃ indica presión de flúor entonces se abre la válvula V₁₁, en caso contrario se abre la válvula del tanque de flúor V₁₂ hasta que haya aumento de presión indicado en el manómetro M₃, se cierra la válvula V₁₂ y se abre la válvula V₁₁. Se cierra la válvula V₁₁ y se abren las válvulas V₉ y V₁₀ y se verifica el paso de flúor por el aumento de presión en el manómetro M₁. Se cierran las válvulas V₉ y V₁₀ y se abre la válvula V₄, se verifica la presión en el manómetro digital y si aún no es suficiente se repite la operación.

Transvase de Nitrógeno

Dejando la válvula V₅ abierta, se abre la válvula V₁₄ y se verifica el aumento de presión en el manómetro digital. Si el aumento de presión es suficiente, se cierran ambas válvulas V₅ y V₁₄. Si no es suficiente o no hubo aumento de presión se cierran las válvulas V₅ y V₁₄, se observa en el manómetro M₅ si registra presión de nitrógeno, si hay presión de nitrógeno se abre la válvula V₁₅, en caso contrario se abre la válvula V₁₆ hasta que haya suficiente presión registrada por el manómetro M₅. Ya que se tiene una determinada presión registrada en el manómetro M₅, se abre la válvula V₁₅ hasta que el manómetro M₄ nos indique un aumento de presión, tras lo que se cierra la válvula V₁₅. Se abren las válvulas V₅ y V₁₄ y se verifica la presión en el manómetro digital, si es suficiente se cierran las válvulas V₅ y V₁₄, si no, se repite la operación.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para estudiar el efecto del flúor sobre la zeolita tipo 4A, se llevaron a cabo distintas experiencias de adsorción y desorción de flúor que permitieron el estudio de la variación de las relaciones flúor desorbido/flúor adsorbido en función de las diferentes condiciones experimentales. Se obtuvieron asimismo las isotermas, que describen el comportamiento de adsorción y desorción de flúor.

Todos estos ensayos se realizaron con los dos tipos de muestras ya descritos: (a) zeolita seca, llamada así a la zeolita deshidratada al 85 % y (b) zeolita hidratada, llamada así a la deshidratada al 10 %. Esto se hizo con el fin de conocer la influencia del agua zeolítica en el proceso.

Con el fin de conocer el grado de alteración estructural de las muestras después de los ensayos de adsorción-desorción de flúor se realizaron estudios comparativos de la estructura de la zeolita antes y después de la fluoración. Para ésto se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X y espectrometría infrarroja.

3.1 DETERMINACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1.1 CALCULO DE VOLUMENES Y FACTORES DE EXPANSION EN EL SISTEMA DE FLUORACION

Inicialmente, se determinaron los factores de caída de presión al abrir una válvula que conectaba una parte del sistema de fluoración a una presión determinada, con otra parte del mismo en vacío. Estos cálculos se hicieron con la finalidad de poder obtener los volúmenes del sistema de fluoración en una forma indirecta, ya que su geometría no permite una medición directa.

A partir de estos resultados se calcularon los volúmenes de cada parte del sistema de fluoración, para lo que se consideró al flúor como un gas ideal.

De la ley de los gases ideales tenemos que: $PV = nRT$

en condiciones isotérmicas y con $n = \text{cte.}$ $PV = K$

Para condiciones iniciales(i) de operación,..... $P_i V_i = K$

y en condiciones finales(f),..... $P_f V_f = K$

por lo que:..... $P_i V_i = P_f V_f$ (1)

Se consideran como condiciones iniciales a la presión que el flúor ejerce en la parte del sistema en que esté contenido, cuyo volumen es V_i , antes de abrir la válvula que conecta al reactor. Como condiciones finales se toman las de presión y volumen después de que dicha válvula se haya abierto.

Si tenemos: $V_f = V_r + V_i$ (2)

donde: $V_r =$ volumen del reactor de fluoración.

Sustituyendo la ecuación(2) en la ecuación(1), tenemos:

$$P_i V_i = P_f (V_r + V_i)$$

$$(P_i V_i) / P_f = V_r + V_i$$

Definiendo el factor F de expansión como $F = P_i / P_f$, tenemos que:

$$F V_i = V_r + V_i$$

$$F V_i - V_i = V_r$$

$$V_i (F - 1) = V_r$$
(3)

Puesto que el volumen inicial, V_i , es el volumen del contenedor de flúor, $V_i = V_C$. Por lo que, sustituyendo en la ecuación(3):

$$V_r = V_C (F - 1)$$
(4)

Los factores de expansión obtenidos para las distintas zonas del sistema se dan en la Tabla XXI. Los resultados de los volúmenes calculados a partir de la ecuación(4) se presentan en la Tabla XXII.

Con el valor experimental del factor de expansión se puede calcular la presión necesaria de flúor en el contenedor para que al ponerlo en comunicación con el reactor se alcance, por simple expansión, la presión inicial deseada en todo el sistema.

3.1.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Una vez conocidos los parámetros anteriores se hicieron pruebas preliminares para determinar las condiciones experimentales óptimas para las pruebas de adsorción y desorción, y se calcularon a partir de las lecturas de presión inicial y final en dichas pruebas las cantidades de flúor adsorbido y desorbido.

La cantidad de flúor adsorbido o desorbido se calculó considerando al flúor como un gas ideal.

De la ley de los gases ideales tenemos que : $PV = nRT$

la cual para condiciones iniciales, en condiciones isotérmicas es:

$$P_i V_i = n_i RT \dots\dots\dots(5)$$

y en condiciones finales:

$$P_f V_f = n_f RT \dots\dots\dots(6)$$

Restando (6) de (5), tenemos:

$$P_i V_i - P_f V_f = n_i RT - n_f RT$$

$$P_i V_i - P_f V_f = (n_i - n_f) RT$$

$$P_i V_i - P_f V_f = n RT \dots\dots\dots(7)$$

Si $n = m/p.m.$, entonces $n = m/p.m.$

$$\text{de donde:} \quad m = n(p.m.) \dots\dots\dots(8)$$

TABLA XXI

DETERMINACION DEL FACTOR F

CONDICIONES INICIALES		CONDICIONES FINALES		
SISTEMA	PRESION (mbar)	SISTEMA	PRESION (mbar)	FACTOR F = Pi/Pf
Dedo	285	Dedo y Línea	136	2.09
Línea	521	Línea y Dedo con 6.35 g. de zeolita	267	1.95
Línea	513	Línea y Dedo con 12.70 g. de zeolita	282	1.82
Línea y 2 Cilindros	801	Línea, 2 Cilindros y Dedo frío	751	1.066
Línea	748	Línea y Conexión Contenedor	606	1.23
Línea	750	Línea y Conexión Reactor	608	1.23
Línea y Conexión Reactor	606	Línea, Conexión Reactor y Reactor	37.6	16.12
Línea	916	Línea, Conexión Contenedor y Contenedor	22.1	41.45
Línea, Conexión Reactor, Conexión Contenedor y Contenedor	609	Línea, Conexión Plato, Conexión Contenedor y Reactor	450	1.42

NOTA: Conexión reactor y conexión contenedor es la parte de la tubería que conecta la válvula de la línea con la válvula del reactor o el contenedor.

TABLA XXII

CALCULO DE VOLUMENES DEL SISTEMA DE FLUORACION

VOLUMENES INICIALES				
SISTEMA INICIAL	FACTOR F	V _r (ml)	V _c = V _r /(F-1) (ml)	NOTAS
Línea	2.09	27.8	25.5	
Línea y 2 Cilindros	1.066	27.8	421.2	
Línea y Contenedor	-	-	1300.27	(1268.9+5.87+25.5)

VOLUMENES FINALES				
SISTEMA FINAL	FACTOR F	V _c (ml)	V _r = V _c (F-1) (ml)	NOTAS
Dedo	-	-	27.8	Medición directa con agua
Dedo con				
5 ml de Zeolita	1.95	25.5	24.23	
10 ml de Zeolita	1.82	25.5	20.91	
Conexión Línea-Contenedor	1.23	25.5	5.87	
Conexión Línea-Reactor	1.23	25.5	5.87	
Contenedor	41.45	31.37	1268.9	(25.5+5.87=31.37)
Reactor	1.42	1300.27	546.0	

Despejando n de la ecuación(7) y substituyendo posteriormente la ecuación(8), resulta:

$$m = p.m.(P_i V_i - P_f V_f)/RT \dots\dots\dots(9)$$

donde:

- m = masa de flúor en mg
- V = volumen ocupado por el flúor en l
- P = presión inicial (i) o final(f) de flúor en atmósferas(atm).
- R = constante de los gases ideales = 0.082 atm l/ mol °K
- T = temperatura de adsorción o desorción de flúor en °K
- p.m. = peso molecular de flúor = 38000 mg/mol

Usando la ecuacion(9) en las pruebas preliminares, tenemos los resultados que se presentan en la Tabla XXIII.

ADSORCION

En las Figuras XXXIX, XL y XLI se presentan los resultados obtenidos en las primeras pruebas de adsorción de flúor sobre zeolita al cambiar las condiciones de operación y algunas partes del sistema.

De estas isotermas se pudieron concluir tres puntos:

- 1) Al aumentar el volumen del contenedor la adsorción transcurre con una caída de presión menor y con una masa de flúor adsorbida mayor, como se puede ver en la isoterma con una $P_i = 375$ mbar de la Fig. XXXIX.
- 2) Al aumentar el contenido de zeolita en el reactor cilíndrico con un volumen de 24.2 ml, manteniendo constante la presión inicial de flúor, no hubo variación apreciable en la masa de flúor adsorbido. Fig. XL.
- 3) Al aumentar el contenido de zeolita en un reactor tipo plato, manteniendo una presión inicial de 756 mbar de flúor, sí se dio un aumento significativo en la cantidad de flúor adsorbido. Fig. XLI.

En vista de los resultados anteriores, que se presentan agrupados en la Tabla XXIII, se decidió utilizar un contenedor con un volumen tan grande como lo permitiera el sistema experimental, para que la adsorción transcurriera con una caída de presión mínima. Por otro lado se decidió utilizar un reactor tipo plato para que la adsorción se diera de una manera homogénea en toda la zeolita, aunque el empleo de este tipo de reactor conlleva la existencia de volúmenes muertos apreciables. Como tiempo de adsorción se fijó el de 10 minutos ya que transcurrido éste la cantidad adsorbida no es significativa, según se ve en las gráficas correspondientes.

TABLA XXIII.

RESULTADOS PRUEBAS PRELIMINARES.

(Tiempo de Adsorción = 30 min

Temp. de Adsorción = 20°C

Temp. de Desorción = 200°C)

m-z MASA DE ZEOLITA SECA (g)	Vc VOLUMEN CONTENEDOR(ml)	Vr VOLUMEN REACTOR(ml)	Vd VOLUMEN DE DESORCION(ml)	Pi(ads) (mbar)	m(ads) (mg)	m(des) (mg)
6.35	25.5	24.23	49.73	375	13.46	0.96
6.35	421.2	24.23	49.73	375	21.48	1.83
6.35	421.2	24.23	49.73	756	31.18	2.41
12.70	421.2	24.23	49.73	756	28.20	2.23
12.70	1300.27	546.0	577.37	756	499.74	20.71
12.70	1300.27	546.0	1846.27	756	499.74	30.73
12.70	1300.27	546.0	1846.27	282	228.73	11.42

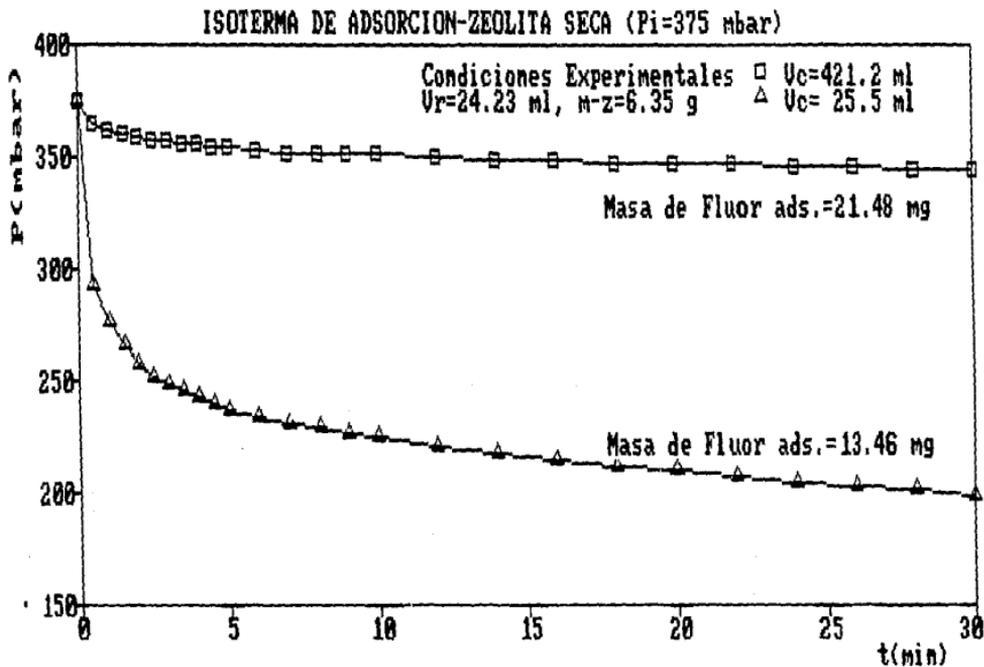


FIGURA. XXXIX

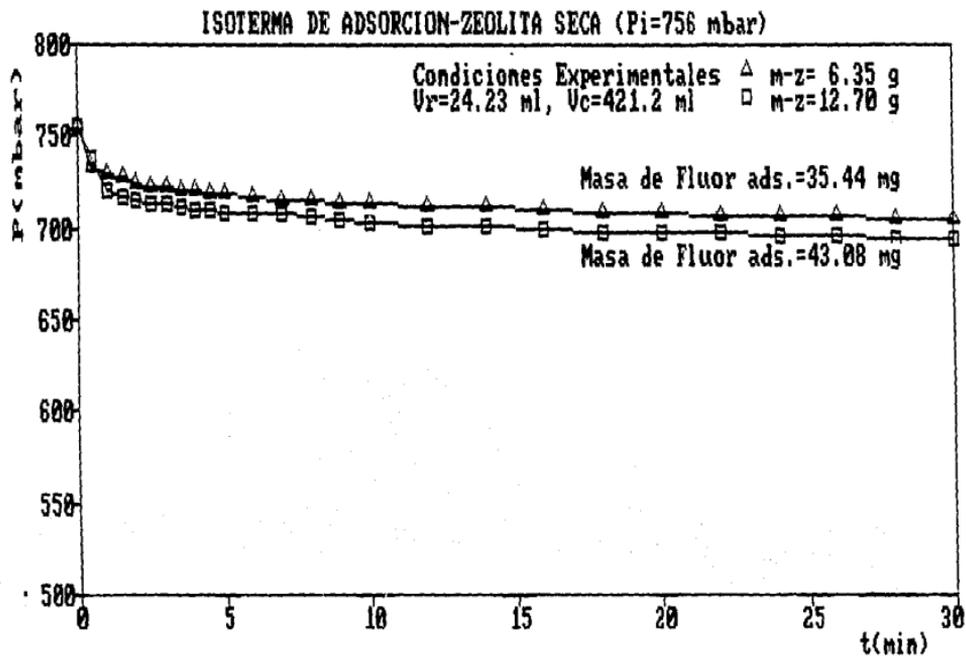


FIGURA. XL

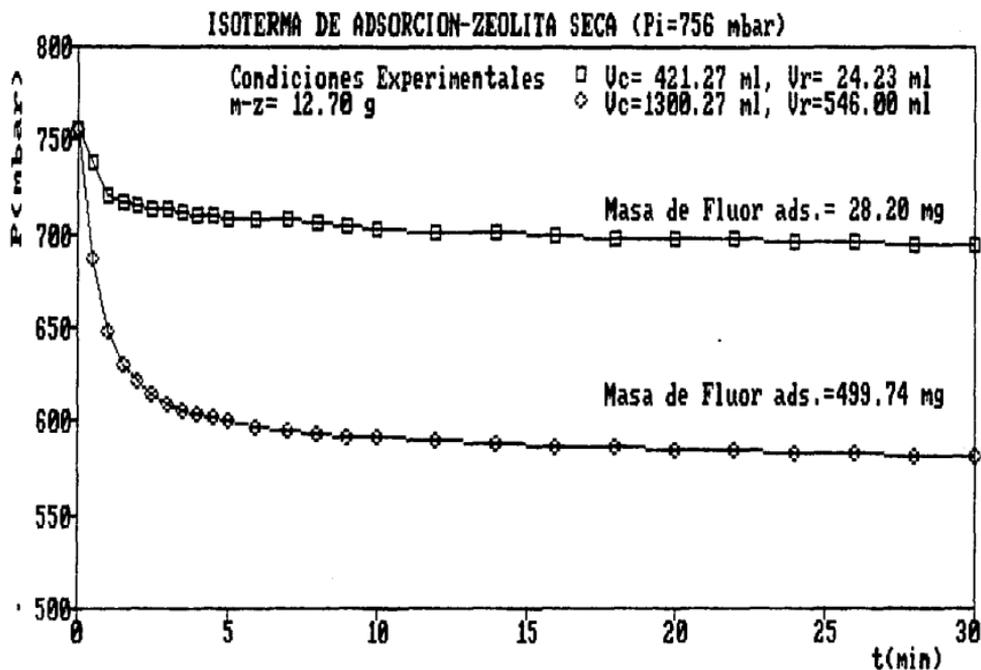


FIGURA. XLI

DESORCIÓN

Una vez concluidas las pruebas previas de adsorción se pasó a estudiar la influencia de los distintos parámetros de operación en la desorción. Se determinó en primer lugar la variación de la masa de flúor desorbido en función de la temperatura y el tiempo de desorción, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla XXIV y en la Fig. XLII. De estos resultados se decidió realizar la desorción a 200°C, dada su mayor velocidad y el aumento en la cantidad absoluta desorbida.

Para conocer el efecto del volumen del medio sobre la cantidad de flúor desorbida, se realizaron diversos ensayos con diferentes volúmenes de desorción, y diversas presiones iniciales con muestras previamente fluoradas. Las gráficas obtenidas se presentan en la Fig. XLIII y las masas de flúor desorbidas en cada prueba en la Tabla XXIII. En ellas puede observarse que con volúmenes de desorción pequeños (49.7 ml) se alcanza rápidamente un valor de equilibrio, tanto en muestras previamente fluoradas a 375 como a 756 mbar. Al aumentar el volumen a 577.4 ml el tiempo necesario para llegar al valor de equilibrio es claramente superior y la masa absoluta de flúor desorbido aumenta. Finalmente al aumentar aún más el volumen, 1846 ml, el tiempo de equilibrio sigue aumentando a la vez que lo hace la masa de flúor desorbido.

Para establecer si efectivamente se llega a un equilibrio aún con un volumen de desorción de 1846 ml, se hizo una prueba de 255 minutos en la cual se tomaron lecturas de presión durante todo el tiempo. Con estos datos se pudo ver que la desorción tiende al equilibrio, después de unos 150 minutos. (ver Tabla XXV y Fig. XLIV).

Como consecuencia de estos resultados preliminares el sistema de reacción quedó conformado por un reactor en forma de plato y un volumen de desorción de 1846 ml. Como condiciones experimentales se fijaron 10 minutos para la adsorción y hasta 240 minutos para la desorción dependiendo de la temperatura de la fluoración previa.

TABLA XXIV.

RESULTADOS DE PRUEBA DE DESORCION A DIFERENTES TEMPERATURAS.
(6.35mg de Zeolita Seca)

T= 100°C		T= 150°C		T=200°C	
t(min)	P(mbar)	t(min)	P(mbar)	t(min)	P(mbar)
0	0.6	10	2.3	20	9.25
1	0.7	11	2.7	21	10.05
2	0.85	12	3.15	22	11.4
3	1.0	13	3.85	23	13.25
4	1.25	14	4.8	24	14.75
5	1.35	15	5.7	25	16.15
6	1.6	16	6.6	26	17.35
7	1.85	17	7.45	27	18.15
8	2.0	18	8.05	28	18.95
9	2.2	19	8.75	29	19.55
				30	20.05

TABLA XXV.

RESULTADOS DE PRUEBA DE EQUILIBRIO EN DESORCION.
(Rango Temp. de Desorción = 20°-200°C)

t(min)	P(mbar)	T(°C)	t(min)	P(mbar)	T(°C)	t(min)	P(mbar)
0	0.0	20	44	18.0	195	70	29.5
4	0.1	100	46	18.9	.	75	30.8
10	2.0	.	48	19.9	.	80	32.1
17	4.4	150	50	21.0	200	85	33.0
23	7.2	.	52	22.0	"	90	33.4
28	9.7	170	54	23.0	"	95	33.7
30	10.7	.	56	24.0	"	115	34.1
32	11.7	.	58	24.9	"	125	34.8
34	12.8	.	60	25.8	"	135	35.0
36	13.9	190	62	26.6	"	150	35.3
38	14.9	.	64	27.4	"	215	35.4
40	15.9	.	66	28.1	"	250	35.5
42	17.1	.	68	28.8	"		

CURVA DE DESORCION-ZEOLITA-F CON $P_i(\text{ads})=375\text{mbar}$

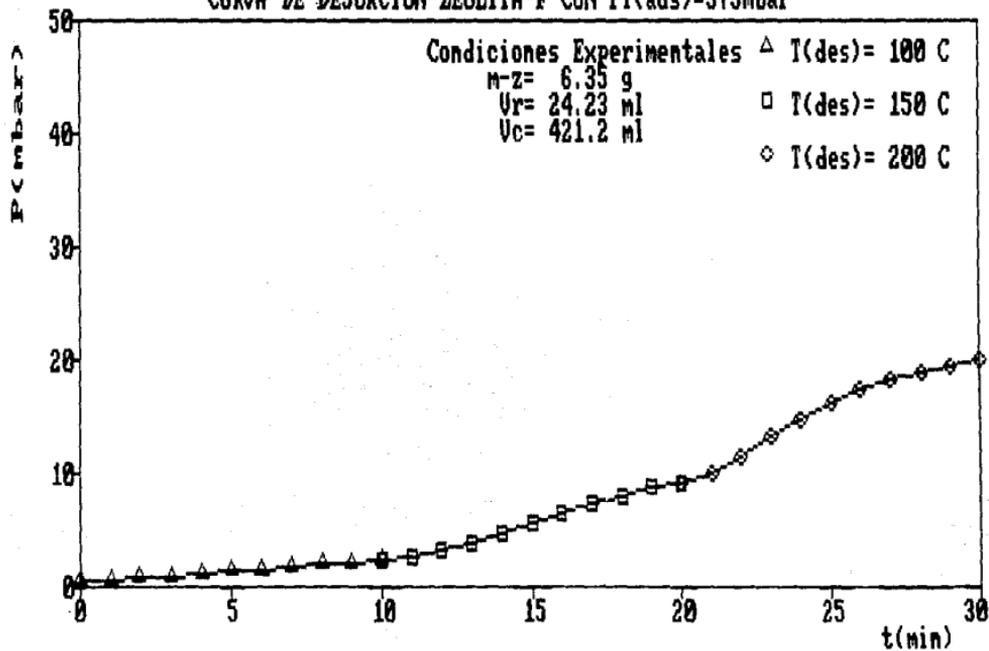


FIGURA. XLII

CURVA DE DESORCION EXPERIMENTAL

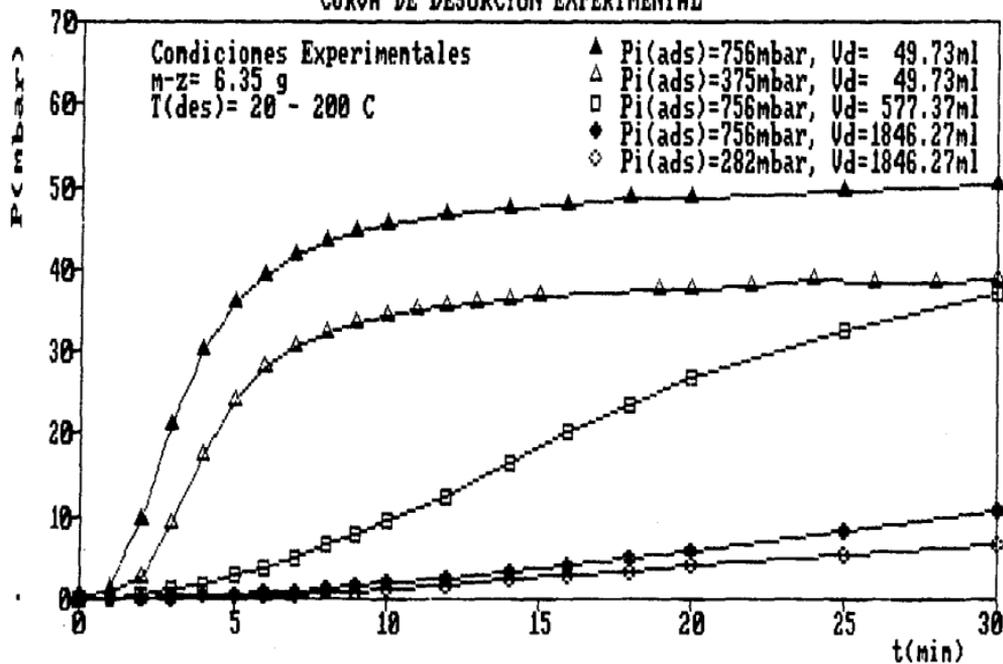


FIGURA. XLIII

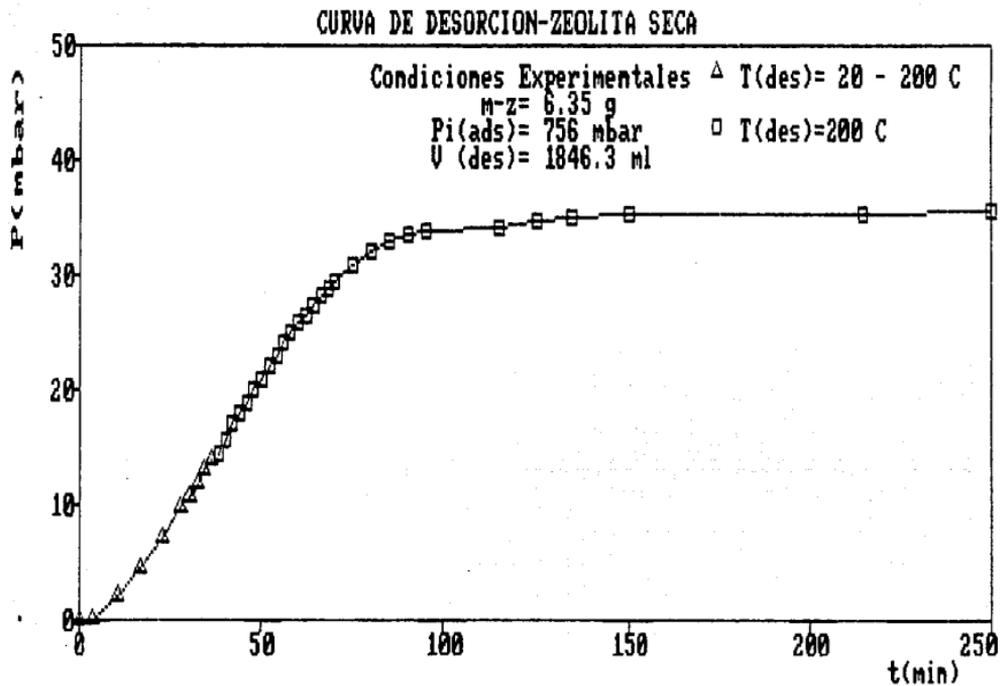


FIGURA. XLIV

3.2 ENSAYOS ADSORCION-DESORCION CON DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION

Tomando como base los resultados de las pruebas preliminares, se hicieron posteriormente pruebas con diferentes condiciones de operación variando la presión inicial de flúor y la temperatura de adsorción. Los valores de la presión inicial de flúor fueron de 756, 282 y 100 mbar, llevándose a cabo el proceso de adsorción en cada caso a -80, 20 y 100°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XXVI, mientras que las isotermas de adsorción y las curvas de desorción se presentan en las Figs. XLV a XLVIII.

Del estudio de la Tabla XXVI se deduce de manera inmediata que la masa de flúor adsorbida aumenta al aumentar la presión inicial de flúor y al disminuir la temperatura de adsorción, como se ve en la Fig. XLIX obtenida con los datos presentados en dicha tabla, tanto para muestras de zeolita seca como hidratada. Se observa también, como la conjunción de altas presiones y bajas temperaturas parece tener un efecto sinérgico sobre la masa de flúor adsorbido.

De la comparación de las isotermas de adsorción podría parecer que la influencia de la temperatura de adsorción en la cantidad de flúor adsorbido es tanto menor cuanto más pequeña es la presión inicial de fluoración. En efecto, a 756 mbar de presión inicial de fluoración la diferencia entre las masas de flúor adsorbido a -80 y 100°C es de 835 mg, mientras que a 100 mbar de presión inicial de fluoración esta diferencia se hace de tan sólo 166 mg. Sin embargo las relaciones de las cantidades adsorbidas en cada caso se mantienen prácticamente constantes, 3.8 y 3.9 respectivamente (Ver Tabla XXVI). Este resultado que se repite en todos los casos, parece indicar que los efectos de la temperatura y la presión inicial en el proceso de adsorción de flúor, pueden considerarse independientes.

En la desorción se observa para la zeolita seca una disminución de la masa de flúor desorbido conforme disminuye la presión inicial de fluoración, conservando constantes las temperaturas de adsorción y desorción, Fig. L. Lo mismo ocurre para las muestras de zeolita hidratada con temperaturas de -80°C para la adsorción y 20°C para la desorción. Sin embargo, este comportamiento no se repite en las muestras de zeolita hidratada, con una temperatura de adsorción de 20°C y de desorción de 200°C. Se observan en este caso dos diferencias; en primer lugar la masa de flúor desorbido es siempre mayor que en cualquiera de los casos anteriores, pero además su tendencia es ahora a crecer conforme disminuye la presión inicial de fluoración. Este comportamiento claramente diferenciado hace pensar que en estas condiciones el proceso adsorción-desorción transcurre con un nuevo mecanismo.

Para profundizar más en esta cuestión se realizó una comparación entre las masas de flúor adsorbido y desorbido en función de la presión inicial de adsorción, tomando como referencia las zeolitas tratadas con unas temperaturas de adsorción de 20°C y de desorción de 200°C. Los resultados se presentan en la Fig. LI y muestran claramente la tendencia de ambos valores a converger cuando se trabaja a bajas presiones de fluoración. Esta convergencia es más pronunciada para las zeolitas hidratadas cuyos valores son ya muy similares para presiones iniciales de fluoración de 100 mbar. Para zeolita seca, si se extrapolan los datos experimentales puede predecirse que las masas de flúor adsorbido y desorbido llegarían a ser comparables a presiones iniciales de fluoración del orden de 20 mbar.

Estos resultados son de particular interés en nuestro estudio, ya que partimos de la suposición de que el proceso de fluoración de la zeolita será tanto mas cercano a una adsorción física cuanto más próxima a la unidad sea la relación entre las masas de flúor adsorbido y desorbido.

TABLA XXVI

RESULTADOS DE CICLOS ADSORCION - DESORCION CON DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION

<u>ZEOLITA SECA</u>									
PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	Pf(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	m(ads) (mg)	Pi(des) (mbar)	Pf(des) (mbar)	T(des) (°C)	m(des) (mg)	$\frac{m(des)}{m(ads)}$
1	756	498	-80	1129.1	0.0	59.0	200	90.1	0.080
2	756	498	-80	1129.1	0.0	16.8	20	38.0	0.034
3	756	597	20	457.9	1.1	26.0	200	46.4	0.101
4	756	626	100	294.5	2.1	23.9	200	49.4	0.168
5	282	146.7	-80	592.1	0.1	4.2	20	9.3	0.016
6	282	203	20	222.5	0.1	18.2	200	33.7	0.152
7	282	215	100	151.8	0.0	4.5	200	10.2	0.067
8	100	49.3	-80	221.9	0.0	2.8	20	6.3	0.029
9	100	64.9	20	101.1	0.0	7.6	200	14.2	0.140
10	100	75.2	100	56.1	0.4	4.4	200	9.3	0.165

ZEOLITA HIDRATADA

PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	Pf(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	m(ads) (mg)	Pi(des) (mbar)	Pf(des) (mbar)	T(des) (°C)	m(des) (mg)	$\frac{m(des)}{m(ads)}$
11	756	503	-80	1107.3	0.6	6.0	20	12.2	0.011
12	756	601	20	446.4	1.8	35.0	200	61.9	0.139
13	282	232	-80	218.8	0.0	3.1	20	7.0	0.032
14	282	217	20	187.2	4.0	37.4	200	62.2	0.333
15	100	75.1	-80	109.0	0.0	2.9	20	6.6	0.060
16	100	72	20	80.6	0.5	40.0	200	73.6	0.912

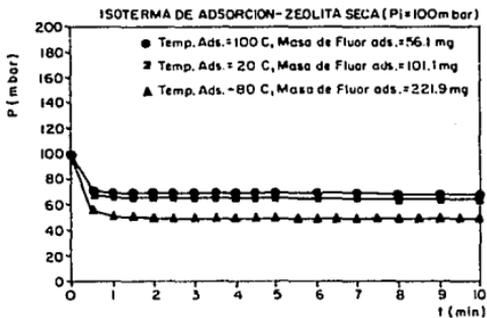
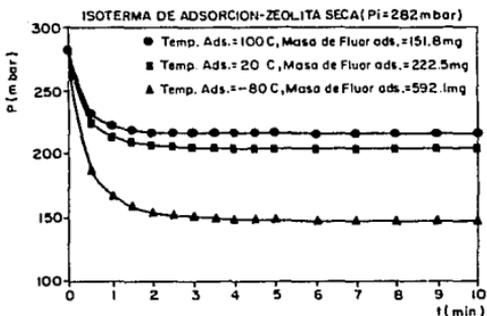
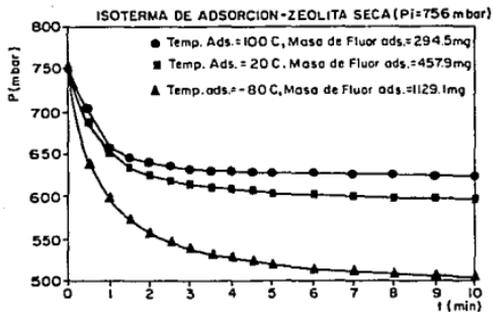


FIGURA XLV - Isotermas de Adsorción de Zeolita Seca.

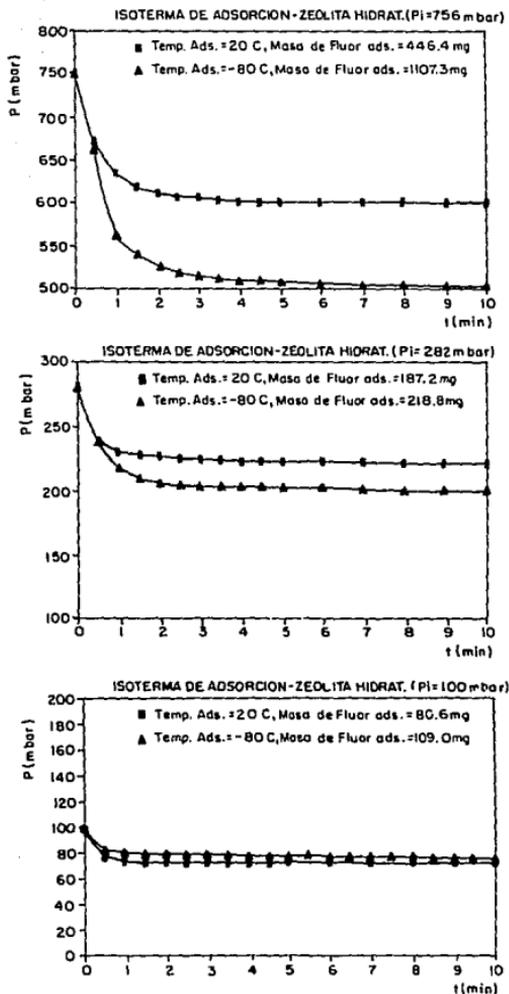


FIGURA XLVI - Isotermas de Adsorción de Zeolita Hidratada.

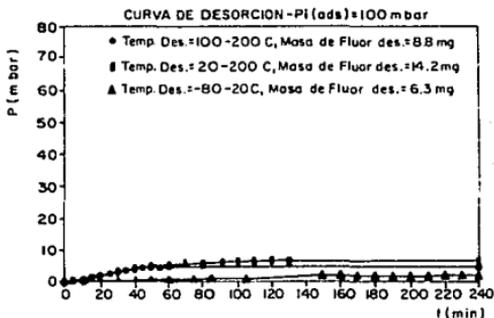
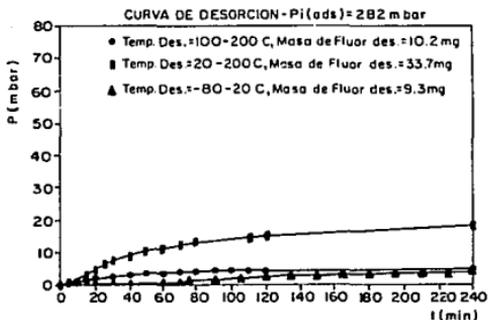
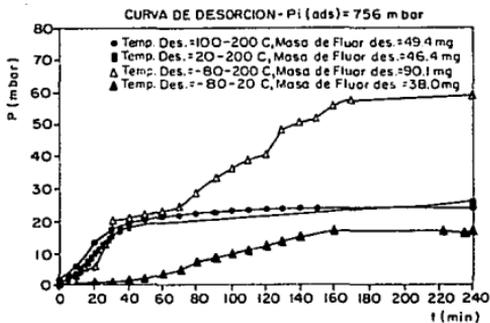


FIGURA XLVII - Curvas de Desorción de Zeolita Seca.

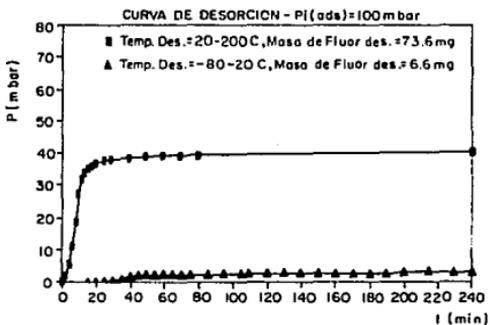
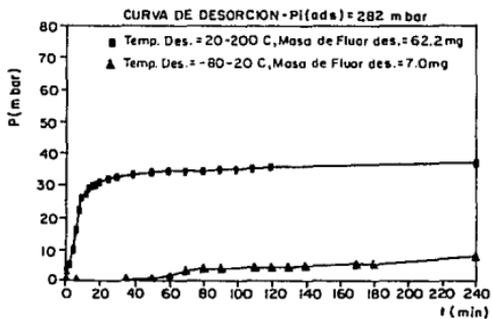
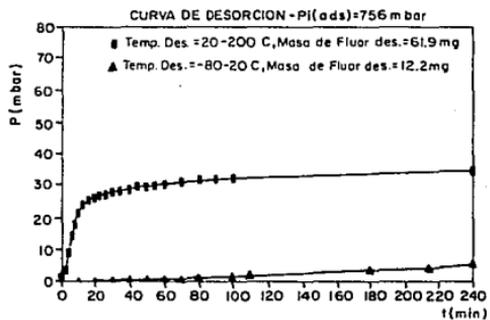


FIGURA XLVIII — Curvas de Desorción de Zeolita Hidratada.

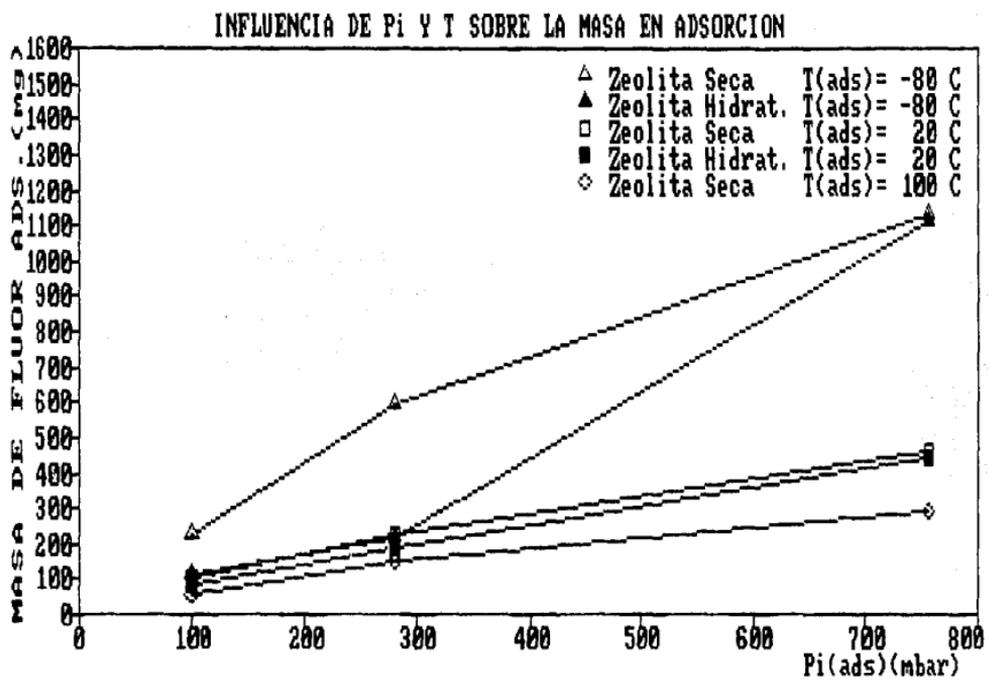


FIGURA. XLIX

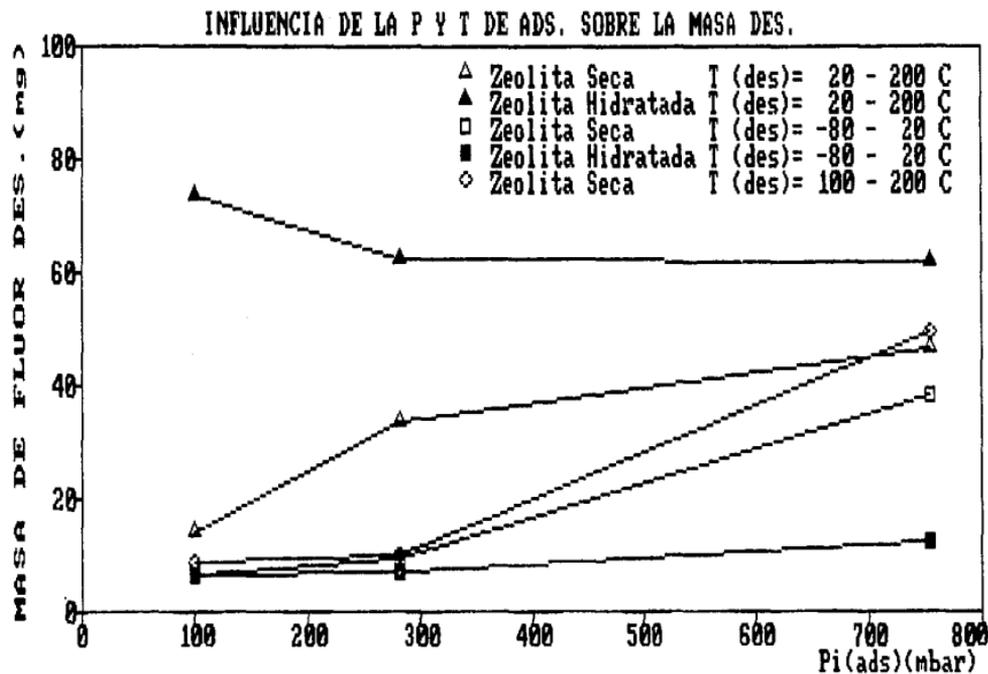


FIGURA. L

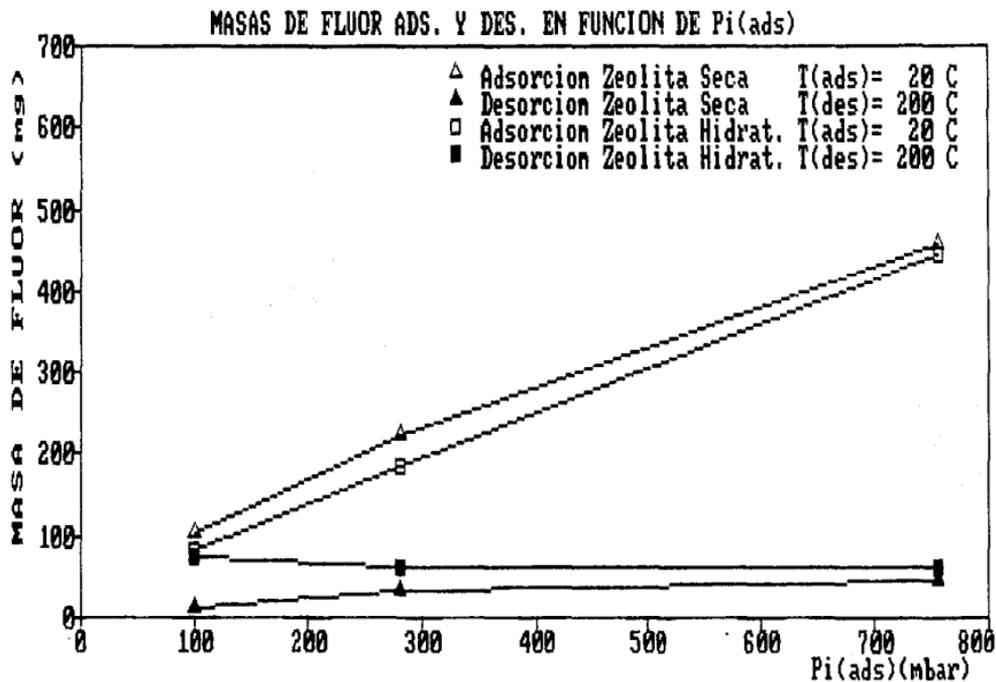


FIGURA. LI

3.3 ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA ZEOLITA FLUORADA

Debido a los resultados anteriores que hacen pensar, en algunos casos, en la existencia de una reacción zeolita-flúor con incorporación de flúor en la estructura de la zeolita, se vio necesario realizar un estudio de su posible alteración estructural, para ello se eligió la técnica de difracción de rayos X.

Después de realizar los ciclos adsorción-desorción de flúor sobre la zeolita, se estudió el grado de alteración de la estructura cristalina con ayuda de la difracción de rayos X. Los espectros obtenidos se muestran en la Figs. LII a LXVIII. Los espectros se obtuvieron en las mismas condiciones, y éstas fueron las siguientes:

Relación voltaje-amperaje:	35KV-30mA
Tiempo de muestreo:	0.3 seg.
Velocidad:	0.01 grados/min.

Debido a que los espectros se obtuvieron en las mismas condiciones, se pudo hacer un análisis comparativo de las muestras tratadas con la muestra original y así determinar el grado de destrucción de la estructura cristalina.

Para tener una base más firme se hizo un análisis cuantitativo de estos espectros, calculando el porcentaje de cristalinidad de la zeolita después de cada prueba de adsorción-desorción de flúor.

El porcentaje de cristalinidad se calculó tomando el total de las cuentas por segundo (CPS) en función del ángulo de incidencia del haz de rayos X:

$$Z \text{ Cristalinidad} = 100 \times (\text{CPS}(Z-F)/\text{CPS}(Z-O))$$

donde: Z-F es a zeolita después del ciclo adsorción-desorción de flúor y Z-O es la zeolita original, es decir, sin ningún tratamiento. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla XXVII y si bien presentan ciertas dificultades de interpretación, especialmente para la zeolita seca, permiten obtener algunas conclusiones.

En el caso de la zeolita seca se observa, en términos generales, como los grados mayores de pérdida de cristalinidad se dan con altas presiones iniciales de flugación, lo que coincide con los valores mínimos para las relaciones F_{2nd}/F_{2des} . Para presiones de adsorción medias (282 mbar) y bajas (100 mbar), la cristalinidad se conserva en mayor proporción (entre un 30 y un 50%), pero las fluctuaciones de los valores particulares dificultan el llegar a conclusiones ciertas más detalladas.

En la zeolita hidratada el porcentaje de cristalinidad que se conserva es sistemáticamente mayor que en la seca. Nuevamente los valores altos de presión inicial de adsorción son los que más afectan a la cristalinidad de la zeolita, pero se observa además un menor ataque estructural cuando la adsorción se lleva a cabo a -80°C que al hacerlo a 20°C . Por otro lado se observa en las muestras que conservan una cristalinidad superior al 30% que no hay una disminución selectiva de ciertos picos, por lo que puede hablarse de un ataque generalizado sobre la estructura de la zeolita. Cuando el ataque sobre la estructura progresa aún más, los picos correspondientes a distancias interplanares medias (entre 5.7A y 3.3A) son más resistentes a la destrucción, mientras que los de distancias más grandes (14.2A a 7.5A) y los menores a 2.9A desaparecen.

Finalmente al comparar los espectros de difracción de la zeolita patrón y de las muestras atacadas, no se observa en éstas últimas la aparición de nuevos picos, lo que indica que no hay adición de flúor a la estructura zeolítica. Sin embargo podría pensarse en una reacción de sustitución.

En efecto, si observamos las Tablas XXVI y XXVII los datos reportados para las pruebas de zeolita hidratada cuando se tratan con flúor a una presión de 100 mbar, tenemos los siguientes resultados:

- a) Para un rango de temperatura de -80 a 20°C , la relación entre el flúor desorbido y el adsorbido es de 0.060, teniendo una cristalinidad del 91.18%.
- b) Para un rango de temperatura de 20 a 200°C , la relación entre el flúor desorbido y el adsorbido es de 0.912, teniendo una cristalinidad del 71.23%.

En el primer caso se conserva la cristalinidad pero hay una desorción muy escasa. Al aumentar la temperatura de desorción se consigue un rendimiento de desorción alto pero a costa de perder cristalinidad. Podría entonces pensarse que el obligar al flúor a escapar de la zeolita es lo que produce la pérdida de cristalinidad, lo que sería explicable si se supone que el flúor al ser adsorbido ocupara el lugar de los OH estructurales y al ser desorbido se originara una desestabilización de la estructura.

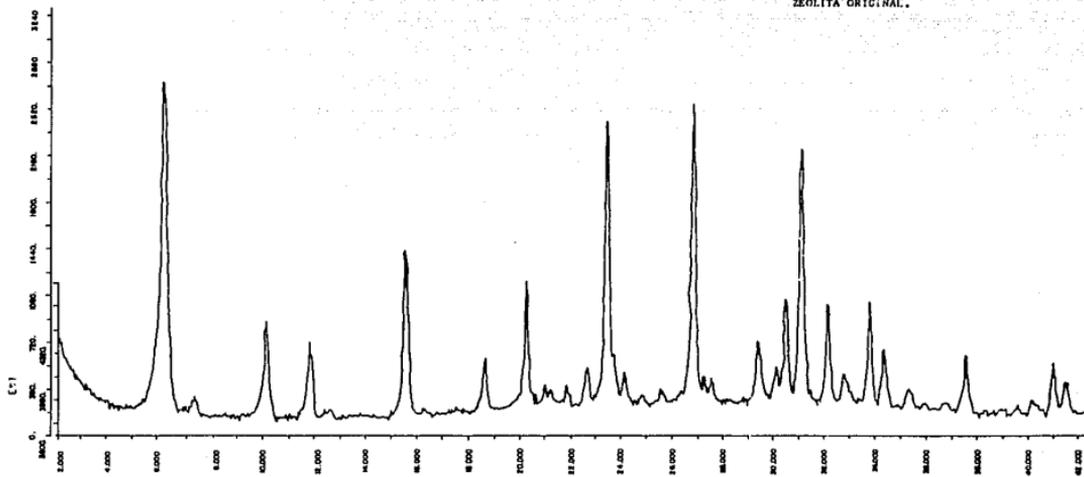


FIGURA LII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Soca Fluorada a 756mba;
Temperatura de Adsorción = 80°C
Temperatura de Desorción = 200°C

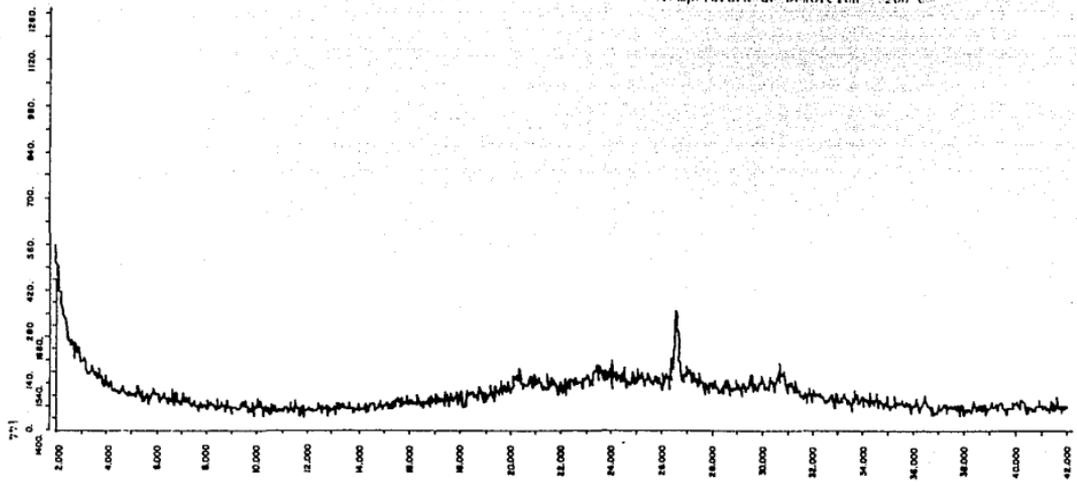


FIGURA 1.111.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Soen Fluorada a 756mbar
Temperatura de Adsorción : -80°C
Temperatura de Desorción : 20°C

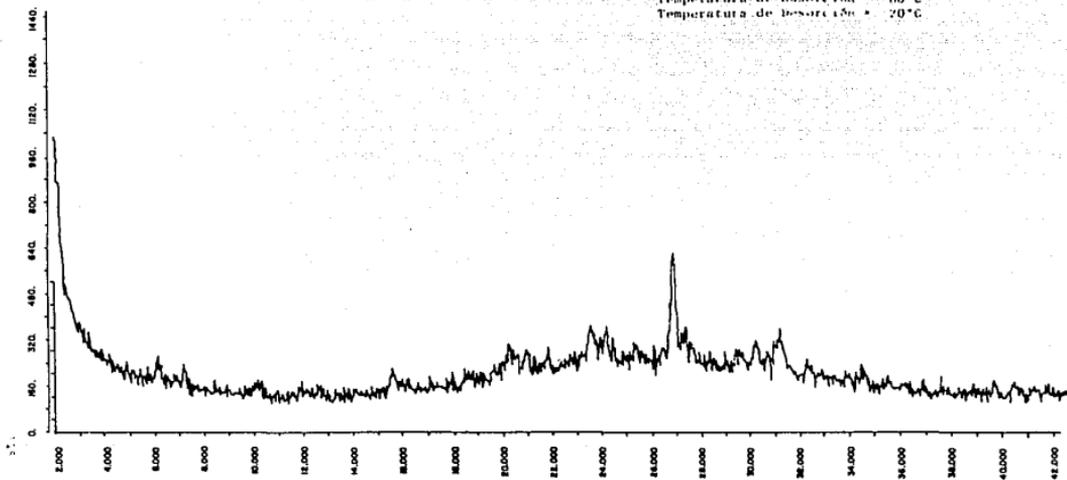


FIGURA LIV.- Espectro de Difracción de Rayos X.

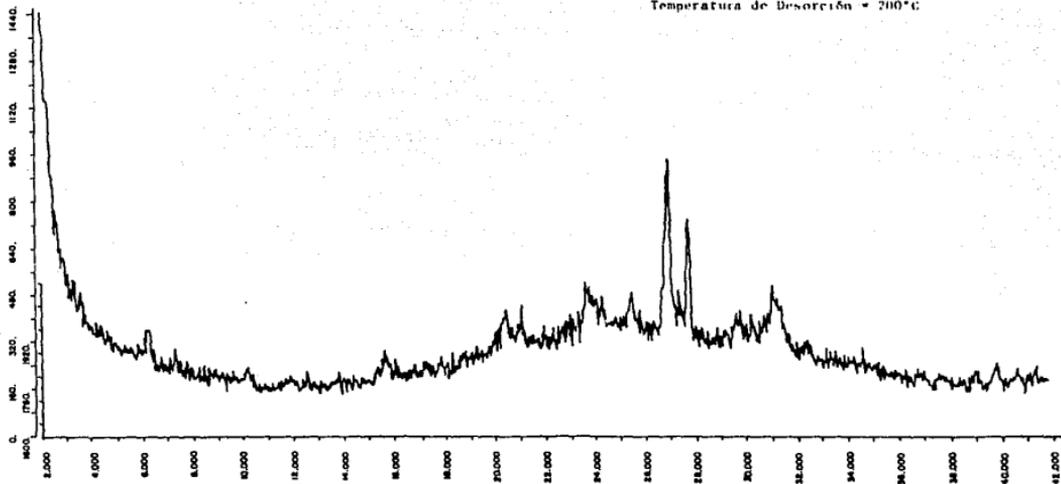


FIGURA LV.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Seca Fluorada a 756mba;
Temperatura de Adsorción = 100°C
Temperatura de Desorción = 200°C

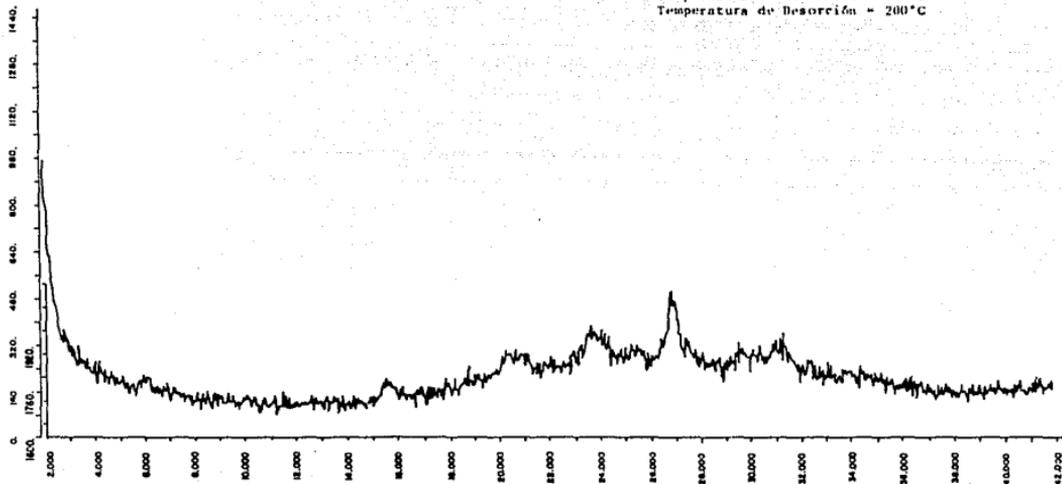


FIGURA LV1.- Espectro de Difracción de Rayos X.

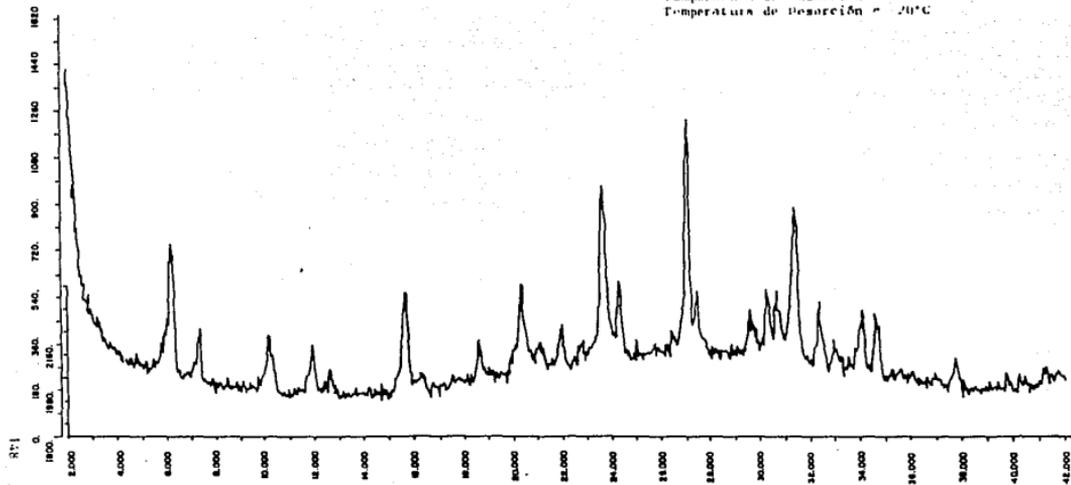


FIGURA LVII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Seca Fluorada a 282mmHg
Temperatura de Adsorción = 70°C
Temperatura de Desorción = 200°C

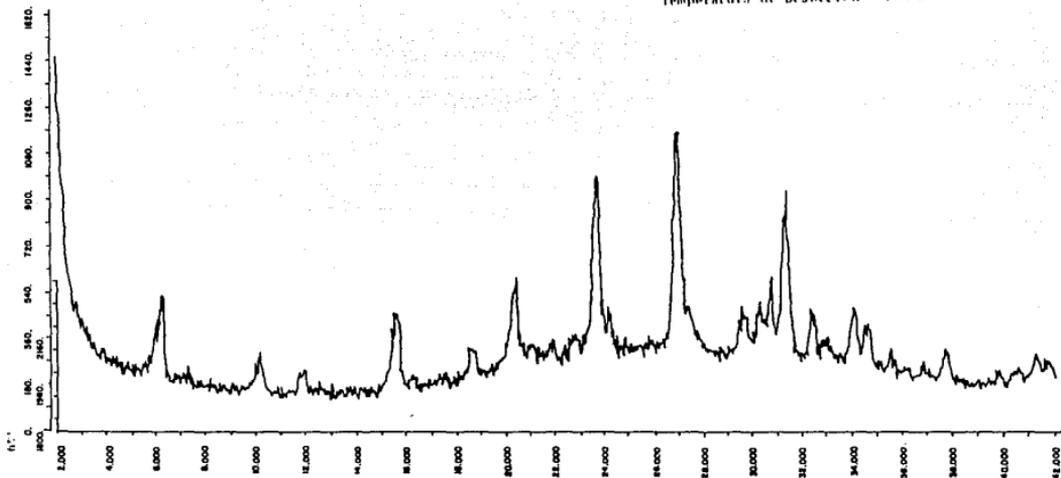


FIGURA LVIII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zenlita Seca Fluorada a 282mbar
Temperatura de Adsorción = 100°C
Temperatura de Desorción = 200°C

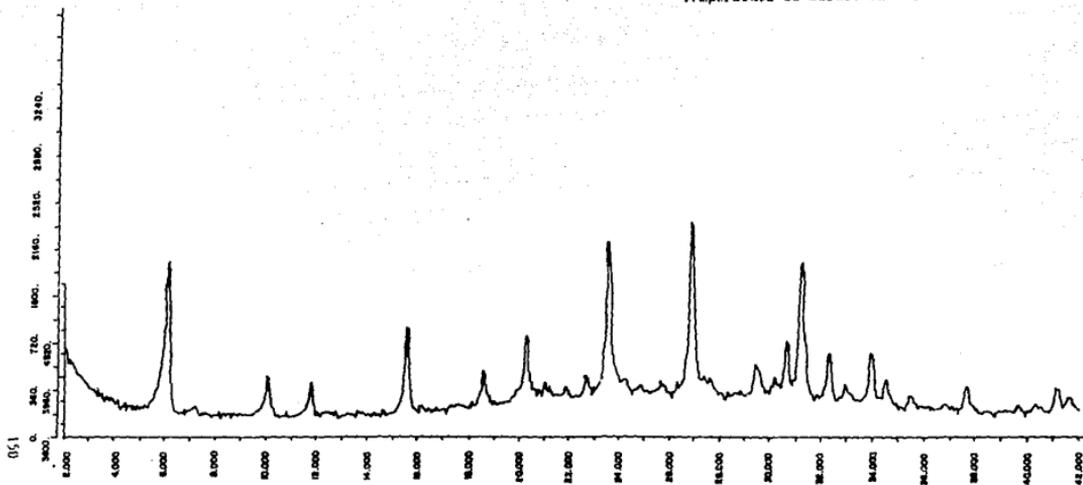


FIGURA LIX.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Seca Fluorada a 100mba;
Temperatura de Adsorción = -80°C
Temperatura de Desorción = 20°C

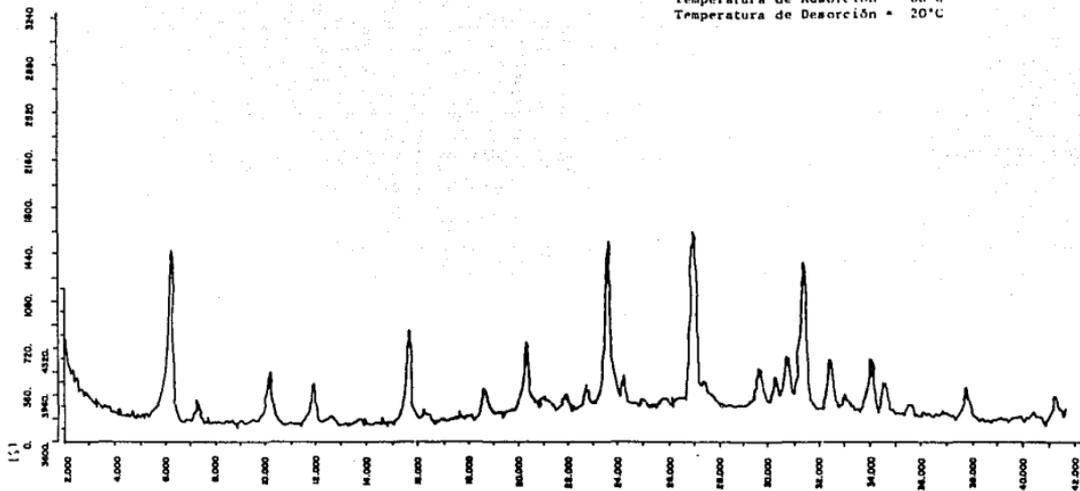


FIGURA LX.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Seca Fluorada a 100mbar
Temperatura de Adsorción = 20°C
Temperatura de Desorción = 200°C

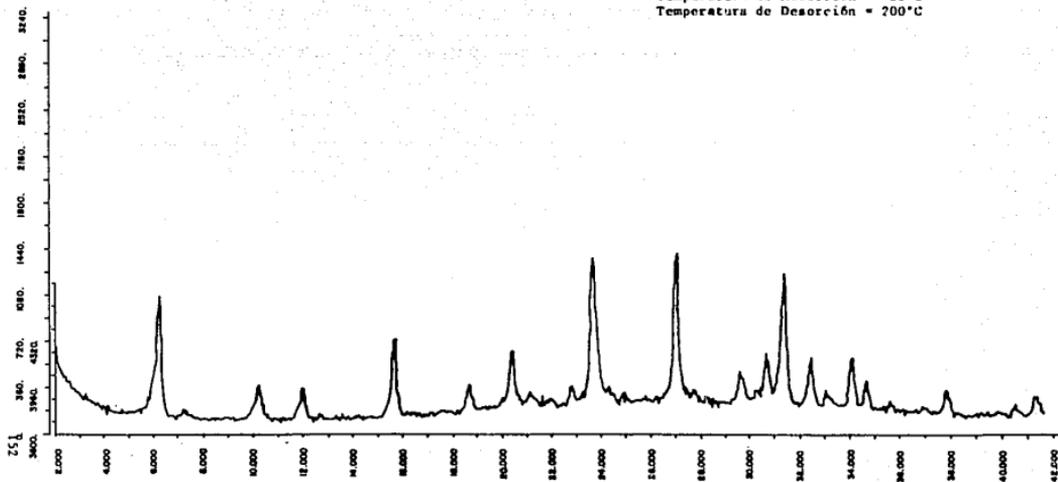


FIGURA LXI.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Seca Fluorada a 100mbar
Temperatura de Adsorción = 100°C
Temperatura de Desorción = 200°C

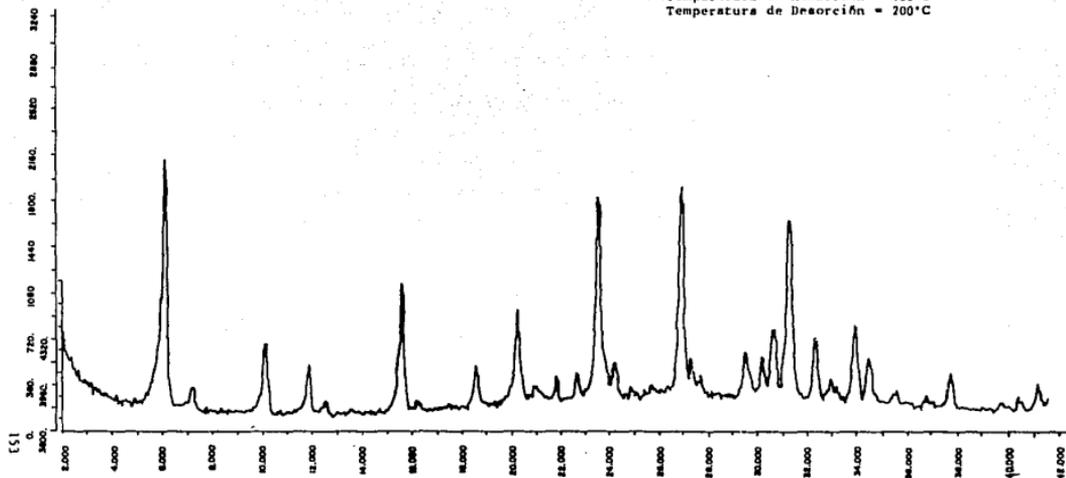


FIGURA LXII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

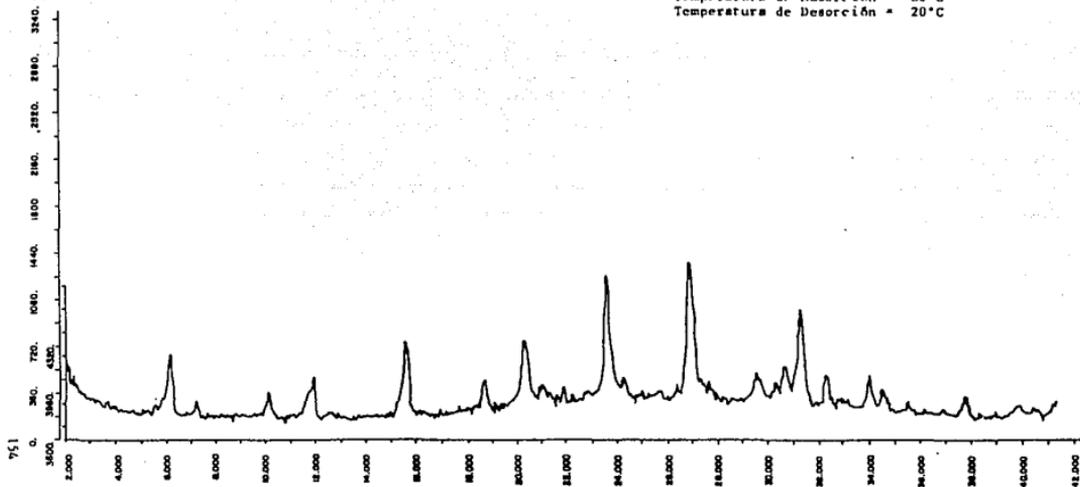


FIGURA LXIII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

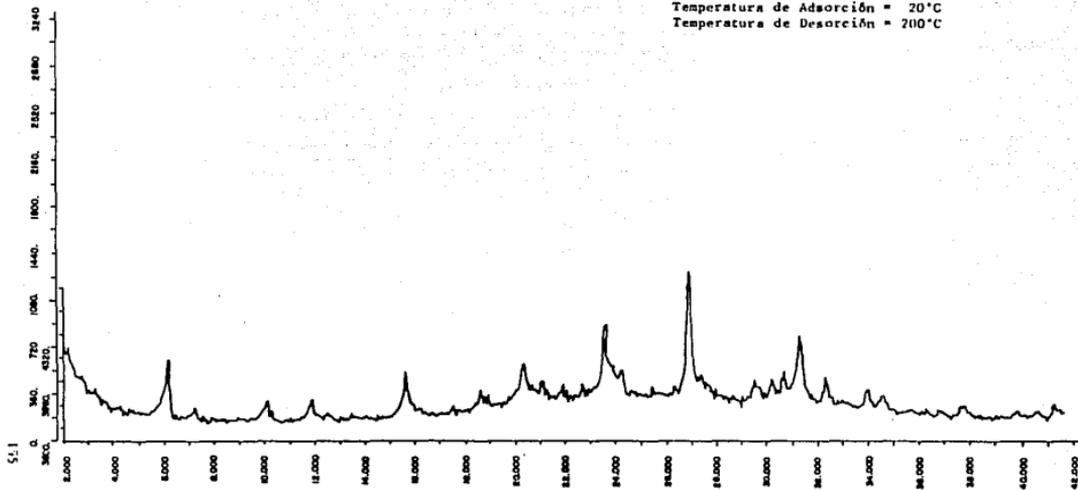


FIGURA LXIV.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Hidratada Fluorada a 282mba
Temperatura de Adsorción = 20°C
Temperatura de Desorción = 200°C

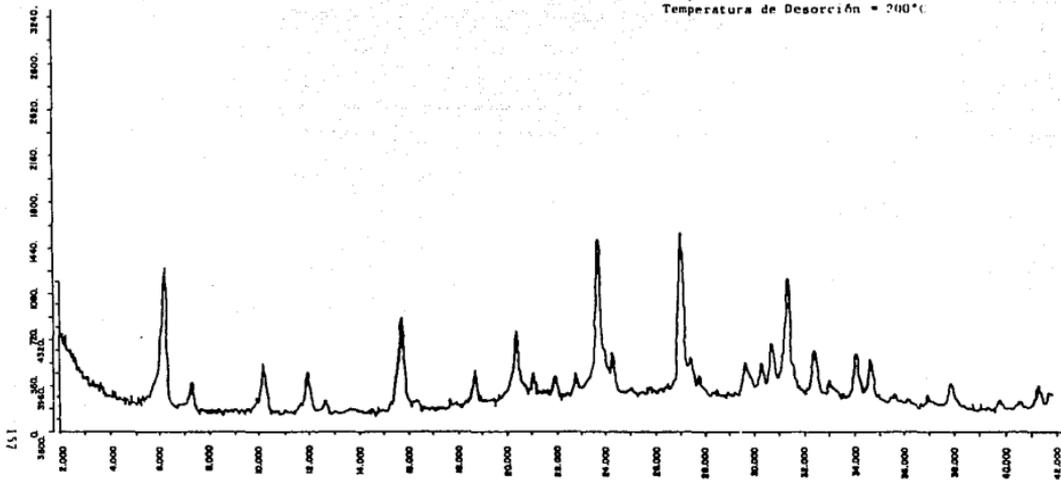


FIGURA LXVI.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Hidratada Fluorada a 100mbars.
Temperatura de Adsorción = -80°C
Temperatura de Desorción = 20°C

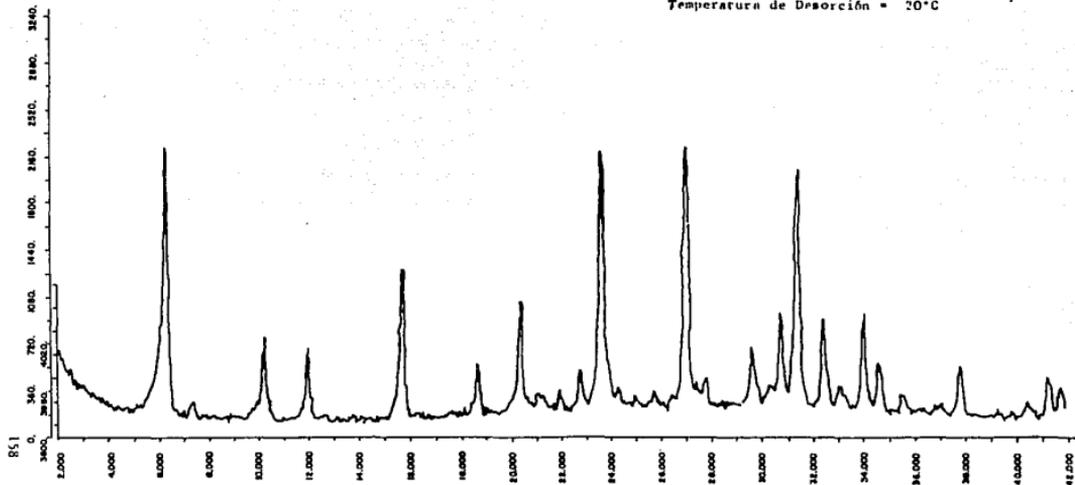


FIGURA LXVII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

Zeolita Hidratada Fluorada a 100mbar.
Temperatura de Adsorción = 20°C
Temperatura de Desorción = 200°C

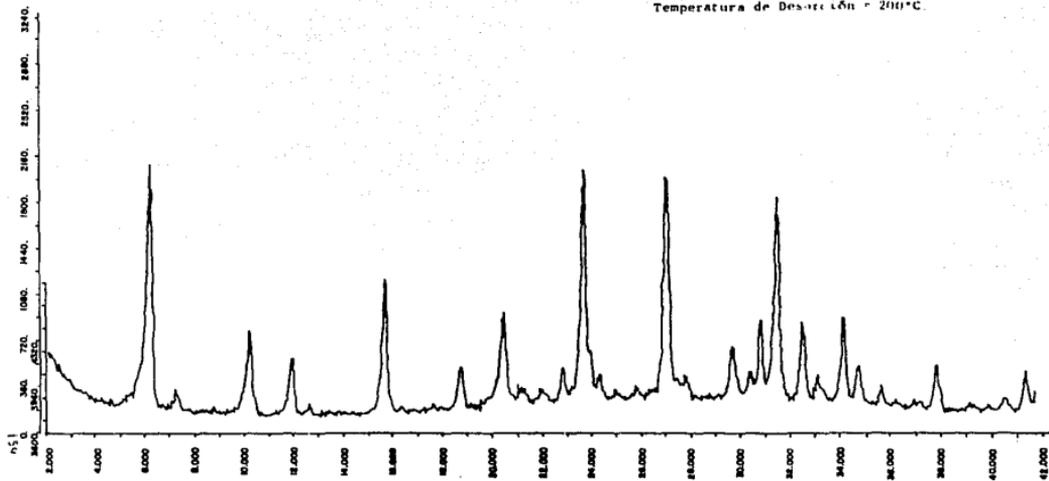


FIGURA LXVIII.- Espectro de Difracción de Rayos X.

TABLA XXVII
 RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS POR DIFRACCION CON RAYOS X

ZEOLITA SECA

PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	T(des) (°C)	CPS								CPS TOTAL	% CRISTA- LINIDAD
				6.3° (14.2Å)	10.1° (8.7Å)	11.9° (7.5Å)	15.6° (5.7Å)	20.2° (4.4Å)	23.5° (3.8Å)	26.8° (3.3Å)	31.1° (2.9Å)		
ORIGINAL				2322	738	576	1278	936	2124	2178	1890	12042	100.00
1	756	-80	200	0	0	0	0	0	0	245	0	245	2.03
2	756	-80	20	0	0	0	0	0	0	408	0	408	3.39
3	756	20	200	0	0	0	104	360	192	616	0	1272	10.56
4	756	100	200	0	0	0	80	104	144	264	0	592	4.92
5	282	-80	20	513	189	207	405	342	693	927	612	3888	32.29
6	282	20	200	342	171	99	315	378	711	882	675	3573	29.67
7	282	100	200	1152	306	270	666	504	1170	1314	1026	6408	53.21
8	100	-80	20	1314	396	324	720	540	1296	1350	1116	7056	58.44
9	100	20	200	936	270	252	612	450	1152	1152	1026	5850	48.58
10	100	100	200	496	160	160	304	248	560	584	520	3032	75.48

ZEOLITA HIDRATADA

PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	T(des) (°C)	CPS								CPS TOTAL	% CRISTA- LINIDAD
				6.3° (14.2Å)	10.1° (8.7Å)	11.9° (7.5Å)	15.6° (5.7Å)	20.2° (4.4Å)	23.5° (3.8Å)	26.8° (3.3Å)	31.1° (2.9Å)		
ORIGINAL				2322	738	576	1278	936	2124	2178	1890	12042	100.00
11	756	-80	20	468	180	324	558	468	954	1062	720	4734	39.31
12	756	20	200	450	162	144	360	288	558	972	486	3420	28.40
13	282	-80	20	1674	576	450	990	792	1836	1800	1728	9846	81.76
14	282	20	200	1080	396	324	738	540	1242	1260	900	6480	53.81
15	100	-80	20	2052	666	558	1134	756	1962	1998	1800	10962	91.18
16	100	20	200	1818	504	450	972	585	1476	1494	1278	8577	71.23

CONCLUSIONES

De los resultados presentados en el capítulo anterior se deduce de inmediato una primera conclusión. La zeolita 4-A no se comporta como un soporte inerte frente al flúor en todas las condiciones ensayadas, consecuentemente su uso como agente de fluoración presenta limitaciones que se exponen más adelante.

Al comparar las cantidades de flúor consumido y liberado en los ciclos experimentales (Tabla XXVIII), se tiene un primer indicio de que el proceso denominado adsorción a lo largo del capítulo anterior no es tal en un sentido estricto, si bien se mantuvo esa denominación por mayor claridad en la exposición. En efecto, la adsorción física de un gas sobre zeolita tiene como característica la ausencia de histéresis en los ciclos adsorción-desorción, lo cual no ocurre en la mayoría de los casos presentados.

Este razonamiento se ve apoyado de manera concluyente por los resultados de los espectros de difracción de rayos X de las muestras de zeolitas sometidas a los ciclos experimentales con flúor gaseoso (Fig. LIX y LX), especialmente aquellas con presiones iniciales de fluoración superiores a los 100 mbar. La clara pérdida de la estructura cristalina de las muestras descarta la posibilidad de describir la interacción zeolita-flúor como una adsorción superficial de tipo físico.

Sin embargo, los mismos resultados muestran una diferencia sistemática e importante entre el comportamiento de la zeolita hidratada y la seca. Los espectros de difracción de rayos X demuestran una mayor conservación de la estructura en las muestras de zeolita hidratada. Por otro lado, las relaciones entre el flúor consumido y liberado en la zeolita seca en ningún caso son significativas (Tabla XXVIII), mientras que en la zeolita hidratada se puede obtener a bajas presiones un aumento considerable en ésta relación. Todo ello indica una mayor resistencia de la zeolita hidratada al ataque por flúor.

Estos resultados hacen pensar que la interacción zeolita-flúor a presiones del orden de 800 mbar, puede describirse fundamentalmente como un ataque químico del flúor sobre la red estructural de aluminosilicatos, dando lugar a un producto amorfo, probablemente mezcla de fluorosaluminatos y fluorosilicatos. A presiones

próximas a los 300 mbar se daría también el ataque anterior, aunque en menor extensión, paralelamente con un proceso de fijación parcialmente reversible del flúor. A presiones de 100 mbar el ataque sobre la estructura va cediendo el lugar a la fijación reversible, especialmente en el caso de la zeolita hidratada.

Para el caso de presiones del orden de 100 mbar, podemos ver con ayuda de los espectros de difracción de rayos X, una conservación estructural importante, tanto para la zeolita seca como para la zeolita hidratada. En el caso de la zeolita seca aunque la estructura que se conserva se puede suponer cerca de un 75% con un rango de temperatura de desorción de 100 a 200°C, la relación entre el flúor consumido y liberado no llega a ser significativa. Para la zeolita hidratada se observa una conservación de la estructura aún mayor que en el caso anterior, y se ve además la dificultad de conseguir simultáneamente una buena relación de desorción de flúor y la conservación de la estructura.

Esto podría indicar que a bajas presiones de fluoración de la zeolita no hay una pérdida de estructura en este proceso. Al desorber el flúor a 20°C la cantidad liberada es pequeña, a la vez que la cristalinidad se mantiene casi totalmente. Al desorber a 200°C la relación aumenta notablemente, pero a costa de disminuir el grado de cristalinidad de la muestra. En base a ello, podría pensarse en una primera reacción durante la adsorción entre el flúor y el agua zeolítica, que incluyera la sustitución de los grupos ^{-}OH estructurales, sin que llegue a afectar a la estructura cristalina de la zeolita. Cuando la desorción se lleva a cabo a 20°C, el flúor permanece fijo en la zeolita y no hay apenas alteración estructural; en cambio a 200°C el flúor es forzado a desprenderse provocando con ello un rompimiento estructural.

Un análisis de la composición de la fase gaseosa obtenida en los ensayos de desorción podría confirmar la hipótesis anterior, pues si se diera una reacción entre el flúor y el agua, la fase desorbida debería estar formada por los productos de hidrólisis del F_2 , a saber, HF, F_2O y O_2 , pero dicho análisis no pudo realizarse por no contarse con el equipo analítico necesario. Este estudio se pretende llevar a cabo en un próximo trabajo que se abordará cuando se disponga de la infraestructura adecuada.

El comportamiento en el ciclo adsorción-desorción de la zeolita 4A fluorada a presiones superiores a 100 mbar no permite pensar en su posible aplicación como agente de fluoración indirecta. Solo la zeolita hidratada fluorada a 100 mbar de presión inicial presenta una buena estabilidad estructural unida a una alta eficiencia de desorción, lo que posibilita su uso para los fines perseguidos.

Sin embargo existen limitaciones que pudieran ser importantes en cuanto a la cantidad de flúor que pueda adsorberse de manera reversible y sin alterar la

estructura cristalina de la zeolita. De los resultados obtenidos puede esperarse desorber 0.1 g de flúor por gramo de zeolita hidratada fluorada a 100 mbar y 20°C, desorbiendo el flúor a 200°C, lo que obligaría a trabajar con cantidades relativamente grandes de zeolita. No obstante, este inconveniente se reduciría si se piensa que la zeolita puede utilizarse cíclicamente.

La valoración de los resultados se realizará mediante ensayos experimentales en los que se pretende poner en contacto la zeolita fluorada con vapores de los compuestos orgánicos a fluorar. El control analítico de los productos obtenidos se realizará por espectroscopía infrarroja y si fuera necesario por espectrometría de masas.

TABLA XXVIII

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE FLUORACION DE ZEOLITAS

CON DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION

ZEOLITA SECA

PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	T(des) (°C)	m(des) (mg)	m(ads) (mg)	$\frac{m(des)}{m(ads)}$ (mg)	% CRISTA- LINIDAD
1	756	-80	200	1129.1	90.1	0.080	2.03
2	756	-80	20	1129.1	38.0	0.034	3.39
3	756	20	200	457.9	46.4	0.101	10.56
4	756	100	200	294.5	49.4	0.168	4.92
5	282	-80	20	592.1	9.3	0.016	32.29
6	282	20	200	222.5	33.7	0.152	29.67
7	282	100	200	151.8	10.2	0.067	53.21
8	100	-80	20	221.9	6.3	0.029	58.44
9	100	20	200	101.1	14.2	0.140	48.58
10	100	100	200	56.1	9.3	0.165	75.48

ZEOLITA HIDRATADA

PRUEBA	Pi(ads) (mbar)	T(ads) (°C)	T(des) (°C)	m(des) (mg)	m(ads) (mg)	$\frac{m(des)}{m(ads)}$ (mg)	% CRISTA- LINIDAD
11	756	-80	20	1107.3	12.2	0.011	39.31
12	756	20	200	446.4	61.9	0.139	28.40
13	282	-80	20	218.8	7.0	0.032	81.76
14	282	20	200	187.2	62.2	0.333	53.81
15	100	-80	20	109.0	6.6	0.060	91.18
16	100	20	200	80.6	73.6	0.912	71.23

FIG. LIX - ESPECTROS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE ZEOLITA SECA

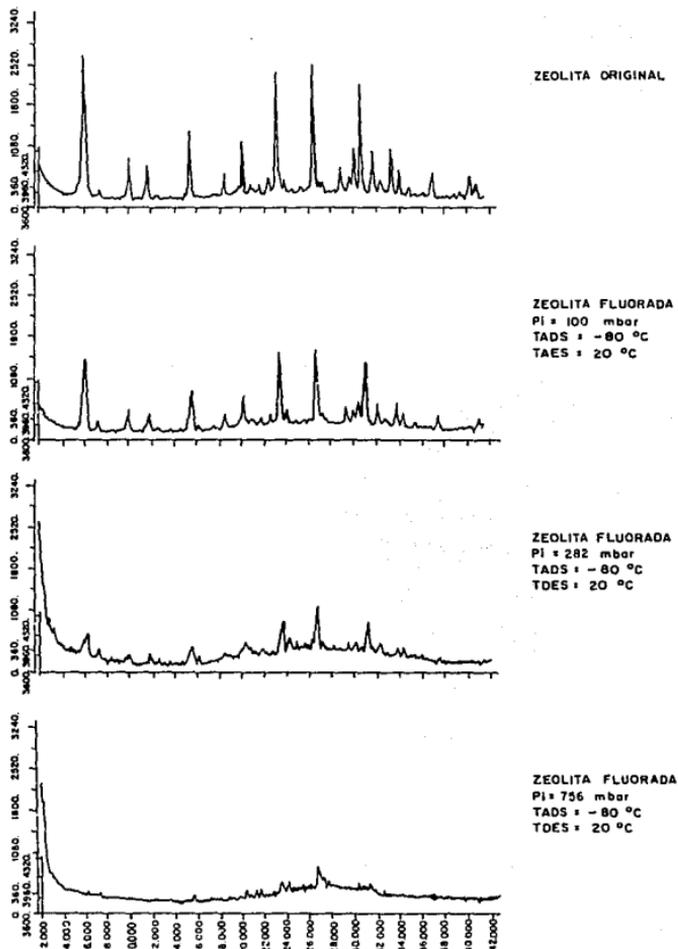
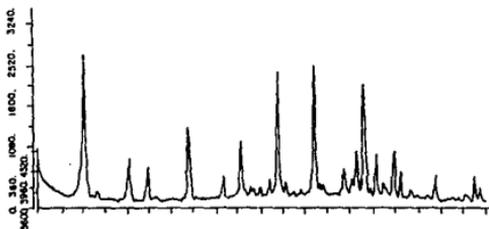
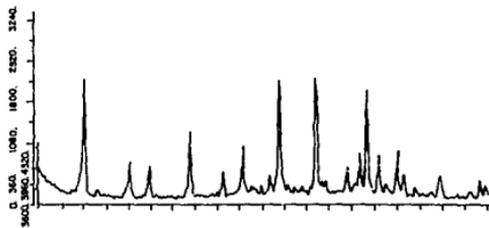


FIG. LX - ESPECTROS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE ZEOLITA HIDRATADA



ZEOLITA ORIGINAL

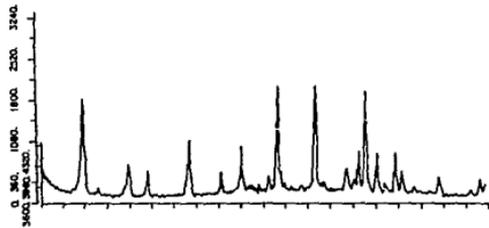


ZEOLITA FLUORADA

PI = 100 mbar

TADS = -80 °C

TAES = 20 °C

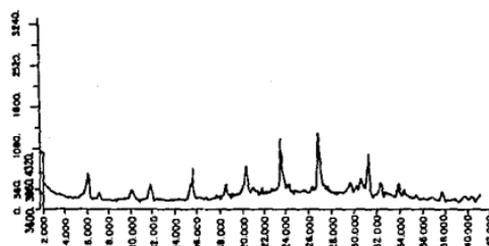


ZEOLITA FLUORADA

PI = 282 mbar

TADS = -80 °C

TOES = 20 °C



ZEOLITA FLUORADA

PI = 756 mbar

TADS = -80 °C

TDES = 20 °C

REFERENCIAS

- (1) H. Moissan, *Comp. Rend.* 102, 1534(1886); 103, 202, 256(1886); Compling Handbuch der anorganischen Chemie System 5, 8th ed., Deutsche Chemische Gesellschaft, Verlag Chemie, Berlin, Ger., 1926, pp.4-16.
- (2) N.N. Greenwood and A. Earnshaw; Chemistry of the Elements, 1984, pp. 922-923. 1st ed.
- (3) J.F. Gentilecore, M.A. Triolo, and A.J. Woytek, Plast. Eng. 34(9), 40(1978).
- (4) G.C. Fingers in M. Stacey, J.C. Tatlow, and A. G. Sharpe, eds, Advances in Fluorine Chemistry, Vol.2, Butterworths, London, Eng., 1962.
- (5) Fluorine, Mineral Commodity Profiles, MCP-20, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., Aug. 1978.
- (6) "Fluorine" in D.N. Lapedes, ed., Encyclopedia of Science and Technology, Vol.5, McGraw-Hill, New York, 1977, pp.389-393.
- (7) J.F. Tompkins et al., The Properties and Handling of Fluorine, Technical Report No. ASD-TDR-62-273, Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, Pa., 1963.
- (8) I.G. Stamper and R.F. Barrow, Trans. Faraday Soc., 54, 1592(1958).
- (9) D. Johnson, Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, New York, 1968, p.158.
- (10) E.L. Mudeterties and C.W. Tullock in W.L. Jolly, ed., Preparative Inorganic Reactions, Vol.2, Interscience Publishers, New York, 1965, p.243.

- (11) F. Hanic et al., Acta Chim. Acad. S.A. Hung 32, 309(1962); Chem. Abstr., 58, 3977f(1963).
- (12) H.M. Haendler et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 2177(1954).
- (13) T.W. Godwin and C.F. Lorenzo "Ignition of Several Metals in Fluorine", Paper No. 740, American Rocket Society, 13th Annual Meeting ARS, New York, Nov.-17- 21, 1958.
- (14) N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of The Elements, Pergamon Press, 1st ed., 1984, pp.391-392.
- (15) A.G. Streng, Chem. Rev., 63, 607(1963).
- (16) V.A. Dmitrievskii, V.N. Cherednikov, and E.K. Illin, Khim. Vys. Energ. 7(3), 206(1973).
- (17) I.V. Nikitin and V. Ya. Rosolovsky, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 7, 1464(1970).
- (18) U.S. Pat. 3,304,248(Feb.14, 1967), H.T. Fullan and H.V. Scklelian.
- (19) G.W. Elverum, Jr., and R.N. Doeschev, J. Chem. Phys., 20, 1834(1952).
- (20) H.H. Classen, H. Sleig, and J.G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593(1962).
- (21) E.E. Weaver, B. Weinstock and C.P. Knop, J. Am. Chem. Soc., 85, 111(1963).
- (22) A.V. Grosse et al., Chem. Eng. News, 41, 47(Jan.7, 1963).
- (23) S.I. Morrow et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 5301(1960).
- (24) L.A. Bigelow, "The Action of Elementary Fluorine Chemistry", Vol.I, Academic Press, Inc., New York, 1950, Ch.11, pp.377-378.
- (25) E.H. Hadley and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 62, 3302-3303(1940).
- (26) E.A. Tyczkowski and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 77, 3007-3008(1955).
- (27) L.K.B. Kellog and G.H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 70, 3986-3990(1948).
- (28) N. Fukuhara and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 63, 788(1941).

- (29) D.R. Stull and co-eds., JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS37, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., June 1971, and subsequent revisions.
- (30) Freon Fluorocarbons, B-2, E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., 1969.
- (31) M. Hudlicky, Chemistry of Fluorine Compounds, 2nd ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Eng., 1976.
- (32) H.W. Schmidt, Design and Operating Criteria for Fluorine Disposal by Reaction with Charcoal, NASA Memo 1-27-59E, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., 1969.
- (33) R.L. Fusaro and H. E. Sliney, Graphite Fluoride: A New Solid Lubricant. NASA Technical Memorandum X-52624, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., 1969.
- (34) H.F. Hunger and G.J. Keymack, J. Electrochem. Soc., 120, 1161(1973).
- (35) Herbert E. Stockinger, Carl Voegthlin, and Harold C. Hodge, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, pp. 1021-1060.
- (36) H.E. Stockinger in C. Voegtlin and H.C. Hodge, eds., The Pharmacology and Toxicology of Uranium, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949, Ch.17.
- (37) R.Y. Eagers, Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds, Elsevier Publishing Company, Ltd., Amsterdam, The Netherlands, 1969, p.43.
- (38) H.W. Schmidt, Compatibility of Metals with Liquid Fluorine at High Pressures and Flow Velocities, National Advisory Committee for Aeronautics, NACA RME 58D11, 1958.
- (39) D.H. Olson and W.M. Meier, Nature, 272, 437(1978).
- (40) D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
- (41) L.B. Sanel and F.A. Mumpton, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Pergamon, Oxford, England 1978.
- (42) D.W. Breck and E.M. Flanigen, Molecular, Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.47.

- (43) S.P. Zhdanov, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 62.
- (44) P. Berth, J. Am. Chem. Soc., 55, 52(1978).
- (45) Union Carbide Adsorbent Data Sheets, Nos. 3797, 4172, 4174, 4175, New York.
- (46) L. Bragg and G.F. Claringbull, "The Crystalline State", Crystal Structure of Minerals, Vol. IV, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1965.
- (47) W.M. Meier, Z. Kristallogr., 114: 478(1960).
- (48) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
- (49) W.H. Taylor, Z. Kristallogr 74: 1(1930).
- (50) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 16: 453(1930); Z. Kristallogr, 74: 213(1930).
- (51) W.H. Taylor, C.A. Meek, and W.W. Jackson, Z. Kristallogr, 84: 373(1933).
- (52) J. Wyart, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 56: 81(1933).
- (53) L.S. Dent and J.V. Smith, Nature, 181: 1794(1958).
- (54) T.B. Reed and D.W. Breck, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5972(1956).
- (55) E.S. Dana, System of Mineralogy, 6th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1943.
- (56) A.N. Winchell, Amer. Mineral., 34: 220(1949).
- (57) J.V. Smith, Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.
- (58) K.F. Fisher and W.M. Meier, Fortschr, Mineral., 42: 50(1965).
- (59) D.W. Breck, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p.1
- (60) W.M. Meier, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.10.

- (61) D.W. Breck, J. Chem. Educ., 41: 678(1964).
- (62) R.M. Barrer and W.M. Meier, Trans. Faraday Soc., 54: 1074(1958).
- (63) D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5963(1956).
- (64) V. Gramlich and W. M. Meier, Z. Kristallogr., 133: 134(1971).
- (65) W. Loewenstein, Amer. Mineral., 39: 92(1942).
- (66) L. Broussard and D.P. Shoemaker, J. Amer. Chem. Soc., 82: 1044(1960).
- (67) J.V. Smith and L.G. Dowell, Z. Kristallogr., 126: 135(1968).
- (68) E.F. Kondis and J.S. Dranoff, "Molecular Sieve Zeolites", Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C. 1971, p.171.
- (69) R. Polak and K. Klier, J. Phys. Chem. Solids, 30: 2231(1969).
- (70) E. Engelhard, Dissertation, Jena(1912).
- (71) E.W. Claffy and J.H. Schulman, Amer. Mineral., 36: 272(1951).
- (72) V.M. Federov, B.A. Glazun, I.V. Zhilenkov and M.M. Dubinin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1930(1964).
- (73) B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 393(1966).
- (74) B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 1129(1966).
- (75) B. Morris, J. Phys. Chem. Solids, 30: 73(1969); J. Phys. Chem. Solids, 30: 89(1969); J. Phys. Chem. Solids, 30: 103(1969).
- (76) B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1297(1966).
- (77) B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1301(1966).
- (78) P. Ducros, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 83: 85(1960).

- (79) R.M. Barrer and G.C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12: 130(1959); R.M. Barrer, J. Phys. Chem. Solids, 16: 84(1960).
- (80) I.V. Matyash, M.A. Piontkovskaya, L.M. Tarasenko, and R.S. Tyutyunnik, Zh. Strukt. Khim., 4: 106(1963).
- (81) C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963.
- (82) C.L. Angell and P.C. Schaffer, J. Phys. Chem., 69: 3463(1965).
- (83) L. Bertsch and H.W. Habgood, J. Phys. Chem., 67: 1621(1963).
- (84) M.M. Dubinin, Advan. Colloid Interface Sci., 2: 2(1965).
- (85) S. Braunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton Univ. Press, Princeton, N.J., 1945, p.68-82.
- (86) D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5963(1956).
- (87) W.O. Milligan and H.B. Weiser, J. Phys. Chem., 41: 1029(1937).
- (88) J.V. Smith, J. Chem. Soc., 3759(1964).
- (89) R.M. Barrer and G.C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12: 130(1959).
- (90) A.M. Taylor and R. Roy, J. Chem. Soc., 4028(1965).
- (91) P.F. Kerr, J.L. Kulp, and P.K. Hamilton, Rep. No.3, API Project 49, Columbia Univ., New York, 1949.
- (92) C.J. Peng, Amer. Mineral., 40: 834(1955).
- (93) D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5693(1956).
- (94) G.T. Kerr, E. Dempsey, and R.J. Mikovsky, J. Phys. Chem., 69: 4050(1965).
- (95) L.V.C. Ress and C.J. Williams, Trans. Faraday Soc., 61: 1481(1965).
- (96) J.V. Smith and J.M. Bennett, Nature, 219: 1040(1968).

- (97) J.W. Ward, J. Catal., 10: 34(1968).
- (98) H. Hoss and R. Roy, Beitr., Mineral., U. Petrogr., 7: 389(1969).
- (99) F.A. Mumpton, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- (100) C.R. Allenbach and F.M. O'Connor, U.S. Pat., 3, 506, 593(1970).
- (101) F. Wolf, H. Fuertig, G. Nemitz, Chem. Tech., Leipzig, 19: 83(1967).
- (102) N.R. Mumbach, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- (103) D.W. Breck and N.R. Mumbach, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- (104) E.S. Dana, System of Mineralogy, 6th Ed., John Wiley and Sons, New York, N.Y., (1942).
- (105) K.J. Murata, Amer. Mineral., 28: 545(1943).
- (106) C.R. Dekimpe and J.J. Fripiat, Amer. Mineral., 53: 216(1968).
- (107) L. Moscou, "Molecular Sieve Zeolites", Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 337.
- (108) C.V. McDaniel and P.K. Maher, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.186.
- (109) F.A. Mumpton, Short Course Notes, Mineral Soc. Am., 1977, 4, 177.
- (110) A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 1756, 17, 120.
- (111) H. Eichhorn, Poggendorf Ann. Phys. Chem., 1858, 105, 126.
- (112) R.N. Shreve, "Greensand Bibliography to 1930", U.S. Bur. Mines, Bull. 328, 1930.
- (113) R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 1945, 64, 130.
- (114) R.M. Milton, Mol. Sieves, Pap. Conf., 1967, (Pub. 1968), 199.
- (115) E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.H. Kirchner, and J.V. Smith; Nature (London), 1968, 271, 512.

- (116) C.H. Giles, J. Chem. Educ., 39: 584(1962).
- (117) J.W. McBain, The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Chap.5, Rutledge and Sons, London, 1932.
- (118) A. Damour, Ann. Mines, 17: 191(1840).
- (119) G. Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 19: 14, 96(1896).
- (120) W. Eitel, Physical Chemistry of Silicates, Univ. of Chicago Press, Chicago, 1954, p.994.
- (121) O. Weigel and E. Steinhoff, Z. Kristallogr., 61: 125(1925).
- (122) R.M. Barrer and D.A. Ibbitson, Trans. Faraday. Soc., 40: 206(1944).

B I B L I O G R A F I A

- A. Damour, Ann. Mines, 17: 191(1840).
- A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 1756, 17, 120.
- A.G. Streng, Chem. Rev., 63, 607(1963).
- A.M. Taylor and R. Roy, J. Chem. Soc., 4028(1965).
- A.N. Winchell, Amer. Mineral., 34: 220(1949).
- A.V. Grosse et al., Chem. Eng. News, 41, 47(Jan.7, 1963).
- B. Morris, J. Phys. Chem. Solids, 30: 73(1969); J. Phys. Chem. Solids, 30: 89(1969); J. Phys. Chem. Solids, 30: 103(1969).
- B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 393(1966).
- B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 1129(1966).
- B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1297(1966).
- B.A. Glazun, V.M. Federov, M.M. Dubinin, and I.V. Zhilenkov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1301(1966).
- C.H. Giles, J. Chem. Educ., 39: 584(1962).
- C.R. Allenbach and F.M. O'Connor, U.S. Pat., 3, 506, 593(1970).
- C.R. Dekimpe and J.J. Fripiat, Amer. Mineral., 53: 216(1968).
- C.V. McDaniel and P.K. Maher, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.186.

- D. Johnson, Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, New York, 1968, p.158.
- D.H. Olson and W.H. Meier, Nature, 272, 437(1978).
- D.R. Stull and co-eds., JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS37, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., June 1971, and subsequent revisions.
- D.W. Breck and E.M. Flanigen, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.47.
- D.W. Breck and N.R. Mumbach, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- D.W. Breck, J. Chem. Educ., 41: 678(1964).
- D.W. Breck, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p.1
- D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed and T.L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5963(1956).
- D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974.
- E. Engelhard, Dissertation, Jena(1912).
- E.A. Tyczkowski and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 77, 3007-3008(1955).
- E.E. Weaver, B. Weinstock and C.P. Knop, J. Am. Chem. Soc., 85, 111(1963).
- E.F. Kondis and J.S. Dranoff, "Molecular Sieve Zeolites", Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p.171.
- E.H. Hadley and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 62, 3302-3303(1940).
- E.L. Mudeterties and C.W. Tullock in W.L. Jolly, ed., Preparative Inorganic Reactions, Vol.2, Interscience Publishers, New York, 1965, 243.
- E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, and J.V. Smith; Nature (London), 1968, 271, 512.
- E.S. Dana, System of Mineralogy, 6th Ed., John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1943.

- E.S. Dana, System of Mineralogy, 6th Ed., John Wiley and Sons, New York, N.Y., (1942).
- E.W. Claffy and J.H. Schulman, Amer. Mineral., 36: 272(1951).
- F. Hanic et al., Acta Chim. Acad. S.A. Hung 32, 309(1962); Chem. Abstr., 58, 3977f(1963).
- F.A. Mumpton, Short Course Notes, Mineral Soc. Am., 1977, 4, 177.
- F.A. Mumpton, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- F. Wolf, H. Fuertig, G. Nemitz, Chem. Tech., Leipzig, 19: 83(1967).
- Fluorine, Mineral Commodity Profiles, MCP-20, U.S. Bureau of Minge, Washington, D.C., Aug. 1974.
- Fluorine" in D.N. Lapedes, ed., Encyclopedia of Science and Technology, Vol.5, McGraw-Hill, New York, 1977, pp.389-393.
- Freon Fluorocarbons, B-2, E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., 1969.
- G. Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 19: 14, 96(1896).
- G.C. Fingers in M. Stacey, J.C. Tatlow, and A. G. Sharpe, eds. Advances in Fluorine Chemistry, Vol.2, Butterworths, London, Eng., 1962.
- G.T. Kerr, E. Dempsey, and R.J. Mikovsky, J. Phys. Chem., 69: 4050(1965).
- G.W. Elverum, Jr., and R.N. Doeschev, J. Chem. Phys., 20, 1834(1952).
- J. Wyart, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 56: 81(1933).
- J.V. Smith and L.C. Dowell, Z. Kristallogr., 126: 135(1968).
- J.V. Smith, Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.
- H. Eichhorn, Poggendorf Ann. Phys. Chem., 1858, 105. 126.
- H. Hoss and R. Roy, Beitr., Mineral. U. Petrogr., 7: 389(1969).

- H. Moissan, *Comp. Rend.* 102, 1534(1886); 103, 202, 236(1886); Compling Handbuch der anorganischen Chemie System 5. 8th ed., Deutsche Chemische Gesellschaft, Verlag Chemie, Berlin, Ger., 1926, pp.4-16.
- H.E. Stockinger in C. Voegtlin and H.C. Hodge, eds., *The Pharmacology and Toxicology of Uranium*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1949, Ch.17.
- H.F. Hunger and G.J. Keymack, J. Electrochem. Soc., 120, 1161(1973).
- H.H. Classen, H. Sleig, and J.G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593(1962).
- H.M. Haendler et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 2177(1954).
- H.W. Schmidt, *Compatibility of Metals with Liquid Fluorine at High Pressures and Flow Velocities*, National Advisory Committee for Aeronautics, NACA RME 58D11, 1958.
- H.W. Schmidt, *Design and Operating Criteria for Fluorine Disposal by Reaction with Charcoal*, NASA Memo 1-27-59E, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., 1969.
- Herbert E. Stockinger, Carl Voegthlin, and Harold C. Hodge, *Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds*, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, pp. 1021-1060.
- I.G. Stamper and R.F. Barrow, Trans. Faraday Soc., 54, 1592(1958).
- I.V. Matyash, M.A. Piontkovskaya, L.M. Tarasenko, and R.S. Tyutyunnik, Zh. Strukt. Khim., 4: 106(1963).
- I.V. Nikitin and V. Ya. Rosolovsky, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 7, 1464(1970).
- J. Wyart, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 56: 81(1933).
- J.F. Gentilecore, M.A. Triolo, and A.J. Woytek, Plast. Eng. 34(9), 40(1978).
- J.F. Tompkins et al., *The Properties and Handling of Fluorine*, Technical Report No. ASD-TDR-62-273, Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, Pa., 1963.
- J.V. Smith and J.M. Bennett, Nature, 219: 1040(1968).

- J.V. Smith and L.G. Dowell, Z. Kristallogr., 126: 135(1968).
- J.V. Smith, J. Chem. Soc., 3759(1964).
- J.V. Smith, Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.
- J.W. McBain, The Sorption of Gases and Vapors by Solids, Chap.5, Rutledge and Sons, London, 1932.
- J.W. Ward, J. Catal., 10: 34(1968).
- K.F. Fisher and W.M. Meier, Fortschr. Mineral., 42: 50(1965).
- K.J. Murata, Amer. Mineral., 28: 545(1943).
- L. Bertsch and H.W. Habgood, J. Phys. Chem., 67: 1621(1963).
- L. Bragg and G.F. Claringbull, "The Crystalline State", Crystal Structure of Minerals, Vol. IV, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1965.
- L. Broussard and D.P. Shoemaker, J. Amer. Chem. Soc., 82: 1044(1960).
- L. Moscou, "Molecular Sieve Zeolites", Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 337.
- L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 16: 453(1930); Z. Kristallogr., 74: 213(1930).
- L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
- L.A. Bigelow, "The Action of Elementary Fluorine Chemistry", Vol. I, Academic Press, Inc., New York, 1950, Ch.11, pp.377-378.
- L.B. Sanel and F.A. Mumpton, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Pergamon, Oxford, England 1978.
- L.K.B. Kellog and G.H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 70, 3986-3990(1948).
- L.S. Dent and J.V. Smith, Nature, 181: 1794(1958).
- L.V.C. Rees and C.J. Williams, Trans. Faraday Soc., 61: 1481(1965).
- M. Hudlicky, Chemistry of Fluorine Compounds, 2nd ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Eng., 1976.

- M.M. Dubinin, Advan. Colloid Interface Sci., 2: 2(1965).
- N. Fukuhara and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 63, 788(1941).
- N.N. Greenwood and A. Earnshaw; Chemistry of the Elements, 1984, pp. 922-923. 1st ed.
- N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of The Elements, Pergamon Press, 1st ed., 1984, pp.391-392.
- N.R. Mumbach, Union Carbide Corporation, Unpublished Results.
- O. Weigel and E. Steinhoff, Z. Kristallogr., 61: 125(1925).
- P. Berth, J. Am. Chem. Soc., 55, 52(1978).
- P. Ducros, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 83: 85(1960).
- P.F. Kerr, J.L. Kulp, and P.K. Hamilton, Rep. No.3, API Project 49, Columbia Univ., New York, 1949.
- R. Polak and K. Klier, J. Phys. Chem. Solids, 30: 2231(1969).
- R.L. Fusaro and H. E. Sliney, Graphite Fluoride: A New Solid Lubricant, NASA Technical Memorandum X-52624, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., 1969.
- R.M. Barrer and D.A. Ibbitson, Trans. Faraday Soc., 40: 206(1944).
- R.M. Barrer and G.C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12: 130(1959); R.M. Barrer, J. Phys. Chem. Solids, 16: 84(1960).
- R.M. Barrer and G.C. Bratt, J. Phys. Chem. Solids, 12: 130(1959).
- R.M. Barrer and W.M. Meier, Trans. Faraday Soc., 54: 1074(1958).
- R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 1945, 64, 130.
- R.M. Milton, Mol. Sieves, Pap. Conf., 1967, (Pub. 1968), 199.
- R.N. Shreve, "Greensand Bibliography to 1930", U.S. Bur. Mines, Bull. 328, 1930.

- R.Y. Eagers, Toxic Properties of Inorganic Fluorine Compounds, Elsevier Publishing Company, Ltd., Amsterdam, The Netherlands, 1969, p.43.
- S. Braunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton Univ. Press, Princeton, N.J., 1945, p.68-82.
- S.I. Morrow et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 5301(1960).
- S.P. Zhdanov, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.62.
- T.B. Reed and D.W. Breeck, J. Amer. Chem. Soc., 78: 5972(1956).
- T.W. Godwin and C.F. Lorenzo "Ignition of Several Metals in Fluorine", Paper No. 740, American Rocket Society, 13th Annual Meeting ARS, New York, Nov. 17-21, 1958.
- U.S. Pat 3,304,248(Feb.14, 1967), H.T. Fullan and H.V. Sklemian.
- Union Carbide Adsorbent Data Sheets, Nos.3797,4172, 4174, 4175, New York.
- V. Gramlich and W. M. Meier, Z. Kristallogr., 133: 134(1971).
- V.A. Dmitrievskii, V.N. Cherednikov, and E.K. Illin, Khim Vys. Energ. 7(3), 206(1973).
- V.M. Federov, B.A. Glazun, I.V. Zhilenkov and M.H. Dubinin, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim., 1930(1964).
- W. Eitel, Physical Chemistry of Silicates, Univ. of Chicago Press, Chicago, 1954, p.994.
- W. Loewenstein, Amer. Mineral., 39: 92(1942).
- W.H. Taylor, C.A. Meek, and W.W. Jackson, Z. Kristallogr., 84: 373(1933).
- W.H. Taylor, Z. Kristallogr 74: 1(1930).
- W.M. Meier, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.10.
- W.M. Meier, Z. Kristallogr., 114: 478(1960).
- W.O. Milligan and H.B. Weiser, J. Phys. Chem., 41: 1029(1937).