

*Universidad Central “Martha Abreu” de Las Villas.
Facultad de Química-Farmacía.
Departamento de Licenciatura en Química.*



Trabajo de Diploma

*“Estudio preliminar de la adsorción de los
ácidos acético y benzoico
con adsorbentes de base silícica”*

Autor:

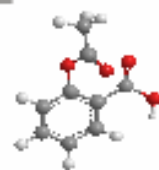
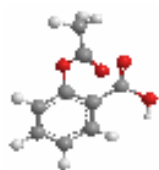
Noemí Hernández Morales.

Tutores:

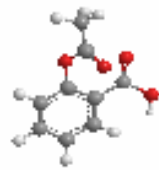
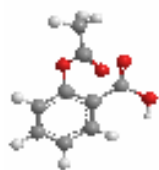
Dr. Julio Omar Prieto García.

MSc. Joan M. Rodríguez Díaz.

Curso 2006-2007.



DEDICATORIA



A mis abuelos.

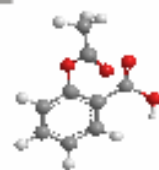
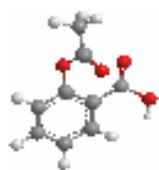
A mis padres.

A mi hermana.

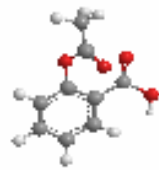
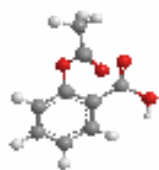
A mi novio.

A mis tías y tíos.

A mis primos.

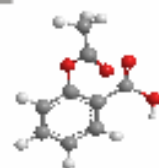
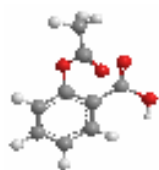


AGRADECIMIENTOS

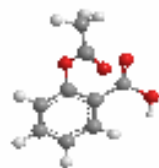
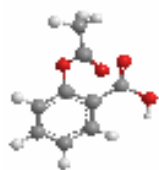


Agradecimientos:

- A mis padres Noel y Marisel por todo el apoyo que me han brindado en todos los momentos de mi vida.***
- A mi tutor Dr. Omar Prieto García que me ha ayudado con paciencia y dedicación a llegar a este momento tan importante en mi vida.***
- A mi hermana y a mi novio que han estado a mi lado en todo momento.***
- A todas las personas que de una forma u otra me han dado su apoyo.***

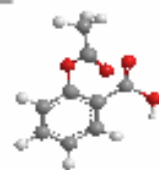
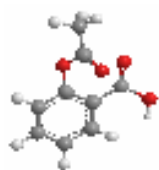


RESUMEN

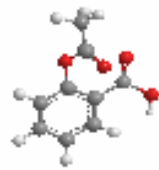
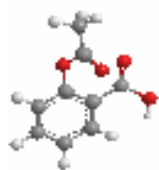


Resumen:

Se desarrolla un estudio cinético y termodinámico de la adsorción de ácido acético y benzoico en soluciones acuosas con zeolita natural, zeolita sintética obtenida por un tratamiento hidrotermal básico, silicatos sintéticos amorfos hidratados (aluminio, calcio y sílice amorfa). El estudio cinético se realiza a las temperaturas de 25° C y 50° C donde prevalece un comportamiento ajustable al modelo de primer orden. El estudio termodinámico se realiza empleando las temperaturas anteriormente mencionadas donde se aprecia un comportamiento ajustable al modelo de Freundlich y de Toth en la mayoría de los adsorbentes empleados. Se determinan varios parámetros físicos de los adsorbentes como densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad picnométrica, porosidad, compresibilidad y velocidad de flujo.

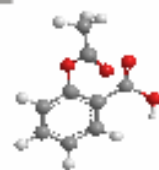
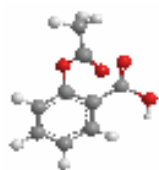


ABSTRACT

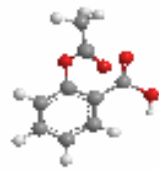
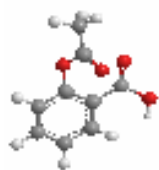


Abstract:

It was developed a kinetic and thermodynamic study of the adsorption of acetic and benzoic acid in watery solutions with natural zeolite, synthetic zeolite obtained by a treatment basic hydrothermal, moisturized amorphous synthetic silicates (aluminum, calcium and amorphous silica). The kinetic study is carried out to the temperatures of 25° C and 50 ° C where prevails a behavior adjustable to the pattern of first order. The thermodynamic study was carried out using the previously mentioned temperatures where is appreciated a behavior adjustable to the pattern of Freundlich and Toth in most of the used adsorbents. Some physical parameters of the adsorbents like apparent density, apparent density for immersion, density picnometric, porosity, compressibility and speed of flow are determined.



INDICE

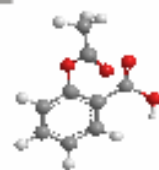
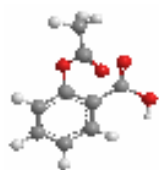


Índice

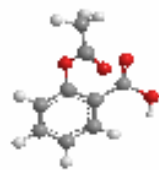
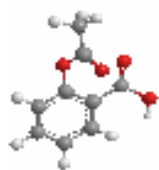
<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo I. Revisión Bibliográfica</i>	3
I.1-Arcillas.....	3
I.1.1 Características generales de las arcillas.....	5
I.1.2. Clasificación de los minerales de arcilla.....	5
I.1.3. Estructura de las arcillas.....	7
I.1.4. Clasificación de las esmectitas.....	10
I.1.5. Aplicaciones industriales de las arcillas.....	11
I.2- Silicatos amorfos.....	12
I.3-Zeolitas.....	16
I.3.1Descripción de las zeolitas.....	19
I.3.2. Zeolitización.....	22
I.3.3. Aplicación de las zeolitas.....	24
I.4 Adsorción.....	27
I.4.1 Consideraciones de equilibrio.....	28
I.5 Modelos isotérmicos de adsorción.	30
I.5.1 Isoterma de Langmuir.....	30
I.5.2 Isoterma de Freundlich.	32
I.6. Modelos que se basan en ecuaciones de estado.	33
I.7. Modelos de adsorción en multicapas.....	36
I.7.1. El modelo de BET.....	37
I.7.2. Teoría de Potencial de Polanyi.....	38
I.8 Isoterma de Toth.....	39
I.9 Isoterma de Tenkin.	39
I.10 Análisis Volumétrico.....	40
I.11 Ácidos Orgánicos.....	40
I.11.1. Ácido acético.....	40
I.11.2. Aplicaciones y usos.....	41
I.11.3. Riesgos.....	42
I.11.4. Ácido benzoico.....	42
I.11.5. Aplicaciones y usos.....	42

I.11.6 Toxicología.....	43
<i>Capítulo II - Materiales y métodos.</i>	44
II.1 Equipos y utensilios.	44
II.2 Reactivos utilizados.	44
II.3 Metodología para el estudio termodinámico.....	44
II.3.1 Estudio termodinámico para el ácido acético.....	44
II.3.2 Estudio termodinámico para el ácido benzoico.....	44
II.4 Metodología para el estudio cinético.....	45
II.4.1 Estudio cinético del ácido acético.....	45
II.4.2 Estudio cinético del ácido benzoico.....	45
II.5 Descripción de la técnica analítica utilizada.....	45
II.6 Modelos de determinación de parámetros físicos para los adsorbentes utilizados.....	46
II.7 Modelos cinéticos bajo estudio.....	47
II.8 Modelos isotérmicos de absorción.	49
II.8.1 Isoterma de Langmuir.	49
II.8.2 Isoterma de Freundlich.....	49
II.8.3 Isoterma de BET.....	50
II.8.4 Isoterma de Toth.....	50
II.8.5 Isoterma de Temkin.....	50
II.8.6 Comparación de los modelos teóricos de adsorción estudiados.....	51
<i>Capítulo III- Discusión de los Resultados</i>	53
III.1 Resultados del estudio cinético realizado para el ácido acético con los diferentes adsorbentes.....	53
III.2 Estudio termodinámico de la adsorción del ácido acético.....	56
III.2.1 Resultados del estudio termodinámico.....	57
III.3 Adecuación del modelo de adsorción para el ácido acético.....	60
III.4 Resultados del estudio cinético para el ácido benzoico.....	61
III.5 Estudio termodinámica para la adsorción del ácido benzoico.	64
III.6 Adecuación del modelo de adsorción.	68
III.7 Cálculos mecánico cuánticos realizados a los ácidos acético y benzoico.....	69
III.7.1 Cálculos realizados para el ácido acético.....	69

III.7.2Cálculos realizados para el ácido benzoico.....	70
III.8 Cálculo de regresión lineal.....	71
III.8.1Ácido acético.....	71
III.8.2 Ácido benzoico.....	71
III.8.3 Se reportan las ecuaciones de los modelos obtenidos.....	73
<i>Conclusiones</i>	74
<i>Recomendaciones</i>	75
<i>Bibliografía</i>	76



INTRODUCCION



Introducción:

Para comprender las propiedades de las zeolitas naturales, zeolitas modificadas, arcillas, silicatos sintéticos y cristales porosos en general como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores etc., es necesario conocer su comportamiento como adsorbentes en relación a la estructura cristalina y morfología de las partículas que componen estas sustancias.

La hipótesis de nuestro trabajo es que el conocimiento de las propiedades y características de los silicatos utilizados, permitirá obtener un adsorbente con capacidad potencial para interactuar con ácidos orgánicos unidos a grupos alifáticos y aromáticos.

En el trabajo que presentamos abordamos el problema de la adsorción de ácido acético y ácido benzoico en diferentes silicatos. Para dar solución a este problema se emplearon diferentes silicatos naturales y sintéticos los cuales interactúan con las soluciones de las sustancias orgánicas anteriormente mencionadas esperando que la adsorción responda a las características estructurales de los silicatos así como la estructura de los compuestos orgánicos en estudio.

A partir de la hipótesis se deriva que:

El objetivo general del trabajo es el comportamiento de la adsorción de grupos carboxílicos unidos a grupos alifáticos y aromáticos al interactuar con diferentes estructuras silicáticas. Consecuentemente **el objetivo general de la tesis** es emplear diferentes silicatos como adsorbentes de los ácidos acético y benzoico.

A este fin fue necesario realizar estudios cinéticos y termodinámicos sobre los procesos de adsorción de estas sustancias orgánicas.

A partir de aquí los **objetivos específicos** son:

- 1** Estudiar desde el punto de vista cinético la adsorción de los ácidos acético y benzoico con diferentes silicatos.
- 2** Determinar el modelo que desde el punto de vista termodinámico se ajusta al proceso de adsorción de los ácidos acético y benzoico.

Estructura de la tesis:

La tesis consta de tres capítulos, recomendaciones, bibliografía y anexos. De forma resumida los capítulos contienen:

1 Revisión bibliográfica:

Se plantean las características generales de los adsorbentes utilizados, arcilla, zeolita natural, zeolita sintética y silicatos amorfos como dióxido de silicio amorfo hidratado, silicato de calcio y aluminio amorfos hidratados. Se presentan las características generales de los ácidos acético y benzoico. Además se presentan los modelos empleados desde el punto de vista cinético y termodinámico. Se aborda la técnica analítica empleada.

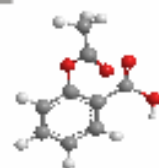
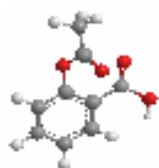
2 Materiales y métodos:

Se exponen los detalles de los materiales, métodos y experimentos utilizados a lo largo del trabajo.

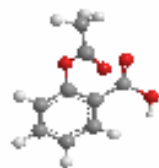
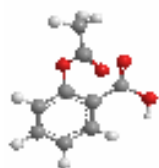
3 Discusión de los resultados:

Se exponen los resultados obtenidos desde el punto de vista cinético y termodinámico particularizando los modelos a que responde la adsorción.

Se presenta un anexo donde se reflejan los gráficos obtenidos.



CAPITULO I



Capítulo I. Revisión Bibliográfica.

I.1-Arcillas:

I.1.1 Características generales de las arcillas.

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un lado y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida [1]. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Se define la arcilla [1] como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables.

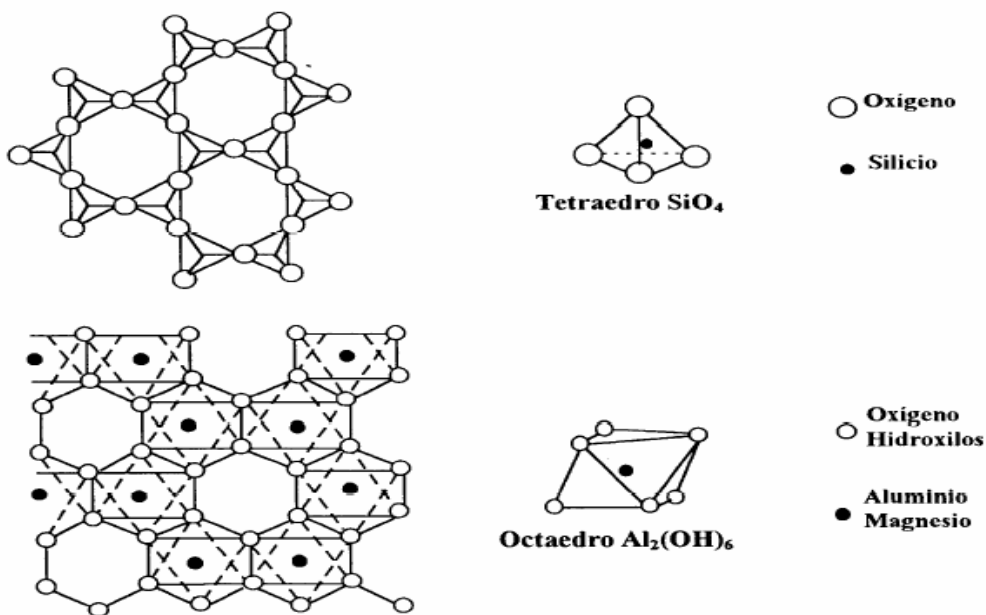


Figura I.1. Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos.[2]

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (figura I.1).

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1; y si son dos de cada uno, tipo 2:2.

En los huecos octaédricos se alojan generalmente A^{3+} o Mg^{2+} . Si el ión es el Mg^{2+} , se ocuparán todos los huecos y tendremos una configuración trioctaédrica, pero si es el Al^{3+} , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán 2/3 de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica.

El Si^{4+} y el Al^{3+} de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla.

Así, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio ínterlamina (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad cationica de cambio (CCC) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación. Se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla.

a) Silicatos laminares: con empaquetamiento 1:1
con empaquetamiento 2:1
con empaquetamiento 2:2

Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 ó 2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. Cada uno de estos grupos da lugar a subgrupos según el tipo de capa octaédrica (di- o tri-) y finalmente a especies, atendiendo a la composición química y a la geometría de la superposición de las capas individuales.

Tipo Empaque- tamiento	Grupo	Carga	Tipo Interlámina	Di/Tri	Subgrupo
1:1	Serpentina	0	ninguno	Tri	Serpentina
	Kaolin	0	ninguno	Di	Kaolin
2:1	Talco	0	ninguno	Tri	Talco
	Pirofilita	0	ninguno	Di	Pirofilita
	Esmectita	0.6<d<1.2	cationes hidratados	Tri	Saponita
				Di	Montmorillonita (Bentonita)
	Vermiculita	1.2<d<1.8	cationes hidratados	Tri	Vermiculita trioct.
				Di	Vermiculita dioct.
	Mica	2	Normalmente K ⁺	Tri	Mica trioct.
				Di	Mica dioct.
	Mica frágil	4	catión divalente	Tri	Mica frágil trioct.
				Di	Mica frágil dioct.
2:2	Clorita	variable	hidróxido en capa oct.	Tri	Clorita trioct.
				Di	Clorita dioct.
2:1	Sepiolita	variable	alguno	Tri	Sepiolita
	Palygorskita			Di	Palygorskita

Tabla I.1. Clasificación de los minerales de arcilla según el tipo de empaquetamiento.

El grupo de la clorita presenta carga variable y tiene entre las láminas cationes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo que impiden que se pueda intercambiar.

Los grupos de la palygorskita y sepiolita presentan canales, ocupados por agua, debido a que los tetraedros no disponen sus bases en el mismo plano.

Son de estructura fibrosa y no pueden hincharse.

Por último, el grupo de la esmectita es el más utilizado en los procesos de apilamiento, ya que posee unas propiedades adecuadas, tales como capacidad de hinchamiento, CCC,

estabilidad, apropiado tamaño de partícula, etc. Por este motivo, vamos a estudiar con más detalle este grupo.

I.1.3. Estructura de las arcillas.

El término "bentonita" fue sugerido por primera vez por Knight en 1898 [6] para un material arcilloso de propiedades jabonosas procedente de "Benton Shale" (Wyoming, USA).

Actualmente, la definición más ampliamente aceptada es la dada por Grim (1972): "Bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas con independencia de su génesis y modo de aparición". Desde este punto de vista la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de minerales, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales y las que le confieren sus propiedades características. En la literatura actual, el material arcilloso al que nos referimos se le denomina indistintamente como bentonita o montmorillonita. [7]

El grupo de las esmectitas, al que pertenece la bentonita, tiene empaquetamiento 2:1, es decir, consta de dos láminas tetraédricas de sílice con una lámina octaédrica central de aluminio (figura I.2), carga por sustitución isomórfica entre 60 y 120 meq/100g de cationes hidratados entre sus láminas.

Los tetraedros comparten los vértices de sus bases y los sitúan en un mismo plano, estando el vértice opuesto a la base dirigido hacia la capa octaédrica con la que comparte el O^{2-} , de modo que los cationes octaédricamente coordinados quedan rodeados de 4 O^{2-} y 2 OH^- . En la otra parte de la capa octaédrica se encuentra otra capa de tetraedros, también con los vértices dirigidos hacia la capa octaédrica. El entramado tiene carga desequilibrada debido a la sustitución de aluminio por sílice en la lámina tetraédrica y de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. A causa de esto y a que las capas de oxígeno están contiguas, cuando estas láminas están apiladas, la atracción que las mantiene unidas es débil y los cationes y moléculas polares pueden entrar entre las capas y causar expansión a lo largo del eje c.

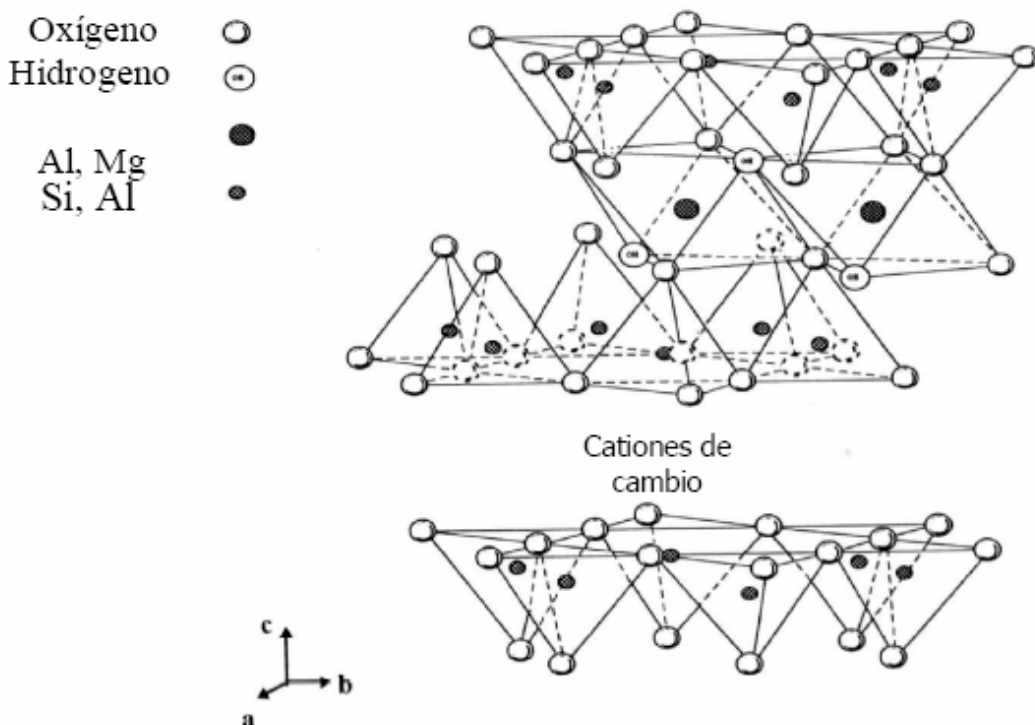


Figura I.2. Estructura laminar de la bentonita.

Por este motivo la dimensión del eje **c** (espaciado basal, es decir, la suma del espesor de una lámina y la distancia interlaminar) puede variar desde 9,6Å cuando las láminas están pegadas, hasta aproximadamente 21 Å cuando existen moléculas polares entre ellas.

Estas tres capas constituyen una lámina de grosor 9,6 Å, que teóricamente se extiende indefinidamente en dos dimensiones, ejes **a** y **b**. A lo largo del eje **c**, las láminas se van superponiendo sucesivamente. Una partícula la constituyen entre 8 y 10 láminas elementales superpuestas.

En una montmorillonita se puede considerar una celda unidad formada por 20 oxígenos y 4 grupos OH, con 8 sitios tetraédricos y 6 octaédricos (figura I.3).

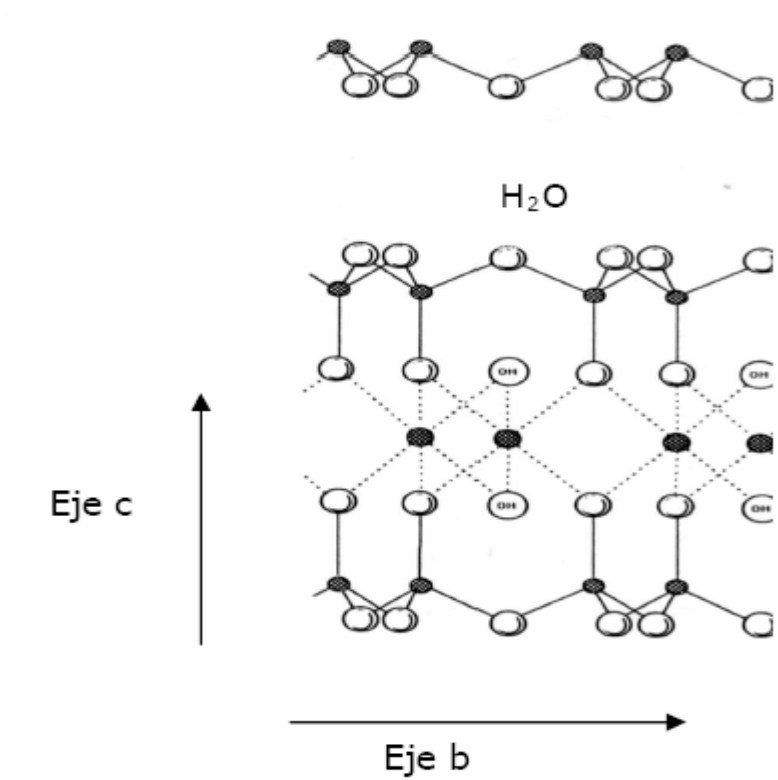


Figura I.3. Estructura de las láminas en la bentonita.

Según la figura I.3 la distribución teórica de la carga, sin sustituciones isomórficas, sería:

6 O ²⁻	-12	
H ₂ O y cationes		espacio interlaminar
6 O ²⁻	-12	
4 Si ⁴⁺	+16	capa tetraédrica
4 O ²⁻ + 2 OH ⁻	-10	iones comunes a ambas capas
4 Al ³⁺	+12	capa octaédrica
4 O ²⁻ + 2 OH ⁻	-10	iones comunes a ambas capas
4 Si ⁴⁺	+16	capa tetraédrica
6 O ²⁻	-12	
H ₂ O y cationes		espacio interlaminar
6 O ²⁻	-12	

El espacio interlamilar depende de la naturaleza y grado de hidratación de los cationes que allí se encuentren, variando entre los $\sim 10 \text{ \AA}$ cuando están totalmente deshidratadas, hasta alcanzar los 40 ó 50 $\text{\AA}$ por hidratación. Las propiedades expansivas son reversibles a menos que tenga lugar el colapso por eliminación de todas las moléculas polares intercaladas.

Las características de las montmorillonitas tanto por su composición química como por su peculiar estructura permiten su modificación mediante procedimientos más o menos sencillos. Algunos de estos suponen la transformación a estructuras de naturaleza zeolítica y a la intercalación de pilares, generándose así nuevas estructuras cuyas propiedades de textura y estructura difieren respecto a las del material de partida, optimizando las características del material de acuerdo a las necesidades de la aplicación a la que sean destinadas.

I.1.4. Clasificación de las esmectitas.

1.- Esmectitas dioctaédricas:

a) Alumínicas:

i) Beidelita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya fórmula por celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Al}_4)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$. En donde los superíndices IV y VI hacen referencia a la composición cationica de las capas tetraédricas y octaédricas, respectivamente.

ii) **Bentonita**: sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa octaédrica, en donde la celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

b) Férricas:

i) Nontronita: sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en la capa octaédrica, su celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Fe}_{4-x} \text{Al}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

2.- Esmectitas trioctaédricas:

i) Hectorita: sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Li^+ en la capa octaédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Mg}_{6-x} \text{Li}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

ii) Saponita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Mg}_6)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

I.1.5. Aplicaciones industriales de las arcillas.

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial, figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción [8]. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.)

En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes. Son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo...).

El principal uso de estos materiales arcillosos se da en la construcción (tejas, ladrillos, tubos, baldosas....), alfarería tradicional, lozas, azulejos y gres. Son así mismo utilizadas en la fabricación de cementos, como fuente de alúmina y sílice, y en la producción de áridos ligeros (arcillas expandidas).

Prácticamente todas las arcillas son aptas para estos usos, primando las consideraciones económicas.

Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales. Son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales.

• Uso de Bentonitas.

Las montmorillonitas presentan un conjunto de propiedades superficiales que responden a las características necesarias en un soporte de catalizador, como son una gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales, que le confieren una gran importancia en la industria, en donde se

aprovecha su capacidad como adsorbente y como catalizador, principalmente la industria del petróleo, que las utiliza como adsorbente para eliminar las impurezas en suspensión, en los productos de la destilación fraccionada de los crudos, y como catalizadores o soportes de catalizadores en reacciones de transformación de sus derivados.

También se emplea:

- En la industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio cationico.
- Para la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos, y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.
- Para desarrollar el color en leucocolorantes, en papeles autocopiativos, se utilizan bentonitas activadas con ácido.
- En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.
- En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas.
- En la industria textil, producción del caucho, artículos de cosmética...

I.2- Silicatos amorfos:

No fue sino hasta el año de 1912 cuando, gracias a los físicos Bragg y Laue, que descubrieron las propiedades de los rayos X, fue posible desentrañar la estructura interna de los minerales. Estos son compuestos cristalinos, es decir, que a escala molecular están formados por planos y caras muy bien definidos, los cuales tienen la propiedad de dispersar los rayos X y producir así patrones de interferencia, los cuales nos proporcionan información muy valiosa sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales.

Después, con el microscopio electrónico, desarrollado por primera vez por Knoll y Ruska en Alemania en el 1931, fue posible observar directamente los minerales cristalinos, su forma y su geometría.

Mediante las técnicas apuntadas, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su

vez una unidad básica: el tetraedro (en griego “cuatro caras”), tal y como se ilustra en la figura 1.4. Esta es el “unidad elemental” con que podemos construir los edificios moleculares que forman a los silicatos.

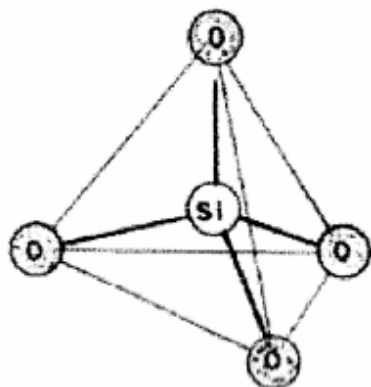
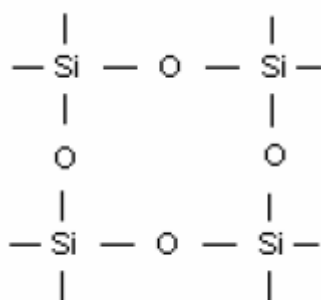


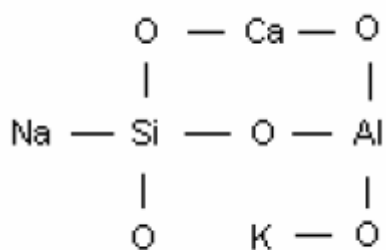
Figura 1.4. El tetraedro elemental o la pirámide triangular.

El tetraedro de la figura 1.4 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando esto último ocurre, entonces tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo: $\text{---O-Si-O-Si-O-Si-O---}$

Similarmente, mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la manera siguiente: si seguimos armando la estructura, podemos superponer una red encima de otra, a manera de formar unidades tridimensionales.



(a)



(b)

Figura I.5. Una cadena de tetraedros (a) y unidades tridimensionales (b).

También podemos sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo de aluminio (Al), con lo cual la unidad quedaría desequilibrada, ya que el aluminio sólo tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, dejando una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, por ejemplo la figura I.5(b).

Como se observa en la figura I.5, la carga negativa desequilibrada puede ser compensada por un catión positivo, por ejemplo el sodio (Na) o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra.

Existen dos reglas básicas que nos dicen cómo unir dos o más tetraedros (Reglas de Pauling):

- 1) La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- 2) Todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, coordinándose con ellos de modo que las unidades coordinadas dependen únicamente de los tamaños entre el catión (+) y el anión (-) respectivo.

Existe una tercera regla conocida como Regla de Lowenstein: No es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto nos indica que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio.

Siguiendo estas sencillas reglas podemos armar la estructura de manera que un tetraedro (1T) pueda unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros) o bien 3T, etc. Así, en la figura I.6 se reúnen todas las posibles combinaciones de tetraedros que dan origen a

una serie de vistosas geometrías, en forma de cadena simple, doble, redes de motivos hexagonales, etc. Lo más sorprendente es que cada uno de estos arreglos es típico de alguno de los minerales de silicatos más conocidos. Así vemos que el mineral circón está compuesto de tetraedros aislados (1T), mientras que los piroxenos por cadenas simples de un número infinito de miembros (nT).

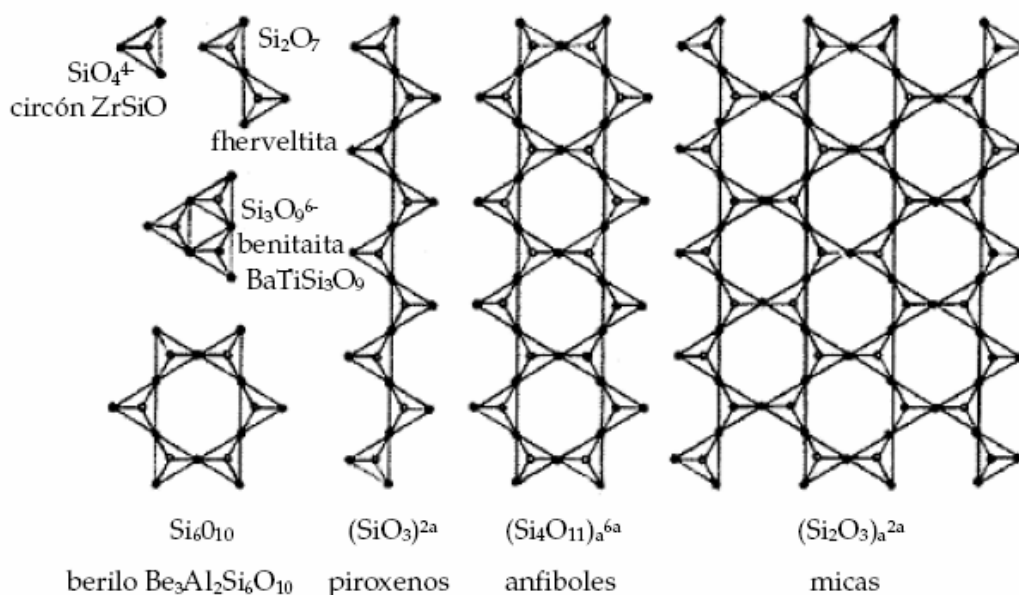


Figura I.6. La estructura de los silicatos.

En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas.

Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros (figura I.6), por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc. Este es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir, que los arreglos

cristalinos, las sustituciones, etc., representan aspectos físicos, que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales.

I.3-Zeolitas

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por Cronsted [9]. Este material fue el mineral stilbita, que dio lugar a una nueva clase de materiales: *las zeolitas*. Cronstedt [9] definió las zeolitas como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de *zeolita* con el que designó a estos minerales deriva de las palabras griegas λίθος, piedra, y ζεῖν, hervir, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contiene mediante calentamiento. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares.

En 1862 St. Claire-Deville [10] describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita, la levynita, y desde entonces se han obtenido numerosas zeolitas sintéticas.

Barrer realizó en 1945 [11] la primera clasificación de zeolitas basada en consideraciones de tamaño molecular, y publicó en 1948 la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita. Milton, basándose en los trabajos de Barrer, inició estudios de síntesis de zeolitas para secado y purificación de gases. Así, entre 1949 y 1954, Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Posteriormente, en 1956 Breck y col. [12] publicaron la estructura de la zeolita A sintética. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

El primer proceso importante de separación molecular utilizando la selectividad de un tamiz molecular fue comercializado por la compañía Unión Carbide (EE.UU.) en 1959, con el cual era posible la separación de parafinas lineales y ramificadas. En el mismo año se comercializó un catalizador para isomerización basado en zeolita Y. En 1962, investigadores de la compañía Mobil Oil (EE.UU.) introdujeron el uso de la zeolita X como catalizador de craqueo [13]. En 1965 Breck y Acara sintetizaron la zeolita L. Este material ha despertado un cierto interés como catalizador comercial en reacciones de conversión selectiva de hidrocarburos.[14]

Las primeras modificaciones químicas realizadas sobre zeolitas con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica se realizaron en 1969 por investigadores de la compañía Grace (EE.UU.), y consistieron en un tratamiento de la zeolita Y con vapor de agua a altas temperaturas. El material resultante poseía una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultra-estable, conocida también por las siglas USY (Ultrastable Steaming zeolite Y).

Además, se observó que su estructura era más rica en Si y que se había aumentado la acidez del material.

También por aquella época, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron las primeras síntesis de zeolitas con alto contenido en Si, como la zeolita Beta o la ZSM-5. A partir de entonces, la investigación se orientó hacia la obtención de materiales con mayor contenido en Si, bien desde el proceso de síntesis, o bien mediante modificaciones químicas de los materiales sintetizados. Las modificaciones químicas que se desarrollaron fueron, además del ya conocido tratamiento con vapor de agua a elevadas temperaturas tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, con SiCl_4 a alta temperatura, con F_2 a baja temperatura, etc.[14].

Otra de las modificaciones que se realizaron sobre las zeolitas con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas fue la incorporación de algunos metales en red, como Ga, Ge, Ti, Fe y Cr.

Otras aplicaciones, a destacar por el elevado consumo que representan actualmente surgieron en 1974 al comenzar a sustituir los detergentes tipo fosfatos por la zeolita A, no contaminante, y en 1977 cuando investigadores de Unión Carbide introdujeron las zeolitas para separaciones de intercambio iónico.

A finales de los años 70, explorando nuevas composiciones de óxidos fuera de las ya conocidas en zeolitas y tamices moleculares de Si, investigadores de Unión Carbide descubrieron una nueva familia de tamices moleculares. Revisando la tabla periódica, y basándose en los principios de la química del cristal de los óxidos conocidos, los primeros elementos que se estudiaron como cationes tetraédricos fueron el Al y el P.

Los aluminofosfatos poseen algunas propiedades estructurales similares a las de la sílice. Estas analogías estructurales entre AlPO_4 y SiO_2 junto con la gran literatura existente sobre síntesis de aluminofosfatos, facilitaron el descubrimiento por Wilson y colaboradores

en 1982 de los materiales microporosos de P y Al, AlPO_4 , análogos a las zeolitas, como una nueva familia de tamices moleculares.

Posteriormente, en 1984 Lok y colaboradores, mediante la incorporación de Si a la red de P y Al, describieron los denominados silicoaluminofosfatos, SAPO. En 1985, Massina y col. [15] desarrollaron una serie de metal aluminofosfatos que denominaron MeAPO , análogos a los AlPO_4 descritos anteriormente pero conteniendo en su estructura P, Al y un tercer elemento de carácter metálico. Por otra parte, Lok y colaboradores describieron en 1985 otra familia de estructuras microporosas de aluminofosfatos, que denominaron EIPO , y que incorporaban nuevos elementos "EI" en su estructura.

Existen un total de trece elementos diferentes de la tabla periódica que pueden ser incorporados en estructuras tipo AlPO_4 . En total, esta nueva generación de tamices moleculares de óxidos microporosos cristalinos comprende más de dos docenas de estructuras y unas doscientas composiciones distintas.

El nombre de estos materiales plantea un problema de nomenclatura. En la literatura se denominan frecuentemente como "zeolitas". Sin embargo, si se llaman zeolitas, simplemente por el hecho de poseer una estructura cristalina ordenada y propiedades de actuar como intercambiadores iónicos y como tamices moleculares e hidratarse reversiblemente, también habría que denominar con el mismo término a gran diversidad de compuestos que comparten esas propiedades. Por otra parte, desde el punto de vista mineralógico es inaceptable llamar zeolita a un material cuya red aniónica no esté compuesta exclusivamente de O, Si y Al. Por todo ello, y siguiendo la recomendación de Dyer, [16] los aluminofosfatos microporosos cristalinos deberían ser llamados *zeotipos*. [14]

A principio de los años 90 mucha atención se está dando al desarrollo de las "zeolitas mesoporosas" que proporcionan poros más grandes para permitir la conversión de moléculas grandes y para superar así las limitaciones de zeolitas microporosas. Unas de estas "zeolitas mesoporosas" [17] que han despertado mucho interés en la investigación son FSM-16 (Folded sheet mesoporous material) y MCM-41 que fueron sintetizadas por los investigadores japoneses [18, 19] y los investigadores de Mobil Col [20, 21]. Después de estos dos grupos, muchos investigadores han investigado los métodos sintéticos y el mecanismo de la formación de la sílice mesoporosa.

I.3.1 Descripción de las zeolitas.

Las zeolitas son un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, de Na y Ca principalmente, cuya composición empírica es parecida a la de los feldespatos. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es: $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n \text{H}_2\text{O}$, siendo Me un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca). Se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes, siendo las variaciones realmente determinantes las existentes entre el contenido sílice / alúmina ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$).

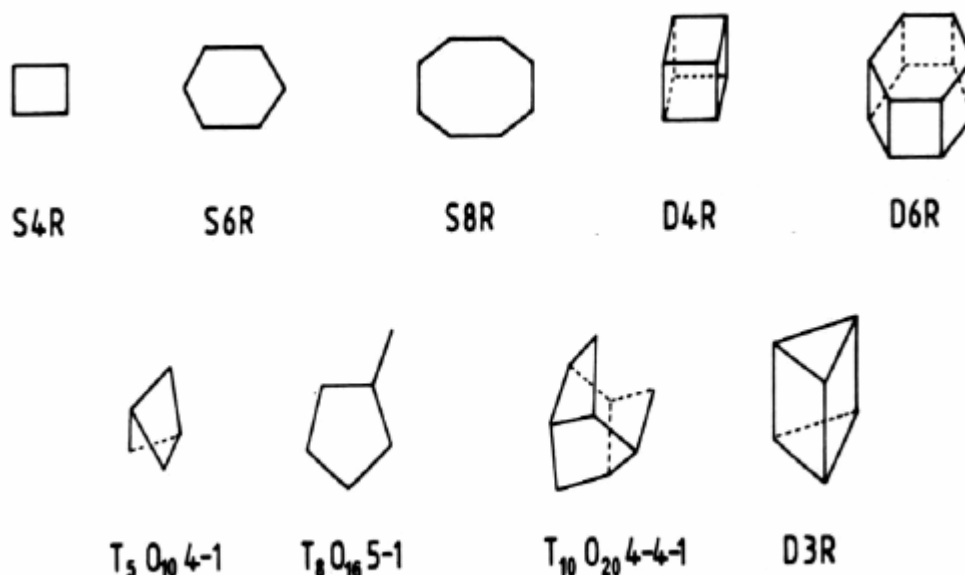


Figura I.7. Unidades estructurales secundarias (SBU), de las que se componen las zeolitas. Cada línea representa un enlace T-O-T (S4R= anillo simple de 4 unidades; D4R= anillo doble de 4 unidades T, etc.[22]

Estructuralmente las zeolitas se clasifican como tectosilicatos, diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón tetraedros TO_4 (siendo T un átomo de Si o Al) que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias (SBU= secondary building unit) (figura I.8), compuestas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros.

A su vez los anillos se unen formando *jaulas* o *celdas* (figura I.8), que se relacionan entre sí a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita (figura I.9). Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto *superjaula* por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas. El diámetro medio de los canales oscila entre 0,25 y 0,8nm, en la sodalita y faujasita respectivamente.

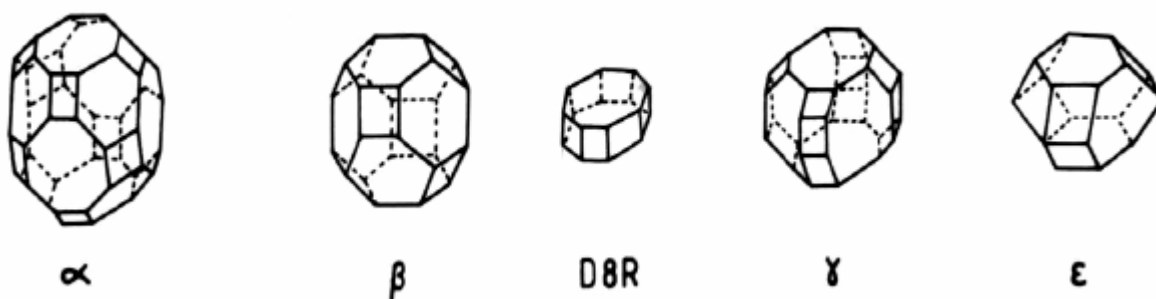


Figura I.8. Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de cajas o jaulas.[22]

Siguiendo la recomendación de Dyer [16], cuando Si y Al se sustituyen, total o parcialmente, por otros (Fe, Ga, P etc.) manteniendo el tipo estructural se habla de *zeotipos* como se ha recogido en apartado I.3.1. Zeolitas y zeotipos pueden ser englobados conjuntamente bajo la denominación de tamices moleculares, ya que en ambos grupos el diámetro de los poros es relativamente pequeño, y por tanto, estos materiales pueden actuar como tamices para separar entre sí diversas moléculas por su diferente tamaño.[23]

Las zeolitas se distinguen entre sí por las diferencias estructurales en su jaula unidad (menor grupo de átomos que presentan las propiedades físicas y químicas del cristal) y las dimensiones de su estructura porosa. La regularidad de la naturaleza y apertura de la red de canales de estas estructuras les habilitan como tamices moleculares, de modo que la permeabilidad por una determinada estructura (catión, molécula,...) dependerá de la amplitud de la región más estrecha de los canales. Dicha amplitud no es el único

condicionante de la permeabilidad, ya que determinados cationes pueden bloquear los canales, dependiendo asimismo la difusión iónica y molecular del contenido de agua.

Al igual que en las esmectitas, la red presenta un exceso de carga negativa debida a que los átomos de Al que forman parte de los tetraedros de las estructuras primarias acomodan fácilmente los electrones proporcionados por tres átomos de oxígeno que les rodean, no así la del cuarto oxígeno. La carga negativa que se genera debe neutralizarse alojando cationes alcalinos o alcalinotérreos que se localizan en centros definidos de las cavidades que se forman en la estructura, dejando que el agua ocupe el resto. Al no formar parte de la estructura estos cationes pueden intercambiarse por otros iones presentes en el medio, manteniéndose siempre un equilibrio entre las cargas intercambiadas, sin que varíe significativamente la estructura cristalina.

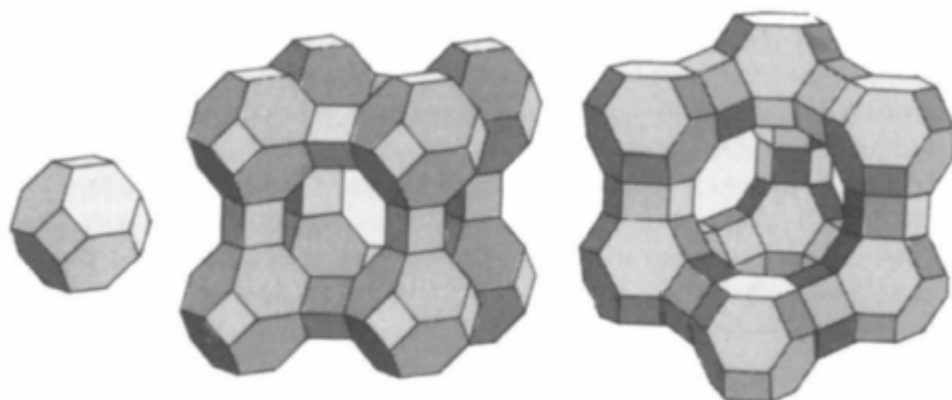


Figura I.9. Representación de estructuras de zeolitas, en las que las jaulas elementales se interconectan generando superjaulas.[24]

La porosidad de las zeolitas puede alterarse mediante modificaciones tales como: el aumento de la relación Si/Al, que da lugar a un material con mayor superficie micro porosa, cuya estructura resultante se considera ultraestabilizada, y también cambiando la naturaleza de los cationes de cambio se alteran las dimensiones de los poros, y por lo tanto la accesibilidad a la superficie interna de la zeolita, por ejemplo: hay mayor apertura cambiando dos iones Na^+ por un Ca^{2+} , pero incluso el ángulo T-O-T varía al cambiar un ión monovalente por otro.

Las propiedades químicas de estos materiales se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica, a pesar de su estructura abierta, soportando altas temperaturas sin

perder su estructura según la relación sílice / alúmina de su composición, así como de la proporción y naturaleza de cationes alojados en sus canales. Por encima de su temperatura de descomposición tiene lugar la recristalización en una nueva fase.

El pH del medio condiciona también la estabilidad del material, de modo que en disoluciones fuertemente ácidas la destrucción del cristal tiene lugar por descomposición de la alúmina, mientras que en disoluciones altamente alcalinas se produce la degradación de la sílice estructural, transformándose en una nueva estructura cristalina o no.

Físicamente sus propiedades permiten, que con el calentamiento hasta 400-500°C, se reduzca la salida del agua adsorbida, sin que tenga lugar una alteración significativa de la estructura cristalina, resultando un sólido con canales y cavidades libres que podrán ser ocupados por moléculas adsorbidas como invitadas. La capacidad adsorbida depende de la composición de cada zeolita, de modo que las ricas en aluminio adsorben moléculas polares, por lo que son empleadas como desecadoras hábiles.

Las zeolitas naturales aparecen en las rocas ígneas tanto como cristales bien definidos individuales, como formando agregados policristalinos. Aquellas que se obtienen sintéticamente por tratamientos de cristalización en medios alcalinos, a partir de otros compuestos de aluminosilicatos, pueden formar cristales individuales con sus caras bien definidas o policristales altamente irregulares. La forma no afecta a las propiedades, pero si al diámetro de los canales que hay entre los cristales y por lo tanto a su capacidad para retener e intercambiar iones.

1.3.2. Zeolitización.

Denominamos *zeolitización* al proceso consistente en la transformación de aluminosilicatos (de estructuras laminares, fibrosas, feldespatoides,...) en estructuras zeolíticas. Los primeros trabajos sobre tratamientos alcalinos con NaOH fueron publicados (1935-40) por Nagai (revisados por Breck [25]), quien realizó tratamientos hidrotérmicos con hidróxidos alcalinos. De esta época datan también los primeros trabajos sobre zeolitas sintéticas realizados por Barrer [26], quienes impulsados por la aplicación de estos materiales en el campo del craqueo del petróleo, perfeccionaron la técnica de obtención de estos productos en condiciones de presión y temperaturas suave, generando las zeolitas Linde A, Linde X, Linde Y, ZSM-5 entre otras.

Estos primeros estudios se basaron en la hipótesis de que la utilización de un material cristalino, o bien mezclas de sílice y alúmina que, junto con la composición química de la mezcla reactante, podría conducir a la formación de zeolitas, simulando las condiciones que se generan en los yacimientos volcánicos donde estas estructuras se forman de forma natural.

La producción en el laboratorio de zeolitas y arcillas mediante reacciones de minerales y disoluciones alcalinas ha sido ampliamente estudiada. En la síntesis se emplean reactantes compuestos por alúmina y sílice (arcillas, zeolitas, mezclas de sílice y alúmina), tratándolos en soluciones acuosas de alto pH, conteniendo un hidróxido alcalino, a temperaturas entre 100 y 300°C y en ocasiones a presión moderada, empleando disolventes de distinta naturaleza. La alta supersaturación a bajas temperaturas supone la nucleación de la zeolita, adquiriendo en determinadas condiciones unidades estructurales del material base, a partir de las cuales se producirá el crecimiento de la misma.

Ante la falta de equilibrio termodinámico, hay una gran variedad de reactantes y de condiciones, para la modificación de la composición química y las propiedades físicas de zeolitas naturales, o bien, para la producción de nuevos materiales zeolíticos, que han dado lugar al registro de patentes. Bajo las mismas condiciones de los tratamientos, los productos que se obtienen dependen de la fuente de silicio empleada como base para la *zeolitización*. [27-29]

Moléculas orgánicas y grandes cationes han sido usados con la esperanza de que actúen como soporte en torno al cual polimerice el aluminosilicato, originando de este modo estructuras con grandes poros. Las moléculas (KCl, NaCl fundamentalmente) o cationes, se introducen en la red molecular, produciendo el hinchamiento de la misma, y dando lugar a aluminosilicatos abiertos, de los que pueden eliminarse las sustancias causantes del hinchamiento sin que colapse la estructura.

Uno de los principales problemas en la síntesis de nuevos productos zeolíticos de acuerdo con Vaughan [30] es llegar a conocer la topología de la nueva estructura, para lo cual hay que comparar los resultados de la caracterización del material con los de aquellas estructuras conocidas. Actualmente el gran avance de las técnicas informáticas está favoreciendo el desarrollo de modelos teóricos que permiten conocer no sólo la estructura

de los materiales, sino que ayudan a la comprensión de las reacciones en las que están implicadas.

La ventaja de las arcillas apiladas es que se genera una microporosidad controlada, en las que el tamaño de poro oscila entre 0.6 – 4 nm, en consecuencia mayor a los 0.8 nm característicos de las zeolitas de poro grande, por lo que cubren las limitaciones de este tipo de estructuras, pudiendo participar en reacciones en las que intervengan moléculas de gran tamaño. El control de la porosidad se establece a partir de las características del agente apilarante y la densidad de los pilares formados.

Las propiedades de los materiales que acabamos de comentar les capacitan para su aplicación en distintos campos, existiendo numerosos trabajos orientados hacia la comprensión y optimización de los mecanismos de las reacciones en las que intervienen.

1.3.3. Aplicación de las zeolitas.

La capacidad adsorbente de las zeolitas es utilizada en procesos de purificación o procesos de separación en los que la concentración de los distintos compuestos en la mezcla están en proporciones desiguales.

Respecto a la aplicación como adsorbentes, son numerosos los trabajos en los que se emplean aluminosilicatos como agentes que retienen los iones no deseables en los sistemas de depuración, hasta ahora se han desarrollado numerosos trabajos sobre distintas arcillas y zeolitas naturales, así como sobre productos sintéticos, analizando la selectividad por distintos iones, metales y moléculas contaminantes [31, 32]. Son pocos y no sistematizados los trabajos en los que se estudia el comportamiento de estos intercambiadores en el medio marino en el que se establece competencia por los centros de intercambio, dificultando la comprensión de las cinéticas de intercambio

• Aplicación de las zeolitas como catalizadores.

La utilización de zeolitas como catalizadores se basa en las características de estos materiales:

- a) Actúan como catalizadores selectivos, respecto al tamaño y la forma de reactivos y productos.
- b) Presentan centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis, de interés para aquellas reacciones que precisen de este tipo de centros.

c) Pueden establecer relaciones de intercambio con iones presentes en el medio, lo que les habilita para incorporar a la estructura elementos metálicos capaces de actuar como catalizadores. Generándose por lo tanto, sistemas multifuncionales por la naturaleza de los centros activos que pueden concurrir sobre una misma estructura.

La adición de componentes metálicos mediante intercambio iónico y su posterior reducción favorece la formación de catalizadores altamente dispersos, puesto que los iones de transición, que quedan retenidos en el interior de las cavidades son difícilmente reducibles y, por lo tanto, estables contra la aglomeración. Se formarán así grupos metálicos constituidos por un número bajo de átomos, asociados a actividades y selectividades semejantes a los conseguidos mediante catálisis homogénea [33].

También las arcillas y las estructuras apilaradas formadas a partir de ellas tienen interés en la catálisis, presentando en ocasiones ventajas sobre las zeolitas, por el mayor tamaño de los poros, lo que favorece la difusión de reactivos y productos.

Las zeolitas poseen propiedades tanto de adsorción como de soporte o precursor catalítico.

Desde el punto de vista catalítico, las zeolitas poseen centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis (de interés en determinadas reacciones catalíticas), tienen la capacidad de incorporar a su estructura elementos metálicos mediante intercambio iónico (generando como consecuencia sistemas multifuncionales) y además esta adición consigue catalizadores altamente dispersos que son capaces de producir resultados comparables a los de reacciones de catálisis homogénea [33].

En el año 2000 [23], la producción comercial de zeolitas está cercana a los dos millones de toneladas por año. Sin ninguna pretensión de ser exhaustivos, y sólo a título orientativo, se indican algunos de los principales usos (presentes y potenciales) de estos sólidos micro-porosos.

- **Usos actuales.**

- ***Adsorbentes y tamices moleculares:***

- Agentes desecantes.
- Eliminación de gases contaminantes (por ejemplo de la atmósfera y del gas natural).
- Separación de componentes atmosféricos (nitrógeno de oxígeno).
- Separaciones selectivas según tamaño y forma de las moléculas (tamizado molecular).

Cambiadores iónicos:

- Purificación de agua y eliminación de dureza.
- Separación de iones metálicos (aguas residuales de la industria).
- Separación y almacenamiento de isótopos radioactivos (industria nuclear y centrales eléctricas).
- Cromatografía.
- Piscicultura (eliminación de NH_4^+).

Catalizadores:

- Cracking de hidrocarburos.
- reformado selectivo de hidrocarburos.
- Producción de gasolina sintética (por ejemplo a partir de metanol).
- Procesos carbocationicos y carboaniónicos.
- Hidrogenación y deshidrogenación.
- Deshidrociclación.
- Isomerización (por ejemplo en la industria de polímeros).
- control de la contaminación atmosférica (por ejemplo óxido de nitrógeno)
- Química fina.
- Usos potenciales.

Base de materiales compuestos:

- Semiconductores con efecto cuántico.
- Materiales ópticos y opto-electrónicos.
- Materiales magnéticos (incluyendo superestructuras).

Catalizadores ultra selectivos:

- Estereoselectividad.
- Fotocatálisis.
- Electrocatalisis.

Encapsulado de agentes activos:

- Autodosificación lenta de agentes terapéuticos (también por cambio iónico).
- Encapsulado y dosificación de plaguicidas (uso doméstico y agrícola).
- Polímeros conductores.
- Colorantes fotosensibles (captura de energía solar y óptica no lineal).

- Centros luminiscentes (Mn^{2+} , lantánidos, etc.).

Conductores iónicos, membranas y electrodos selectivos, sensores químicos y biomédicos.

Agentes de contraste para diagnóstico médico (por ejemplo para resonancia magnética).

I.4 ADSORCIÓN.

La adsorción consiste en la transferencia de un material desde una fase hasta una superficie, donde se enlaza mediante fuerzas intermoleculares. Aunque por lo regular la adsorción se asocia con la transferencia desde un gas o líquido hasta una superficie sólida, también se presenta la transferencia desde un gas a una superficie líquida. La sustancia que se concentra en la superficie se define como el adsorbato y el material sólido sobre el cual este se acumula se define como el adsorbente.

Las operaciones de adsorción se utilizan ampliamente en la industria para purificar y secar gases, purificar y clarificar soluciones, para separar mezclas de gases y vapores, en particular para extraer los solventes volátiles de sus mezclas con el aire u otros gases [34].

La industria química hace un uso extenso de la adsorción en el saneamiento y purificación de corrientes residuales del agua y para la deshidratación de gases. La cantidad de adsorbato que se puede coleccionar en una unidad de área superficial es pequeña. Así que, para aplicaciones industriales, por lo común se selecciona un adsorbente poroso con una amplia área superficial interna. Algunos ejemplos de adsorbentes que reúnen estas características son el carbón activado, sílica gel, mallas moleculares y alúmina activada. La superficie específica de los carbones activados oscila entre 600 a 1 200 m²/g, la de sílica gel entre 400 y 750 m²/g. Industrialmente, las mallas moleculares pasaron a ser ampliamente utilizadas a partir de la década de los 50, en las industrias del petróleo y la petroquímica, con aplicaciones tanto en procesos catalíticos como en procesos de separación. Nuevas aplicaciones de zeolitas como adsorbentes selectivos han encontrado aplicaciones en la purificación de proteínas y biomoléculas en general, abriendo nuevas perspectivas en el campo de la biotecnología, la industria farmacéutica y la ingeniería ambiental.

La investigación de un fenómeno adsorbivo requiere la selección de un adsorbente e información referente a la transferencia de masa hacia la superficie de este. Como parte de la selección de un adsorbente, es necesaria la información que describa la capacidad

de equilibrio del mismo. Estos datos, que se obtienen a temperatura constante, se denominan isothermas de adsorción. A partir de las curvas de avance se obtiene una descripción de la velocidad de transferencia de masa al adsorbente.

I.4.1 Consideraciones de equilibrio.

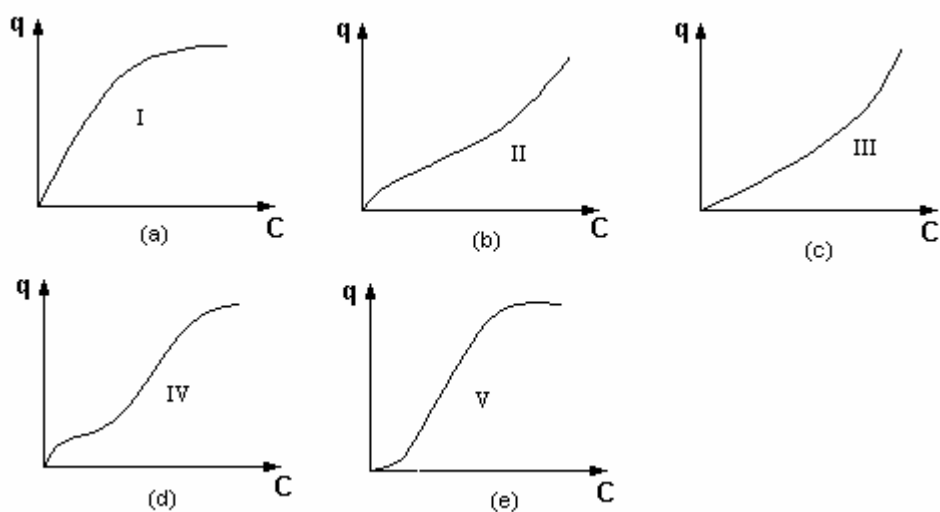
La selección de un adsorbente incluye una consideración del área superficial, así como del tipo de soluto y solvente que actúan en el proceso de adsorción, ya que estos se relacionan con los tipos de enlaces que se forman entre el sólido y el fluido. Dependiendo de dichos enlaces, la adsorción se describe ya sea como una adsorción física o como una adsorción química. La superficie virgen de un sólido, se caracteriza porque los átomos que la componen no tienen saturadas sus vecindades, lo cual provoca un campo de fuerzas creadas por dicha superficie y que concentra en sus alrededores moléculas de la fase gaseosa que llena el espacio que circunda al sólido de referencia. La adsorción física se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de Van der Waals (o sea, mediante fuerzas de dispersión y coulómbicas). A pesar de que se pueda presentar un desplazamiento de electrones, estos no se comparten entre el adsorbente y al adsorbato. Durante el proceso de adsorción se libera una cantidad de calor, que se describe como el calor de adsorción. El calor liberado es aproximadamente igual al calor de condensación. Como se espera, la cantidad de materia adsorbida en forma física se incrementa conforme disminuye la temperatura de adsorción.

Las moléculas en estado gaseoso-desordenado pasan a un estado adsorbido, circunscrito espacialmente a los límites impuestos por la superficie sólida, es más ordenado. Su movimiento de traslación y rotación queda restringido y disminuye la entropía. $\Delta S < 0$. Entonces: $\Delta G = \Delta H - T (\Delta S)$ y ΔH ads. Debe ser negativo, es decir, los procesos de adsorción de gases sobre sólidos son exotérmicos [35].

La principal diferencia entre la adsorción física y la del tipo químico es la naturaleza del enlace que se forma entre la molécula adsorbida y la superficie del adsorbente. La adsorción química se caracteriza por una compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato que da por resultado la liberación de una cantidad de calor que es igual al calor de reacción. A causa de la compartición de electrones con la superficie, los materiales químicamente adsorbidos se restringen a la formación de una monocapa.

Brunauer (1945), clasificó isothermas de equilibrio para la adsorción de vapores en cinco formas principales, como se muestra en la figura I.10. El tipo I se clasificó como el tipo de Langmuir y se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la forma de una monocapa completa. Este tipo se encuentra en sistemas en los que el adsorbato se adsorbe en forma química. Las isothermas del tipo I se han observado en adsorbentes microporosos como el carbón vegetal o animal, sílica gel y mallas moleculares, en los que los capilares tienen un ancho de solo unos cuantos diámetros moleculares. La isoterma de tipo II es característica de la formación de capas múltiples de moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. Este tipo se conoce como BET, en honor a Brunauer, Enmett y Teller (1935), se encontró que se presenta en sólidos no porosos. Las isothermas del tipo III, aunque semejantes a las del tipo II, dado que se han observado en sólidos no porosos, son relativamente raras. La forma de las isothermas del tipo III también sugiere la formación de multicapas. Los tipos IV y V se consideran que manifiestan la condensación capilar, en vista que se nivelan cuando se alcanza la presión de saturación del vapor del adsorbato. Ambos tipos de isothermas muestran un ciclo de histéresis cuando se conducen estudios de desorción; los adsorbentes porosos presentan isothermas de esta forma.

Fig. I.10. Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción, la cantidad adsorbida contra concentración final en el fluido



I.5 Modelos isotérmicos de adsorción. [36]

Los estudios de equilibrio de la adsorción, que corresponde a la transferencia de masa neta entre fases, se emplean para determinar la distribución de un adsorbato entre la fase del fluido en el seno del sistema y la fase adsorbida sobre la superficie de un adsorbente sólido. La distribución de equilibrio por lo general se determina a temperatura constante. Se han propuesto varios modelos matemáticos para describir el proceso de adsorción. Además de la adsorción en monocapas y multicapas, se han desarrollado modelos para describir situaciones en que el adsorbato se presente en forma local en sitios específicos, o bien se mueve sobre la superficie del adsorbente. Se han hecho consideraciones para casos en que las moléculas interactúan no solo con la superficie, sino también entre sí. A continuación se estudiarán algunas ecuaciones de las isothermas más ampliamente usadas.[35-37]

I.5.1 Isotherma de Langmuir.

El modelo describe en forma cuantitativa el volumen de gas adsorbido sobre una superficie. El modelo se clasifica por su aplicación en la adsorción localizada de recubrimiento de monocapa, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
3. Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
4. El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

La deducción de la ecuación se puede efectuar describiendo por separado las velocidades de adsorción y de desorción del adsorbato sobre la superficie. Se supone que la superficie se compone de la fracción cubierta por moléculas adsorbidas, θ y la fracción de la superficie no cubierta ($1 - \theta$). Ya que la adsorción es un proceso de régimen, la rapidez a la cual se cubre la superficie, se puede expresar como:

$$r_a = k_a P(1 - \theta)a_1 \quad (1.1.)$$

Donde a_1 es un factor de condensación que se fija igual a 1; P es la presión y k_a es la constante de velocidad de adsorción.

La velocidad de desorción es función de la cobertura superficial y se puede expresar como:

$$r_d = k_d \theta \quad (1.2)$$

k_d es la constante de velocidad de desorción.

Cuando se presenta el equilibrio (o sea, cuando el tiempo llega a ser muy grande), obtenemos la ecuación de Langmuir en términos de la fracción de la cobertura superficial. Por lo tanto, tenemos:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (1.3)$$

Donde $k = k_a / k_d$, por definición la constante de equilibrio de adsorción para sitios de adsorción igualmente energéticos. La energía de adsorción k son independientes de la cobertura superficial, La fracción de cobertura cubierta se puede reemplazar por V/V_m , donde V_m es el volumen de gases adsorbidos en una monocapa por gramo de sólido. Podemos expresar la ecuación anterior en términos del volumen así:

$$V = \frac{V_m KD}{1 + KP} \quad (1.4)$$

La ecuación de Langmuir a baja presión se reduce hasta una forma lineal, ya que el término KP en el denominador será mucho menor que la unidad. Esto es:

$$V = V_m KP \quad (1.5)$$

Sin embargo, a presión elevada V se aproxima al valor V_m . Con el fin de determinar si los datos de la isoterma de equilibrio se pueden modelar mediante la ecuación de Langmuir, escribimos la ecuación (1.4) en forma lineal de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (1.6)$$

Si la ecuación proporciona un ajuste válido para los datos, una gráfica de P/V contra P daría una línea recta y se podrían evaluar las dos constantes, V_m y K , a partir de la pendiente y ordenada al origen. Es bueno hacer notar que un buen ajuste de los datos por medio del modelo es una condición necesaria, pero no suficiente. La ecuación de Langmuir se esperaría que ajustara los datos que corresponden a la forma de la isoterma del tipo I. Por lo regular, esta ecuación se expresa en términos del peso del adsorbato sobre la superficie y las concentraciones que no sean las presiones. Otra forma es:

$$q_A = \frac{QK'C_A}{1 + K'C_A} \quad (1.7)$$

Donde:

q_A = captación de equilibrio para el adsorbente, g de soluto/g sólido.

A = peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa, g de soluto/g de sólido.

C_A = concentración de soluto en la fase del fluido en equilibrio con la concentración de adsorbato sobre la superficie, mol/cm³.

K' = constante, cm³/mol.

1.5.2 Isoterma de Freundlich. [38]

Otro modelo isotérmico que se considera se refiere a una ecuación semiempírica, atribuida a Freundlich. Esta isoterma, que con frecuencia se describe como la ecuación clásica, es usada en forma extensa, en particular dentro del rango de concentraciones bajas hasta el intermedio. Se expresa de la siguiente forma:

$$q = K(C)^{1/n} \quad (1.8)$$

En la que q es la captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente; C es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q ; K es una constante para el sistema adsorbato-adsorbente y n es otra constante que se restringe a valores mayores que la unidad. Aunque no se puede relacionar un ajuste de la ecuación de Freundlich con

el mecanismo de adsorción, podemos construir un modelo para los datos de adsorción de equilibrio escribiendo la ecuación (1.8) en forma logarítmica así:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (1.9)$$

Dado que la ecuación (1.9) es lineal, una gráfica del $\log q$ contra $\log C$ dará una línea recta con una pendiente $\frac{1}{n}$ y una ordenada al origen igual a $\log K$, siempre que los datos obedezcan la ecuación.

Se admite una distribución logarítmica de sitios activos cuando no existen interacciones apreciables entre las moléculas del adsorbato.

1.6. Modelos que se basan en ecuaciones de estado.

Para este caso se supone que la superficie del sólido es homogénea. Cuando se adsorbe un gas sobre este sólido se forma una capa de adsorción de una molécula de espesor, cuyo equilibrio se puede considerar como: [37]



Como la superficie del sólido se considera lisa, la concentración de la sustancia adsorbida sobre la superficie del adsorbente es igual en todas sus partes. Si a la concentración se le denomina por C_a , expresada en moles de adsorbato por unidad de volumen de la capa de adsorción; γ_a , el coeficiente de actividad en la capa de adsorción; C la concentración del gas en la fase volumétrica, expresada en moles por unidad de volumen y a γ como el coeficiente de actividad en el gas. Se tiene que:

$$K = \frac{C_a \gamma_a}{C \gamma} \quad (1.10)$$

Como los valores de C_a son pequeños, $\gamma_a \approx 1$ y de la ecuación (1.10) se tiene que:

$$C_a = KC \quad (1.11).$$

La concentración en la capa superficial C_a es directamente proporcional a la concentración del gas C .

Cuando C_a es elevada y $\gamma_a \neq 1$, la ecuación no se le puede utilizar en la ecuación (1.10); K es la constante de equilibrio. A concentraciones moderadas en la fase gaseosa (presiones de hasta $1,01 \cdot 10^5$ Pa o sea 1 atm) $\gamma = 1$.

Para gases ideales la concentración es: $c = \frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$ De aquí que:

$$C_A = \frac{K}{RT} \cdot p \quad (1.12)$$

En ocasiones es más cómodo expresar el grado de cobertura en lugar de la concentración:

$$\theta = \frac{C_A}{C_{Am}} = \frac{a}{a_m} = \frac{\alpha}{\alpha_m} \quad (1.13)$$

Donde: C_{am} , a_m y α_m son las magnitudes de concentración en la capa superficial, cuando todos los centros están ocupados, es decir, cuando se tiene una cobertura total de la superficie por una capa monomolecular de adsorbato.

$$\theta = \frac{K}{C_{am} RT} \cdot p = \frac{K_{ap}}{a_m} \cdot p = \frac{K_{\beta p} \cdot p}{\alpha_m} \quad (1.14)$$

o bien: $\theta = K' \cdot p \quad (1.15)$

En la que θ es la fracción de la superficie cubierta por el adsorbato a la presión p . A menudo la ecuación anterior se le denomina ecuación isotérmica lineal o de Henry y es válida únicamente para recubrimientos de superficie muy bajos. Para la adsorción a bajas presiones de gas se demuestra con facilidad que la ecuación de Langmuir se reduce a la ecuación lineal antes dada.

A presiones más altas, los datos experimentales sugieren que la fase adsorbida se comporta como un gas no ideal. En un intento por justificar parcialmente este efecto, Volmer modificó la ecuación de gases ideales al incluir un factor de corrección de co-área del siguiente modo:

$$\pi = (A - A_0) = RT \quad (1.16)$$

Donde A_0 es el factor de corrección de co-área y se asocia con el área excluida por mal de adsorbente. La ecuación isotérmica de equilibrio derivada a partir de la ecuación de estado anterior es:

$$PK' = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (1.17)$$

Donde K' es una constante.

Además, para incluir el efecto de adicionar un término de co-área como se mostró antes, la influencia de fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas se puede describir empleando una analogía de doble dimensión de la ecuación de estado de Van der Waals y combinándola con la ecuación de adsorción de Gibbs, se puede escribir la isoterma de equilibrio de Hill de Boer como:

$$PK' = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha\theta}{RT\sigma_0}\right) \quad (1.18)$$

Donde $\sigma_0 = \frac{A_0}{N_0}$

En la figura I.11 se presenta una comparación de esos modelos. Aunque la ecuación de Hill de Boer predice la existencia de una isoterma con forma de S a bajas presiones, la forma real de la isoterma se indica mediante la línea continua. Esta discontinuidad corresponde a la atracción de la capa adsorbida desde un gas hasta un líquido. De acuerdo al modelo de Hill de Boer, esto se presenta a un recubrimiento superficial de $\theta = 1/3$. La isoterma de Volmer, que toma en cuenta el tamaño real de la molécula a compresión máxima, se parece mucho a la ecuación de Langmuir.

Hill relacionó los valores de α y σ_0 con la constante de energía a y el término volumétrico b en la ecuación de Van der Waals

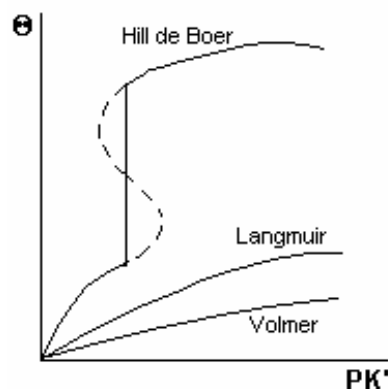
$$\alpha = a \left(\frac{9\pi}{256b} \right)^{1/3} \quad (1.19)$$

$$\sigma_0 = 2b \left(\frac{9\pi}{256b} \right)^{1/3} \quad (1.20)$$

Los valores de a (ergs $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot 10^{-12}$); b ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) y α (ergs. $\text{cm}^2 \cdot \text{molécula}^{-2} \cdot 10^{30}$);

Los parámetros para la ecuación de Van der Waals; a y b se encuentran tabulados para diferentes gases.

Fig. I.11



I.7. Modelos de adsorción en multicapas.

Evidencias de estudios experimentales sugieren que la adsorción en multicapas ocurre para muchos sistemas adsorbato-absorbente. La formación de multicapas es característica de la adsorción física, pero es más difícil de describir en forma teórica que la formación en monocapas. Solamente muy pocos modelos han contribuido en forma significativa a su mayor comprensión. Se analiza el modelo de BET y la teoría de potencial de Polanyi. Ambos son diferentes en forma conceptual, pero tienen gran importancia práctica en la determinación del volumen de poro y el área superficial de un adsorbente.

1.7.1. El modelo de BET.

El modelo incluye las consideraciones básicas de la ecuación de Langmuir con las excepciones de que ocurrirá la adsorción en multicapas y que el calor de adsorción será diferente para la primera capa en comparación con las capas subsecuentes. El calor de adsorción de esas capas es igual al calor latente de condensación del adsorbato líquido. Aunque el modelo no permite la interacción lateral entre las moléculas, es necesaria la interacción lateral entre la capa adsorbida y la fase gaseosa para lograr la cobertura de multicapas.

La ecuación de BET se considera un método general para determinar el área superficial usando nitrógeno a 77 °K como adsorbato.

La ecuación de BET se puede expresar de la forma siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (1.21)$$

Donde P_0 es la presión de saturación; V_m el volumen de gas adsorbido en una monocapa en L^3 de gas. M^{-1} de sólido y C es constante de la ecuación.

Graficando $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ vs $\frac{P}{P_0}$, proporciona una línea recta con pendiente

$$\frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (1.22) \quad \text{y ordenada al origen } I = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (1.23)$$

El volumen de gas adsorbido V_m , en una monocapa, se obtiene resolviendo las ecuaciones (1.22) y (1.23). Entonces $V_m = \frac{1}{\text{pendiente} + I}$ (1.24)

Aunque la ecuación de BET es criticable debido al modelo de adsorción simplificado, sin embargo se ajusta a muchos casos de adsorción multicapas, especialmente a presiones entre 0,005 P_0 y 0,35 P_0 , que son las presiones entre las que generalmente se alcanza el intervalo de capacidad de la monocapa. Sin embargo, con sólidos porosos, para los cuales es característica la histéresis de adsorción o cuando el punto B de la isoterma no está bien definido, la validez del valor de V_m por BET es dudosa. El área efectiva ocupada por cada molécula de nitrógeno a la capacidad de la monocapa, puede calcularse

de la densidad del nitrógeno líquido ($0,81 \text{ g/cm}^3$). Sobre la base de un modelo de esferas muy empaquetadas el área efectiva de una molécula de nitrógeno es: $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

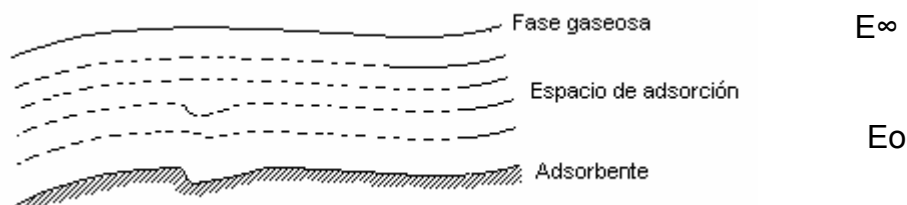
I.7.2. Teoría de Potencial de Polanyi.

Esta teoría se aplicó ampliamente a la adsorción de gases en multicapas y considero que existe un campo potencial en la superficie de un sólido, la cual ejerce una intensa fuerza de atracción sobre el gas circundante. (2) En la figura I.12 se muestra una sección de la fase adsorbida y superficies equipotenciales, como se propuso mediante la teoría potencial. El potencial sobre la superficie es E_0 , con superficies potenciales alejadas de la superficie del adsorbente por $E_1, E_2, \dots, E_\infty$. El potencial de adsorción se define como el trabajo realizado por las fuerzas de adsorción al traer una molécula desde la fase gaseosa hasta algunas superficies equipotenciales en la fase adsorbida. Suponiendo que la fase gaseosa es ideal y que el fluido en la fase adsorbida es incomprensible, el potencial de adsorción pasa a ser el trabajo isotérmico de compresión y se expresa así:

$$\varepsilon = \int_{P_x}^{P^0} RT \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P^0}{P_x} \quad (1.25)$$

donde P^0 es la presión de vapor del líquido y P_x es la presión de la fase gaseosa.

Figura I.12



La teoría de Polanyi permite, para un sistema adsorbato-adsorbente, determinar isothermas a otras temperaturas.

I.8 Isotherma de Toth.

El modelo de Toth presenta gran semejanza al modelo de Langmuir, pero el primero toma en cuenta los procesos de difusión. La isoterma de Toth está definida como:

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{[1 + (b C_e)^t]^{(1/t)}} \quad (1.26)$$

Los parámetros de la isoterma se consideraron dependientes de la temperatura, es decir:

$$b = b_o \exp \left[\frac{\Delta H}{RT} \left(\frac{T_o}{T} + 1 \right) \right] \quad (1.27)$$

$$T = T_o + \alpha \left[1 - \frac{T_o}{T} \right] \quad (1.28)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida expresada en mg/g y C_e es la concentración de el soluto en cuestión en el equilibrio expresada en mg/L, respectivamente. Los parámetros de la isoterma son los siguientes: (q_o , b_o , ΔH , t_o , α).

I.9 Isotherma de Tenkin. [39]

La isoterma de Tenkin se representa por

$$q_e = \frac{RT}{b(\log A C_o)} \quad (1.29)$$

Donde:

A y b son constantes del modelo

I.10 Análisis Volumétrico.

En el análisis volumétrico la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. El proceso de adición de un volumen medio de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina valoración. La disolución de concentración conocida es una disolución patrón, que puede prepararse de forma directa o por normalización mediante reacción con un patrón primario. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante estimado mediante un indicador, este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se halla añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de sustancias buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

I.11 Ácidos Orgánicos.

I.11.1. Ácido acético.

Ácido de origen natural, presente en la mayoría de las frutas. Es producido a través de una fermentación bacteriana, y por consiguiente, está presente en todos los productos fermentados. Comercialmente es elaborado por medio de la fermentación bacteriana del azúcar, las melazas o el alcohol, o por síntesis química del acetaldehído.

El ácido acético es un ácido que se encuentra en el vinagre, y que es el principal responsable de su sabor y olor agrios. Su fórmula es $\text{CH}_3\text{-COOH}$, y, de acuerdo con la IUPAC se denomina sistemáticamente ácido etanoico.

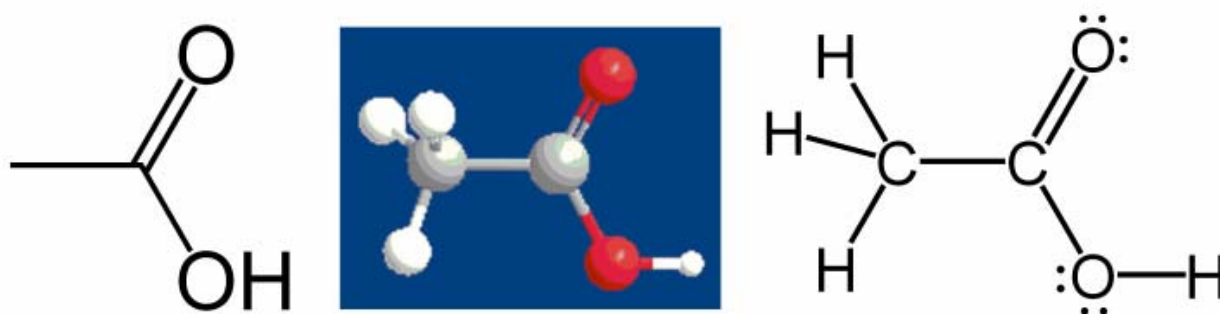


Figura I.13

Es el segundo de los ácidos carboxílicos, después del ácido fórmico o metanoico, que sólo tiene un carbono, y antes del ácido propanoico, que ya tiene una cadena de tres carbonos.

El punto de fusión es 16.6 °C y el punto de ebullición es 117.9 °C. En disolución acuosa, el ácido acético puede perder el protón del grupo carboxilo para dar su base conjugada, el acetato. Su pKa es de 4.8 a 25°C, lo cual significa, que al pH moderadamente ácido de 4.8, aproximadamente la mitad de sus moléculas se habrán desprendido del protón. Esto hace que sea un ácido débil y que, en concentraciones adecuadas, pueda formar disoluciones tampón con su base conjugada. La constante de disociación a 20°C es $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$. Es de interés para la química orgánica como reactivo, para la química inorgánica como ligando, y para la bioquímica como metabolito (activado como acetil coenzima A). También es utilizado como sustrato, en su forma activada, en reacciones catalizadas por las enzimas conocidas como acetil transferasa y en concreto histona acetil transferasa.

Hoy en día, la vía natural de obtención de ácido acético es a través de la carbonilación (reacción con CO) de metanol. Antaño se producía por oxidación de etileno en acetaldehído y posterior oxidación de éste a ácido acético.

I.11.2. Aplicaciones y usos:

El ácido acético es utilizado como un conservante previniendo el crecimiento de las bacterias y los hongos. Así mismo, es agregado en la mayonesa para incrementar el efecto de inactivación contra la *Salmonella*. Muestra su mayor actividad a niveles bajos de pH. Adicionalmente, puede ser utilizado como sustancia amortiguadora o 'buffer' en los alimentos ácidos, o como un componente aromático en algunos productos.

En apicultura es utilizado para el control de las larvas y huevos de las polillas de la cera, enfermedad denominada Gallegoriosis, que destruyen los panales de cera que las abejas melíferas obran para criar o acumular la miel. Sus aplicaciones en la industria química van muy ligadas a sus sales aniónicas, como son el acetato de vinilo o el acetato de celulosa (base para la fabricación de rayón, celofán...)

I.11.3. Riesgos.

Por indigestión puede provocar, dolor de garganta, vómito, diarrea, dolor abdominal, sensación de quemazón en el tracto digestivo. El ser inhalado, nos da dolor de garganta, dificultad respiratoria, tos. Las afectaciones que causa en la piel son irritación, graves quemaduras, en los ojos se refleja mediante irritación, visión borrosa, quemaduras profundas.

I.11.4. Ácido benzoico.

El ácido benzoico es un ácido carboxílico aromático que tiene un grupo carboxilo unido a un anillo fenílico. En condiciones normales se trata de un sólido incoloro con un ligero olor característico. Es poco soluble en agua fría pero tiene buena solubilidad en agua caliente o disolventes orgánicos. Se encuentra en estado natural en muchas bayas comestibles. Comúnmente se utilizan sus sales alcalinas (Benzoato de Sodio) ya que el ácido benzoico es muy poco soluble. Sal sódica del ácido benzoico.

Tiene masa molecular de 122.12 uma, su punto de fusión es de 395 K (121.85° C) y su punto de ebullición de 522 K (248.85° C). Presenta una densidad de 1.32 g/cm³, su solubilidad a la temperatura de 293 K (20° C) es de 3.4 g/l y a la de 368 K (95° C) presenta una solubilidad de 70 g/l.

I.11.5. Aplicaciones y usos.

El ácido benzoico y sus derivados sólo se pueden utilizar para conservar alimentos con un pH ácido. Protege sobre todo contra el moho (también las variantes que producen las aflatoxinas) y fermentaciones no deseadas. A veces se utiliza conjuntamente con el dióxido de azufre (SO₂) o los sulfitos para atacar un espectro más amplio de microorganismos. También es producto de partida en la producción de ésteres del ácido benzoico que se utilizan en perfumería. Algunos ésteres con alcoholes de cadena más larga se utilizan también para ablandecer plásticos como el PVC.

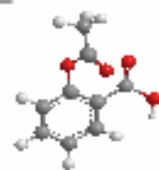
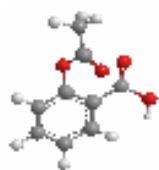
El peróxido del ácido benzoico se utiliza como iniciador de reacciones radicalicas. Conservante bactericida y fungicida. Efectivo solamente en un medio ligeramente ácido.

Se emplea en muchos casos en combinación con otros conservantes. También se utiliza para la conservación de bebidas carbónicas, ensaladas de fruta, mermeladas, jaleas, caviar, margarinas, caramelos, pasteles de fruta, salsas etc.

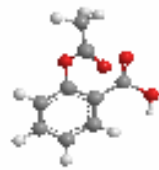
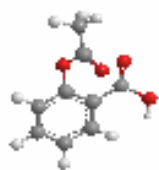
I.11.6 Toxicología.

En personas sensibles se pueden producir reacciones alérgicas. En estos casos se desaconseja el consumo de alimentos que pueden contener ácido benzoico.

Especialmente si se ha detectado una sensibilidad al ácido acetilsalicílico hay que tener cuidado. En combinación con ácido ascórbico (E300), se puede formar benceno, un hidrocarburo altamente cancerígeno. También la presencia de E220 (dióxido de azufre y sus derivados), colorantes artificiales diazoicos, ácido salicílico, etc., pueden aumentar los riesgos. No se deben dar alimentos con contenido en ácido benzoico a las mascotas. Ya en pequeñas dosis puede resultar letal para los gatos. Actualmente se intenta sustituir el ácido benzoico y sus derivados por conservantes menos peligrosos.



CAPITULO II



II - Materiales y métodos.

II.1 Equipos y utensilios.

- Cristalería de uso común.
- Balanza analítica.
- Termostato MLW UH Alemán

II.2 Reactivos utilizados.

- Ácido acético glacial.
- Acido Benzoico
- Hidróxido de sodio.
- Ácido oxálico
- Fenolftaleina

II.3 Metodología para el estudio termodinámico.

II.3.1 Estudio termodinámico para el ácido acético.

Para la obtención de las curvas de absorción para el ácido acético se preparan una serie de soluciones de concentración (0.3, 0.2, 0.1, 0.5, 0.025 mol/l) y se somete al proceso de adsorción haciendo uso de 1 g de los diferentes adsorbentes, 40ml de solución a 25° C y 50° C, agitación 300 rpm, 6 horas de exposición y pH de la solución original. Se determina la concentración inicial y residual del ácido acético por valoración con hidróxido de sodio.

II.3.2 Estudio termodinámico para el ácido benzoico.

Para la obtención de las curvas de adsorción se prepararan una serie de soluciones de concentración (0.01312, 0.006, 0.003, 0.00012, 0.0006 mol/L) y se somete al proceso de adsorción haciendo uso de 1g de los diferentes adsorbentes, 40ml de solución a 25° C y 50° C con agitación 300 rpm durante 2 horas de exposición y pH de la solución original. Se determina la concentración inicial y residual del ácido acético por valoración con hidróxido de sodio.

II.4 Metodología para el estudio cinético.

II.4.1 Estudio cinético del ácido acético.

Para la obtención de los parámetros y curva cinética se prepara 500 ml de solución de ácido acético de concentración 0.3 mol/l se pone en contacto con 5 g de los diferentes adsorbentes, se toman alícuotas de 10 ml cada 20 minutos hasta llegar a 1 hora durante 6 horas y se determina la concentración residual. Este proceso fue acompañado de agitación 300 rpm.

II.4.2 Estudio cinético del ácido benzoico.

Para la obtención de las curvas cinéticas se prepara 500 ml de solución de ácido Benzoico de concentración 0.01312 mol/L se pone en contacto con 5g de adsorbente, se toman alícuotas de 5 ml cada 5 minutos hasta llegar a los 40 minutos y después de esa medición se realiza la misma cada una hora durante 2 horas y se determina la concentración residual. Este proceso fue acompañado de agitación 300 rpm.

II.5 Descripción de la técnica analítica utilizada.

Para la determinación de los ácidos acético y benzoico inicial y residual se sigue la siguiente metodología.

1. Se preparan soluciones de concentración 0.3, 0.1 y 0.01 mol/l de ácido oxálico.
2. Se preparan soluciones de concentraciones 0.3, 0.1 y 0.01 mol/l de hidróxido de sodio.
3. Se preparan soluciones de ácido acético de concentración 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.025 mol/l, además de soluciones de ácido benzoico de concentración 0.01312, 0.006, 0.003, 0.00012, 0.0006 mol/L.
4. Se toman 10 ml de las soluciones de hidróxido de sodio, se le adiciona una alícuota de agua destilada, 3 gotas del indicador fenolftaleína y se valora con ácido oxálico con el objetivo de conocer la concentración exacta de hidróxido de sodio.

5. Se toman 10 ml de las soluciones de ácido acético, se le adiciona una alícuota de agua, 3 gotas del indicador fenolftaleína y se valora con hidróxido de sodio con el objetivo de conocer la concentración exacta del ácido acético inicial y residual.
6. Se toman 10 ml de las soluciones de ácido benzoico, se le adiciona una alícuota de agua, 3 gotas del indicador fenolftaleína y se valora con hidróxido de sodio con el objetivo de conocer la concentración exacta del ácido acético inicial y residual.

II.6 Modelos de determinación de parámetros físicos para los adsorbentes utilizados.

Para el estudio de la adsorción se hizo necesario determinar algunas de las características físicas de los adsorbentes en estudio, mostrándose a continuación la forma de cálculo de los diferentes parámetros:

- **Densidad aparente:** g/cm³

$$\text{Fórmula: } d_{\text{aparente}} = \frac{\sum m}{nV}$$

Donde:

m: masa del polvo.

n : número de réplica.

V: volumen de la probeta.

- **Densidad aparente por aprisionamiento:** g/cm³

La fórmula empleada es la misma que fue utilizada en el cálculo de la densidad aparente.

- **Densidad verdadera:** g/ml

$$\text{Fórmula: } d_{\text{real}} = \frac{m}{V_{\text{pic}} - \frac{m_{\text{solv}}}{d_{\text{solv}}}}$$

Donde:

m_p: masa del polvo.

V_{pic}: volumen del picnómetro.

m_{solv} : masa del solvente a la temperatura del experimento.

• **Compresibilidad:** %

Fórmula: $c = \left[1 - \frac{d_a}{d_{gr}} \right]$

Donde:

c : Compresibilidad.

d_a : Densidad aparente.

d_{gr} : Densidad granular.

• **Porosidad:** %

Fórmula $e = \left[1 - \frac{d_a}{d_r} \right] * 1000$

Donde:

e : porosidad (%)

d_a : densidad aparente.

d_r : densidad real.

II.7 Modelos cinéticos bajo estudio:

1. **Primer orden** $\longrightarrow v = K_1 * Ci - K_2 * q$
2. **Dixon** $\longrightarrow v = K_3 * Ci(q_{m\acute{a}x} - q) - K_4$
3. **Nicol** $\longrightarrow v = K_5 (K * Ci - q)$
4. **Fleming** $\longrightarrow q = K * Co * t^n$
5. **La Broog** $\longrightarrow q = K_7 * Ci * t^n$

Como se puede observar, tanto los modelos 1 y 3 responden a un comportamiento polinomial (ó lineal ó en forma de plano) de grado 1 en las v_i ; el segundo modelo representa un comportamiento polinomial de grado 2 según la interacción que se establece entre las v_i y, por último, los modelos 4 y 5 responden a un comportamiento polinomial de grado mayor que 2 (según su desarrollo en series de Taylor) en las v_i .

Cabe señalar que los modelos de igual grado serán indistinguibles desde el punto de vista estadístico-experimental a no ser que se introduzcan valores de corte para las constantes del modelo.

En aras de simplificar los modelos 1, 2, 3 (se descarta el resto de los modelos dada las condiciones experimentales y por su complejidad funcional) desde el punto de vista matemático- estadístico se procede a una linealización dividiendo ambos miembros de los modelos por la interacción propiamente dicha entre las v_i . Esta manipulación algebraica también contribuye a eliminar en cierta medida las colinealidades posibles que se pudieran establecer entre las v_i . Como resultado obtenemos:

Primer orden $\longrightarrow \frac{v}{Ci * q} = K_1 * \frac{1}{q} - K_2 * \frac{1}{Ci}$

Dixon $\longrightarrow \frac{v}{Ci * q} = K_3 * q_{máx} * \frac{1}{q} - K_3 - K_4 * \frac{1}{Ci}$

Nicol $\longrightarrow \frac{v}{Ci * q} = K_5 * K * \frac{1}{q} + K_5 * \frac{1}{Ci}$

Por tanto, los modelos 1 y 3 permanecen inalterados desde el punto de vista funcional (modelos lineales), no obstante el modelo 2 se simplifica a grado lineal. La diferencia estadístico-experimental entre ambos ahora radica en la presencia /ausencia del coeficiente constante (Intercepto), correspondientemente, y en el modelo que mejor se ajuste a los datos experimentales. (El que presenta intercepción es el de Dixon y si no lo presenta es de primer orden o modelo de Nicol). Como criterio para la elección del modelo (con o sin intercepto) se tomó

como filosofía eje la Ley de Parsimonia: “La pluralidad nunca debe ser propuesta sin necesidad de ello” ó “la simplicidad óptima es deseable en si misma”. En nuestro caso específico, el modelo más sencillo (con menor número de términos) que satisfaga el valor de corte de experto de $R^2 > 0.95$ cumplirá con esta Ley Filosófica o Principio Metodológico Fundamental, según algunos autores.

II.8 Modelos isotérmicos de absorción.

II.8.1 Isoterma de Langmuir.

$$q_A = \frac{QK'C_A}{1 + K'C_A}$$

Donde:

q_A = captación de equilibrio para el adsorbente, g de soluto/ g sólido.

A = peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa, g de soluto/ g de sólido.

C_A = concentración de soluto en la fase del fluido en equilibrio con la concentración de adsorbato sobre la superficie, mol/cm³.

K' = constante, cm³/mol.

II.8.2 Isoterma de Freundlich.

$$q = K(C)^{1/n}$$

Donde:

q = captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente.

C = concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q .

K = constante para el sistema adsorbato-adsorbente.

n es otra constante que se restringe a valores mayores que la unidad.

II.8.3 Isoterma de BET.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

Donde:

P_0 = presión de saturación

V_m = volumen de gas adsorbido en una monocapa en L³ de gas. M⁻¹ de sólido.

C = constante de la ecuación.

II.8.4 Isoterma de Toth.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{[1 + (b C_e)^t]^{(1/t)}}$$

Donde:

q_e = cantidad adsorbida expresada en mg/ g.

C_e = concentración del soluto en cuestión en el equilibrio expresada en mg/L.

($q_0, b, D H, t, \alpha$) = Parámetros de la isoterma.

II.8.5 Isoterma de Temkin.

$$q_e = \frac{RT}{b(\log A C_0)}$$

Donde:

A y b son constantes del modelo

II.8.6 Comparación de los modelos teóricos de adsorción estudiados.

Con el objetivo de encontrar la ley o el modelo teórico que más se ajuste a los datos experimentales se decide optar por un análisis de regresión simple según los modelos vigentes en la literatura con una variable independiente; concentración (C_i).

Los modelos teóricos comparados fueron el propuesto por Langmuir, BET y Freundlich.

En aras de simplificar los modelos de Langmuir, Freundlich y BET, desde el punto de vista matemático-estadístico se procede al desarrollo de las expresiones según el par ordenado (C_i ; C_i/q).

Como resultado obtenemos:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_i}{q} = \frac{1 * C_i}{q} + \frac{1}{k * q} \rightarrow \text{(lineal)}$$

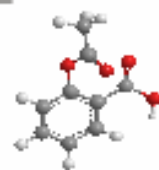
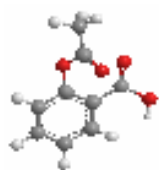
$$\text{BET: } \frac{C_i}{q} = \frac{C_o}{X_m * k} + \frac{C_i(k-2)}{X_m * k} - \frac{(k-1) * C_i^2}{X_m * k * C_o} \rightarrow \text{(cuadrática)}$$

$$\text{Freundlich: } \frac{C_i}{q} = \frac{1 * (C_i^{n-1})^{1/n}}{k} \rightarrow \text{(polinomial de grado mayor que 2 por su}$$

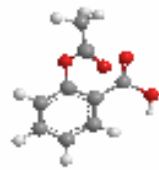
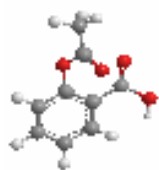
desarrollo en serie de Taylor)

Como se puede observar, el modelo de Langmuir responde a un comportamiento polinomial de grado 1 (o lineal, o en forma de recta) en la v_i ; el segundo modelo (BET) representa un comportamiento polinomial de grado 2 (o parabólico) en la misma v_i y, por último, el modelo Freundlich responde a un comportamiento polinomial de grado mayor que 2 (según su desarrollo en series de Taylor) en la v_i .

Por tanto, la diferencia estadístico-experimental entre los tres modelos, ahora radica en la multiplicidad de los términos del polinomio que mejor se ajuste a los datos experimentales.



CAPITULO III



III- Discusión de los Resultados

III.1 Resultados del estudio cinético realizado para el ácido acético con los diferentes adsorbentes.

CaO (SiO₂)₂ .H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
18300	0
9600	0.333
9240	0.666
9000	1
8460	2
8220	3

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
17880	0
17340	0.333
16500	0.666
13740	1
13380	2
13140	3

Tablas III (1 y 2)

Al₂ (SiO₃).H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
19284	0
12384	0.333
11808	0.666
11610	1
11580	2

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
17514	0
15780	0.3333
13560	0.666
12540	1
12000	2

Tablas III (3 y 4)

SiO₂.H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
20040	0
14760	0.333
13740	0.66
13560	1
13200	2

Tablas III (5 y 6)

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
17700	0
16200	0.33
14520	0.66
12540	1
12000	2

Arcilla

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
15744	0
12198	0.33
12000	0.66
11808	1

Tablas III (7 y 8)

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
16320	0
13380	0.33
12960	0.66
12500	1

Zeolita

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
18300	0
14160	0.33
13140	0.66
12540	1
11808	2
11400	3
11016	4
10428	5
10230	6

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
17712	0
16800	0.33
14520	0.66
12000	1
11376	2

Tablas III (9 y10)

Zeolita FAU

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
18900	0
12340.3	0.333
12077.7	0.666
12000	1
11202	2

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
18900	0
12865.4	0.33
12602	0.66
12420	1
12340.3	2

Tablas III (11 y12)

Como se puede apreciar la zeolita natural presenta el proceso más lento de adsorción durante seis horas en comparación con los demás adsorbentes a la temperatura de 25° C. El silicato de aluminio amorfo hidratado, el dióxido de silicio amorfo hidratado y la zeolita FAU requirieron dos horas para completar la adsorción del ácido acético. La arcilla solo requiere una hora para completar dicho proceso y para el silicato de calcio amorfo hidratado el proceso de adsorción tiene un tiempo de duración de tres horas. A 50° C se destaca como aumenta la velocidad del proceso de adsorción para la zeolita natural la cual requiere solo de dos horas para completar el proceso adsorbido. Los demás adsorbentes requirieron el mismo tiempo que lo acontecido a 25° C. En todos los casos es de destacar que a mayor temperatura se adsorbe menos ácido acético. En el estudio realizado a los modelos cinéticos se puede apreciar que en todos los casos nuestro sistema se ajusta a un modelo de primer orden, lo cual se justifica en los cálculos estadísticos realizados, teniendo en cuenta los parámetros, leyes y consideraciones ya explicadas en el capítulo anterior. (Capítulo II)

III.2 Estudio termodinámico de la adsorción del ácido acético.

$$q_A = \frac{(C_0 - C_A) * V}{m * 1000}$$

Donde:

q_A – Capacidad de intercambio estático (mg/g).

C_0 – Concentración inicial de la solución (mg/L).

C_A – Concentración de equilibrio de solución (mg/L).

V – Volumen de la solución (L).

m - masa de adsorbente (g)

III.2.1 Resultados del estudio termodinámico para el ácido acético.

CaO (SiO₂)₂ .H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	1008	8220
	326.4	3120
	232.3	192
	112.3	192
	47.5	192

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	474	13140
	251.5	7872
	132	2700
	62.4	1140
	38.9	588

Tablas III (13 y 14)

Al₂ (SiO₃).H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	770.4	11580
	230.4	6240
	139.2	2520
	88.8	780
	47.5	192

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	551.4	12000
	149.3	6888
	108.9	3156
	55.2	1176
	31.4	588

Tablas III (15 y 16)

SiO₂.H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	684	13200
	182.4	7440
	72	3540
	56.2	1176
	39.6	390

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	570	12000
	76.8	10440
	72	4080
	55.2	1176
	31.4	588

Tablas III (17 y 18)

Arcilla

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	393.6	11808
	135.1	8232
	82.6	3936
	40.3	1968
	15.4	1176

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	382	12500
	142.8	8040
	76.8	4080
	32.6	2160
	23.1	984

Tablas III (19 y 20)

Zeolita

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	807	10230
	126.6	11235.8
	67.4	5515.8
	37.8	2655.7
	22.9	1225.7

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	633.6	11376
	79.2	8640
	55.2	4500
	22.8	1950
	23.1	984

Tablas III (21 y 22)

Zeolita FAU

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	1539.6	11202
	217.4	5513.7
	125.4	2625.6
	72.3	1312.8
	30.9	787.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido acético	1311.9	12340.3
	250.4	6038.8
	83.3	3675.8
	72.3	1312.8
	20.4	1050.2

Tablas III (23 y 24)

III.3 Adecuación del modelo de adsorción para el ácido acético.

Adsorbente	T °C)	Modelo	Ecuación	R ²
CaO(SiO ₂) ₂ .H ₂ O	25	Freundlich	$y = -3E-07x^2 + 0.0037x + 1.5007$	0.9078
	50	Toth	$y = 14.362x + 0.002$	0.9906
Al ₂ (SiO ₃).H ₂ O	25	Freundlich	$y = 8E-12x^3 - 7E-07x^2 + 0.0078x + 2.7824$	0.9994
	50	Freundlich	$y = -1E-10x^3 + 1E-06x^2 + 0.0008x + 18.252$	0.9987
SiO ₂ .H ₂ O	25	Freundlich	$y = 1E-10x^3 - 4E-06x^2 + 0.0249x - 0.9421$	0.9895
	50	Freundlich	$y = -9E-10x^3 + 1E-05x^2 - 0.0393x + 42.075$	0.9919
Arcilla	25	Toth	$y = 456334x - 1E-05$	0.9762
	50	Toth	$y = 74223x + 5E-06$	0.9329
Zeolita	25	Toth	$y = 2752.4x + 0.0001$	0.9742
	50	Toth	$y = 51.974x + 0.0029$	0.9529
Zeolita FAU	25	Freundlich	$y = 1,2651x - 3,2828$	0,9716
	50	Freundlich	$y = -9E-08x^3 + 4E-05x^2 + 0,0162x + 12,028$	0,968

Tabla III.25

Como se aprecia el silicato de aluminio amorfo hidratado, el dióxido de silicio amorfo hidratado y la zeolita FAU responden a ambas temperaturas al modelo de Freundlich mientras que la arcilla y la zeolita responden al modelo de Toth. El silicato de calcio amorfo hidratado se ajusta al modelo de Freundlich para 25° C y a 50° C al modelo de Toth.

III.4 Resultados del estudio cinético para el ácido benzoico.

CaO (SiO₂)₂ .H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
1769	0
941.84	0.0833
793	0.1666
439.2	0.25
390.4	0.33

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
1769	0
963.8	0.0833
878.4	0.1666
650	0.25
439.2	0.333

Tablas III (26 y 27)

Al₂ (SiO₃).H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
1600.64	0
976	0.0833
878.4	0.1666
658.8	0.25
390.4	0.33

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
1329.8	0
963.8	0.0833
878.4	0.1666
658.8	0.25
439.2	0.33

Tablas III (28 y 29)

SiO₂.H₂O

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
1769	0
1122.4	0.0833
976	0.1666
829.6	0.25
439.2	0.33

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
1329.8	0
963.8	0.0833
878.4	0.166
732	0.25
585.6	0.33

Tablas III (30 y 31)

Arcilla

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
1600.64	0
963.8	0.166
732	0.33
488	0.5
439.2	0.666

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
1329.8	0
1098	0.166
963.8	0.33
900	0.5
878.4	0.666

Tablas III (32 y 33)

Zeolita

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
1329.8	0
1037	0.166
963.8	0.33
878.4	0.5
658.8	0.666

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
1329.8	0
1098	0.166
1000.4	0.33
878.4	0.5
732	0.66

Tablas III (34y 35)

Zeolita FAU

Concentración de equilibrio (ppm) 25° C	Tiempo (h)
2781.6	0
1976.4	0.33
951.6	0.5
878.4	0.666
800.6	1
732	2

Concentración de equilibrio (ppm) 50° C	Tiempo (h)
2781.6	0
2196	0.333
1537.2	0.5
1317.6	0.666
1171.2	1

Tablas III (36 y 37)

En el estudio cinético con ácido benzoico se aprecia que el silicato de calcio amorfo hidratado, el silicato de aluminio amorfo hidratado y la sílice amorfa a ambas temperaturas de estudio adsorben en un período de 20 minutos, mientras que la arcilla y la zeolita natural lo hacen en cuarenta minutos en iguales condiciones de temperatura. No así ocurre con la zeolita FAU que requiere de 2 horas para alcanzar la máxima capacidad de adsorción a 25° C y a 50° C solo requiere una hora.

Al igual que en el caso del ácido acético nuestro sistema se ajusta a un modelo de primer orden, esto se justifica mediante los cálculos estadísticos realizados teniendo en cuenta los parámetros, leyes y consideraciones tomadas, ya explicadas en el capítulo anterior. (Capítulo II)

III.5 Estudio termodinámico para la adsorción del ácido benzoico.

CaO (SiO₂)₂ .H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	275.72	390.4
	17.568	292.8
	7.32	183
	2.928	73.2
	1.464	36.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	265.96	439.2
	14.64	376
	7.32	183
	2.928	73.2
	1.464	36.6

Tablas III (38 y 39)

Al₂ (SiO₃).H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	242.048	390.4
	22.936	146.4
	8.784	73.2
	2.928	73.2
	1.464	36.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	178.12	439.2
	17.08	292.8
	5.856	146.4
	2.928	73.2
	1.464	36.6

Tablas III (40 y 41)

SiO₂.H₂O

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	265.96	439.2
	13.176	390.4
	2.928	219.6
	2.928	73.2
	1.464	36.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50° C	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	148.84	585.6
	16.592	305
	3.904	195.2
	1.952	97.6
	1.464	36.6

Tablas III (42 y 43)

Arcilla

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	232.288	439.2
	17.08	292.8
	5.856	146.4
	5.856	73.2
	1.464	36.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	90.28	878.4
	15.128	353.8
	8.784	146.4
	2.928	73.2
	1.464	36.6

Tablas III (44 y 45)

Zeolita

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	134.2	658.8
	17.08	292.8
	5.856	146.4
	5.856	73.2
	1.464	36.6

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	119.56	732
	16.592	305
	2.928	219.6
	5.856	73.2
	1.464	36.6

Tablas III (46 y 47)

Zeolita FAU

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 25°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	395.28	805.2
	46.84	292.8
	23.44	146.4
	11.72	73.2
	5.86	73.2

MOLÉCULA	Q _A (mg/g) 50°	C _A (mg/L)
Ácido Benzoico	307.4	1277.4
	35.13	585.6
	17.57	292.8
	8.78	146.4
	5.86	73.2

Tablas III (48 y 49)

III.6 Adecuación del modelo de adsorción para el ácido benzoico.

Adsorbente	T (°C)	Modelo	Ecuación	R ²
CaO (SiO ₂) ₂ .H ₂ O	25	Freundlich	$y = -4E-07x^3 - 7E-05x^2 + 0,031x + 23,71$	0,9989
	50	Toth	$y = 25,955x - 0,0205$	0,9939
Al ₂ (SiO ₃).H ₂ O	25	Freundlich	$y = 2,184x - 7,6574$	0,9576
	50	Freundlich	$y = 8E-08x^3 - 0,0002x^2 + 0,0409x + 23,622$	0,9994
SiO ₂ .H ₂ O	25	Freundlich	$y = 3E-06x^3 - 0,0032x^2 + 0,9418x - 14,382$	0,8814
	50	Freundlich	$y = 6E-06x^3 - 0,0046x^2 + 0,9618x - 4,5844$	0,9994
Arcilla	25	Toth	$y = 25,314x - 0,0534$	0,9312
	50	Toth	$y = 25,873x - 0,0248$	0,9935
Zeolita	25	Toth	$y = 24,853x - 0,0441$	0,9298
	50	Freundlich	$y = 1,2477x - 4,2256$	0,7395
Zeolita FAU	25	Freundlich	$y = 1,2651x - 3,2828$	0,9716
	50	Freundlich	$y = -9E-08x^3 + 4E-05x^2 + 0,0162x + 12,028$	0,968

Tabla III.50

Como se aprecia la zeolita FAU, el silicato de aluminio amorfo hidratado, y la sílice amorfa hidratada se ajustan al modelo de Freundlich, en cambio la arcilla se ajusta al modelo de Toth a ambas temperaturas. El silicato de calcio amorfo hidratado se ajusta a 25° C al modelo de Freundlich y a 50° C al modelo de Toth, mientras que la zeolita natural responde a 25° C al modelo de Toth y a 50° C al

modelo de Freundlich. Es de destacar que la zeolita FAU es la que presenta la mayor capacidad de adsorción termodinámica.

Al realizar un análisis de los diferentes modelos se aprecia como para ambos ácidos a las dos temperaturas de trabajo hay concordancia en silicato de calcio amorfo hidratado, silicato de aluminio amorfo hidratado, sílice amorfa hidratada, arcilla y zeolita FAU, mientras que en la zeolita natural el modelo de Toth concuerda para 25° C en ambos ácidos pero discrepa a 50° C ya que se ajusta mejor en el ácido benzoico al modelo de Freundlich y no al de Toth para el ácido acético a 50° C.

Al parecer desde el punto de vista estructural el tratamiento hidrotermal básico a la zeolita natural que da como resultado la llamada zeolita FAU provoca una mayor interacción de los grupos funcionales de las moléculas de los adsorbatos ácido acético y ácido benzoico con los hidroxilos e iones de la superficie de los adsorbentes.

Analicemos desde el punto de vista de los cálculos mecánico cuántico las características de estos ácidos orgánicos.

III.7 Cálculos mecánico cuánticos realizados a los ácidos acético y benzoico.

III.7.1 Cálculos realizados para el ácido acético.

Área superficial	1.9139 nm ²
Área aproximada	2.103 nm ²
Volumen	0.242 nm ³
Log P	-0.17
Polarizabilidad	0.0052 nm ³
Energía de hidratación	-25.3 Kj/mol

Tabla III.51

III.7.2 Cálculos realizados para el ácido benzoico.

Área superficial	2.7891 nm ²
Área aproximada	2.4809 nm ²
Volumen	0.4069 nm ³
Log P	0.98
Polarizabilidad	0.0129 nm ³
Energía de hidratación	-28.75 Kj /mol

Tabla III.52

Es esperable que los grupos hidroxilos como por ejemplo en la superficie del gel de sílice, arcilla entre otros o cationes en la superficie de los canales de la zeolita provoque una interacción entre los grupos hidroxilos o cationes y los π electrones del benceno. Como el ácido benzoico se adsorbe menos es de suponer que los electrones del anillo bencénico no son determinantes en la adsorción. Un análisis de la carga parcial del oxígeno en el grupo hidroxilo de ambos ácidos nos muestra los valores -0.2346 para el ácido acético y -0.2373 para el ácido benzoico lo cual no permite justificar la mayor adsorción del ácido acético.

La mayor adsorción del ácido acético puede responder a su menor área superficial, así como su menor volumen. Es posible que su menor polarizabilidad permita una mayor adsorción.

III.8 Cálculo de regresión lineal.

III.8.1 Ácido acético.

Adsorbentes	dr	da	dapa	C %	P %	V _f	q _{t1}	q _{t2}	T ₁ ° C	T ₂ ° C
Arcilla	2.024	0.8366	1.091	46	58	0	393.6	382	25	50
Zeolita	1.867	0.2412	1.223	48	66	0	684	570	25	50
Zeolita FAU	1.743	0.5784	1.112	48	67	0	1539	1311	25	50
SiO ₂ .H ₂ O	1.69	0.2412	0.473	49	86	0	684	570	25	50
Al ₂ (SiO ₃).H ₂ O	1.288	0.1816	0.352	49	86	0	770.4	551.4	25	50
CaO(SiO ₂) ₂ H ₂ O	1.295	0.1754	0.340	49	87	0	1008	474	25	50

Tabla III.53

III.8.2 Ácido benzoico.

Adsorbentes	dr	da	dapa	C %	P %	V _f	q _{t1}	q _{t2}	T ₁ ° C	T ₂ ° C
Arcilla	2.024	0.8366	1.091	46	58	0	232.3	90.28	25	50
Zeolita	1.867	0.2412	1.223	48	66	0	134.2	119.6	25	50
Zeolita FAU	1.743	0.5784	1.112	48	67	0	395.3	307.4	25	50
SiO ₂ .H ₂ O	1.69	0.2412	0.473	49	86	0	265.9	148.8	25	50
Al ₂ (SiO ₃).H ₂ O	1.288	0.1816	0.352	49	86	0	242	178.1	25	50
CaO(SiO ₂) ₂ H ₂ O	1.295	0.1754	0.340	49	87	0	265.9	242	25	50

Tabla III.54

Se realiza un análisis de regresión lineal múltiple (RLM), con el objetivo de modelar el proceso de adsorción de un grupo de silicatos y analizar su dependencia de variables como densidad aparente, densidad aparenta por aprisionamiento, densidad picnométrica, compresibilidad, porosidad y velocidad de flujo. Para todos los casos se comprueba que las variables obtenidas en el modelo son no significativas, lo cual implica que estas no son las adecuadas para explicar el proceso de adsorción. Los coeficientes de correlación R^2 elevados se deben al sobreajuste del modelo, debido al bajo número de adsorbentes utilizados en el proceso de modelación, los cuales también son difíciles de aumentar debido a que es muy engorroso llegar a un compromiso entre estos adsorbentes y los ácidos anteriormente mencionados, de modo que no ocurra reacción alguna y sí el fenómeno de adsorción, pero no se descarta la posibilidad de que un aumento del número de variables y tipos de adsorbentes conlleve a un modelo robusto el cual permita predecir con eficacia este proceso anterior a la corroboración experimental, lo que permitiría un ahorro sustancial de recursos, tiempo, daños al medio ambiente y demás.

III.8.3 Se reportan las ecuaciones de los modelos obtenidos.

Para ácido acético.

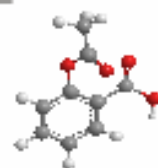
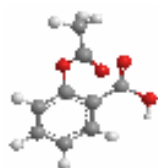
T_1	25
q_1	- 96410.2 C - 304.8P - 9471.8 da + 3745.9 dapa + 47860.3
R^2	0.94
F	4.5
T_2	50
q_2	2585.2 dapa- 6496.4 da - 67347.3 C +339.4 dr+ 33338.9
R^2	0.92
F	15.38

Tabla III.55

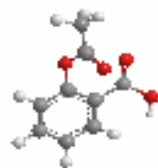
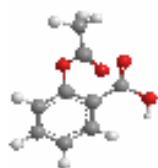
Para ácido benzoico.

T_1	25
q_1	-1828.28 da - 3155.69 P - 8067.93 C + 7304.45
R^2	0.65
F	1.24
T_2	50
q_2	-74.6 dr + 909.6 dapa - 2485.9 da - 29422 C + 14863
R^2	0.51
F	2.3

Tabla III.56

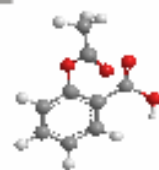
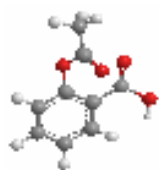


CONCLUSIONES

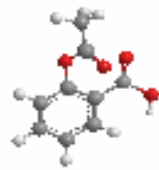
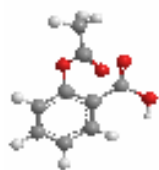


Conclusiones:

1. El ácido acético se adsorbe muy rápido en el caso de la arcilla, en cambio la zeolita natural presenta de los adsorbentes utilizados el período de tiempo de la acción adsorbente más prolongado.
2. El ácido benzoico se adsorbe rápidamente en los casos de los silicatos amorfos hidratados, en cambio la zeolita FAU adsorbe lentamente el mismo.
3. El modelo cinético de primer orden responde de forma adecuada a la adsorción de los ácidos acético y benzoico en los adsorbentes de bases silícicas utilizados.
4. Los parámetros físicos medidos para los adsorbentes utilizados no justifican las capacidades de adsorción de los ácidos acético y benzoico empleados en el estudio.
5. La adsorción del ácido acético es mayor que el ácido benzoico dado su menor área superficial.

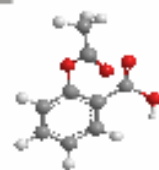
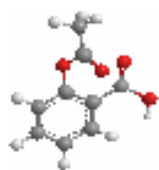


RECOMENDACIONES

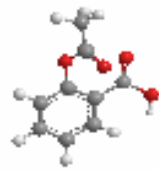
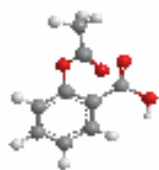


Recomendaciones:

1. Caracterizar a través de la difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico, análisis infrarrojo cualitativo y superficie específica los materiales empleados.
2. Es necesaria la interacción de otros parámetros como superficie específica, constante dieléctrica, propiedades de diamagnetismo, paramagnetismo y permeabilidad eléctrica para establecer una posible correlación con la adsorción de los ácidos orgánicos utilizados.



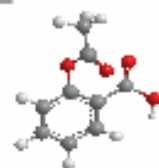
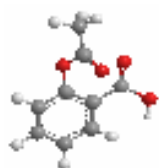
BIBLIOGRAFIA



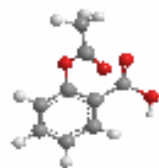
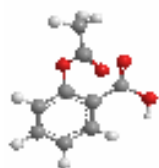
Bibliografía.

1. Laszlo, P., Mundo Científico 1990(120): p. 552.
2. Souza, P., *Tecnología de argilas*. 1975, Sao Paulo Ed. Univ. Sao Paulo.
3. Calvet, R. and R. Prost, Clays Clay Min., 1971(19): p. 175.
4. Bailey, S.W., "*Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*". Monograph 5 of the Mineralogical Society ed, ed. G.B. Ed. G. W. Bindley. 1980, London.
5. Mott, C.J., Catal. Today, 1988(2): p. 199.
6. Galán, E. and A. Frerero, Clays Clay Min 1982(30): p. 191.
7. Grim, R.E. and N. Guven, "*Recursos Minerales de España*", ed. M.F. Ed. G. Guinea, CSIC. 1992, España.
8. Doval, M., et al. , *Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones*. 1991: Ed. Centro de Estudios Ramón Areces, S. A.
9. Cronsted, A.F., Akad.Handl.Stockholm, 1756(17): p. 120.
10. de St.Claire-Deville, H., Comp. Rend., 1862(54): p. 324.
11. Barrer, R.M., J. Soc. Chem. Ind., 1945(64): p. 130.
12. Breck, D.W., et al. , J.Am.Chem. Soc., 1956(78): p. 6953.
13. Elliot, K.M. and S.C. Eastwood, Oil Gas J., 1962(60): p. 142.
14. Franco Garrido, M.J. 1992, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
15. Massina, C.A., B.M. Lok, and E.M. Flanigen, in *U.S. Patent*, 4544, Editor. 1985. p. 143.
16. Dyre, A., "*An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*". 1988: Wiley Chichester.
17. Liu, H., et al., Micropor. Mesopor. Mat., 2003(6): p. 117.
18. Yanagisawa, T., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990(63): p. 988-995.
19. Yanagisawa, T., et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1990(63): p. 1535.
20. Breck, D.W., et al., J.Am.Chem. Soc., 1956(78): p. 5963.
21. Kresge, C.T., et al., Nature, 1992(359): p. 710.
22. Meier, W.M. and D.H. Olson, "*Atlas of Zeolite Structure Types*", Butterworths, London: (1ª Ed. 1978, 2ª Ed. 1987).

23. Turnes, G. and C. Otero, An. Quím., 2000(96): p. 13.
24. Meier, W.M., *"Molecular Sieves. Proceedings of the 1st Internacional Conference on Zeolitas"*, ed. S.C. Ed. R.M.Barrer. 1968, London. 10-15.
25. Breck, D.W., *"Zeolites Molecular Sieves"*. 1974: John Wiley, Sons. Inc.
26. Barrer, R.M., *"Hydrothermal chemistry of zeolites"*. 1982, New York: Ac. Press, New York.
27. Knight, W.C., Eng. Minig. J., 1898(66): p. 491.
28. Gurwitsch, L., Z. Chem. Ind. Kolloide, 1912(11): p. 17-22.
29. Ryland, L.B., M.W. Tamele, and J.N. Wilson, *"Catalysis"*. Vol. 1. 1960: Ed. P. H. Emmet, Reinhold, New York 7-9.
30. Vaughan, D.E.W., M.E. Leonowicz, and K.G. Strohmaier, *"Characterization and catalyst development"*, in *"Characterization of the new zeolite ECR-1"*. M.J.G. Ed. S. A. Bradley, R. J.Bertolacini, Editor. 1989: Washington,
31. Barrer, R.M. and D.N. MacLeod, Trans. Faraday Soc., 1955(51): p. 1290.
32. Caillère, S. and S. Hénin, Min. Mag., 1949(28): p. 612-616.
33. Turner, R.C. and J.E. Brydon, 1965. Soil Sci., (100): p. 176.
34. Celcio, L., *"Introducción a los procesos de adsorción. Teoría y aplicaciones."* 1997, UFRN Natal. Brasil
35. Young, D.M. and A.D. Crowell, *"Physical Adsorption of gases"*. 1962, Butterworth, London.
35. Young, D.M. and A.D. Crowell, *"Physical Adsorption of gases"*. 1962, Butterworth, London.
36. *Descontaminación ambiental mediante adsorventes.*, ed. E.F.R. Reinoso. 2005, Alicante España.: Red temática V. F.. Red iberoamericana de adsorbentes para la descontaminación ambiental.
37. Ross, S. and J.P. Oliver, *"On Physical adsorption."* 1964, New York: Wiley Intercience.
38. Rupp, M.T.C., in *Tesis de doctorado*. 1996, COPPE/UFRJ: Rio de Janeiro Brasil.
39. Zacar, M. and A.S. Engil, *Bioresorurce Technology*. 2005. 96: p. 791-795.



ANEXOS

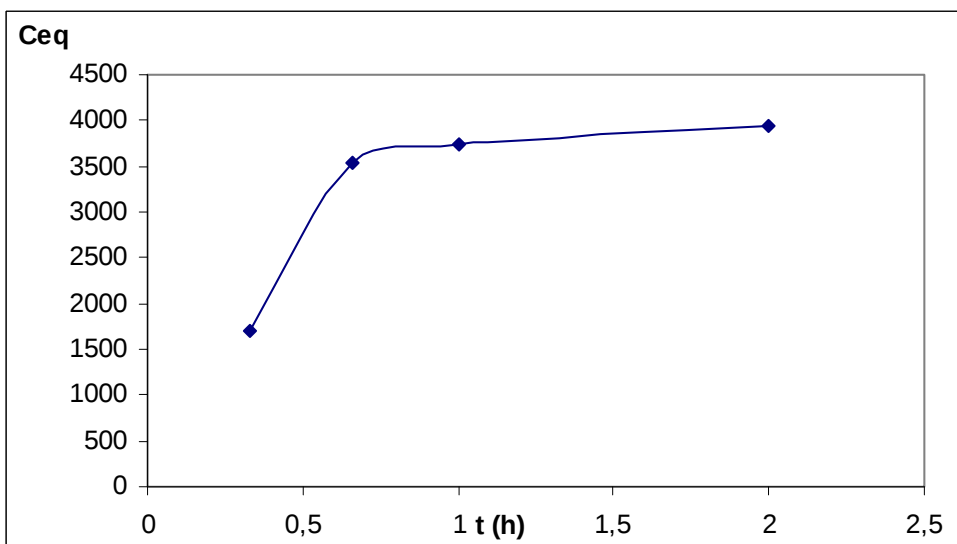


Anexo I

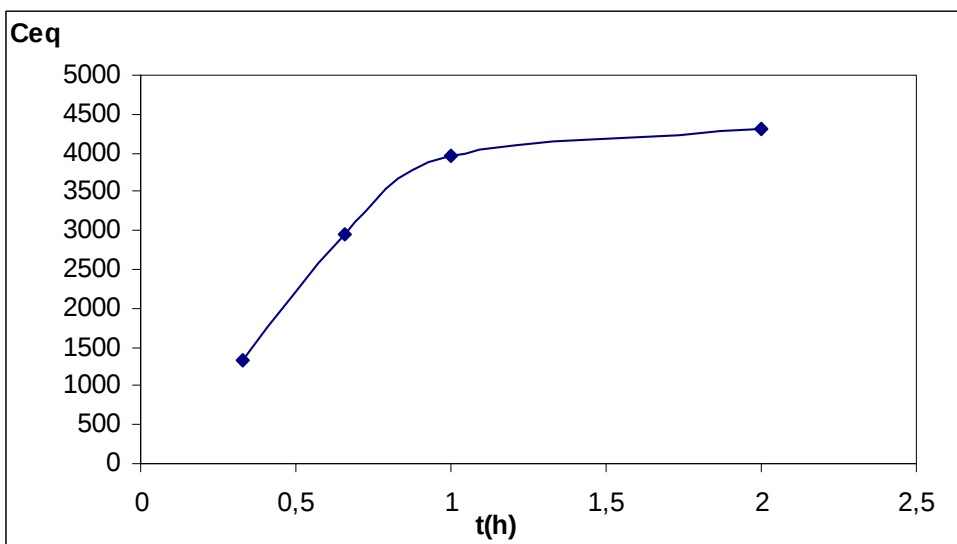
Gráficas del estudio cinético realizado para el ácido acético a las temperaturas 25° C y 50° C.



Gráfica para la temperatura de 25° C

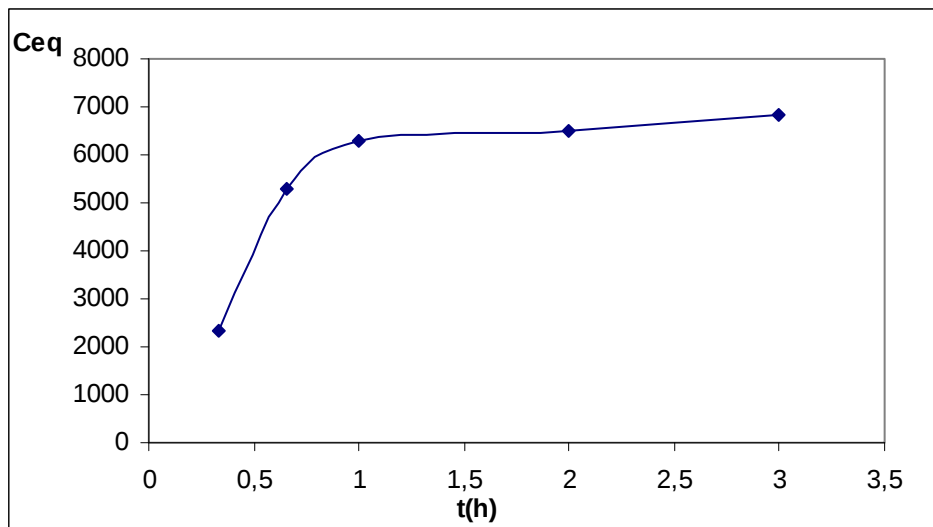


Gráfica para la temperatura de 50° C.

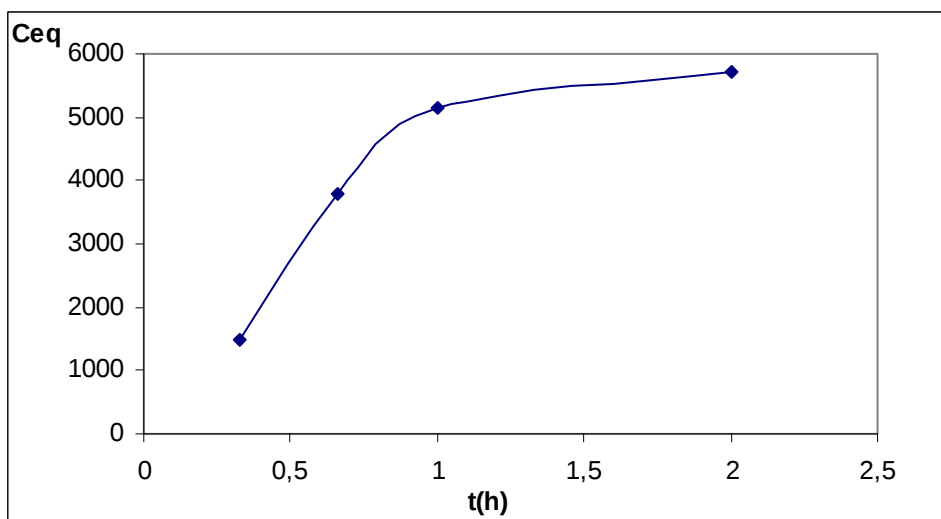


SiO₂.H₂O

Gráfica para la temperatura de 25° C

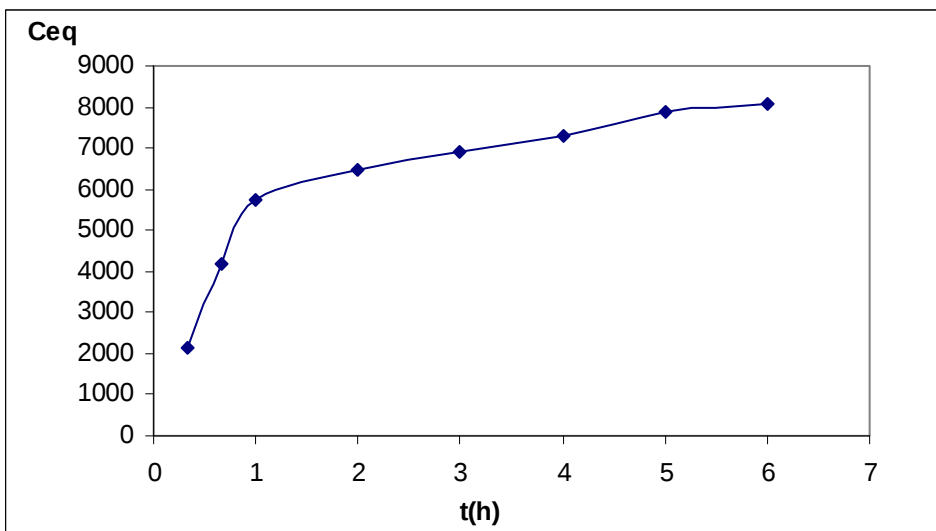


Gráfica para la temperatura de 50° C.

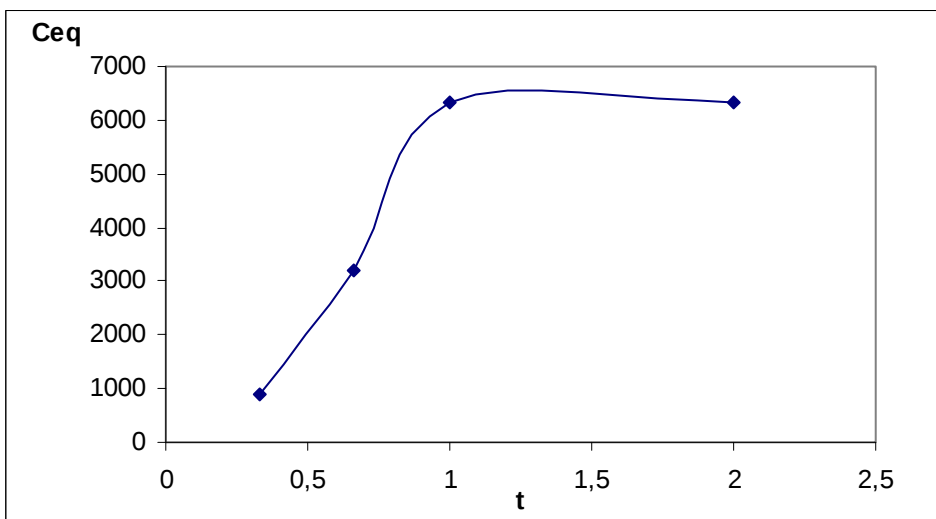


Zeolita

Gráfica para la temperatura de 25° C

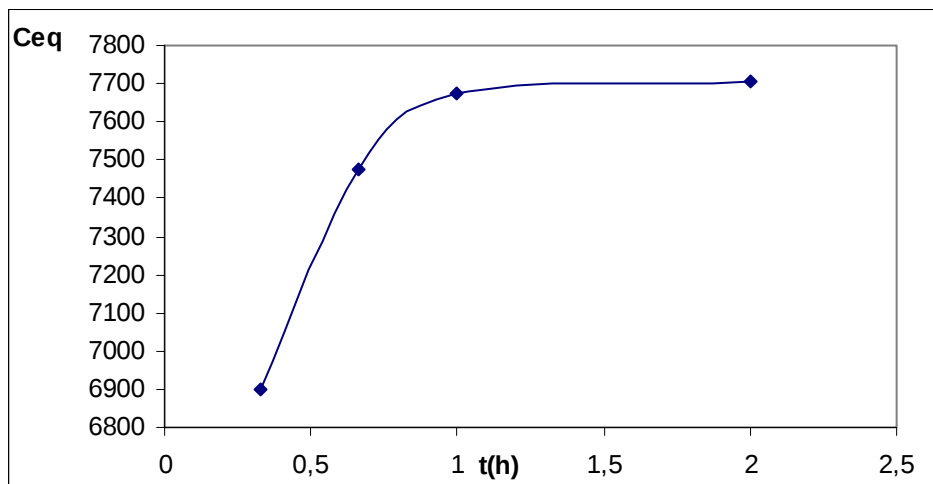


Gráfica para la temperatura de 50° C.

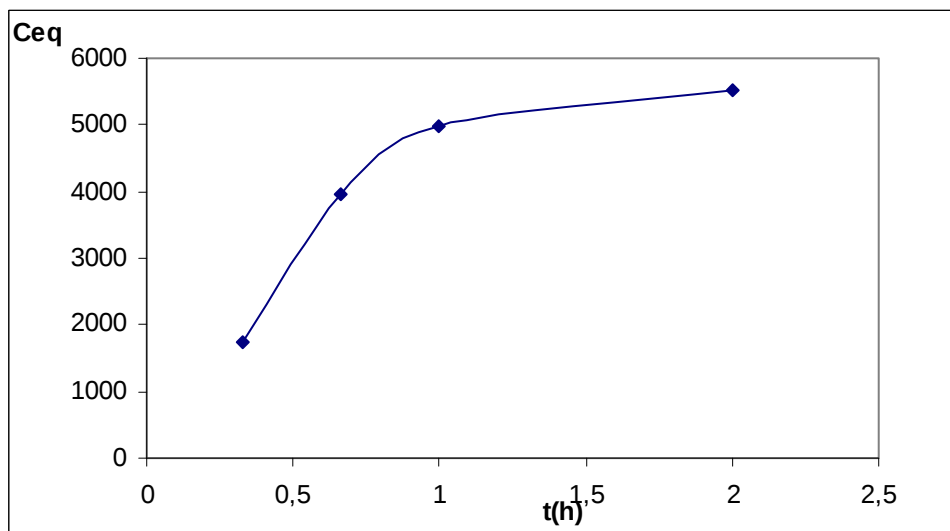


$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Gráfica para la temperatura de 25° C

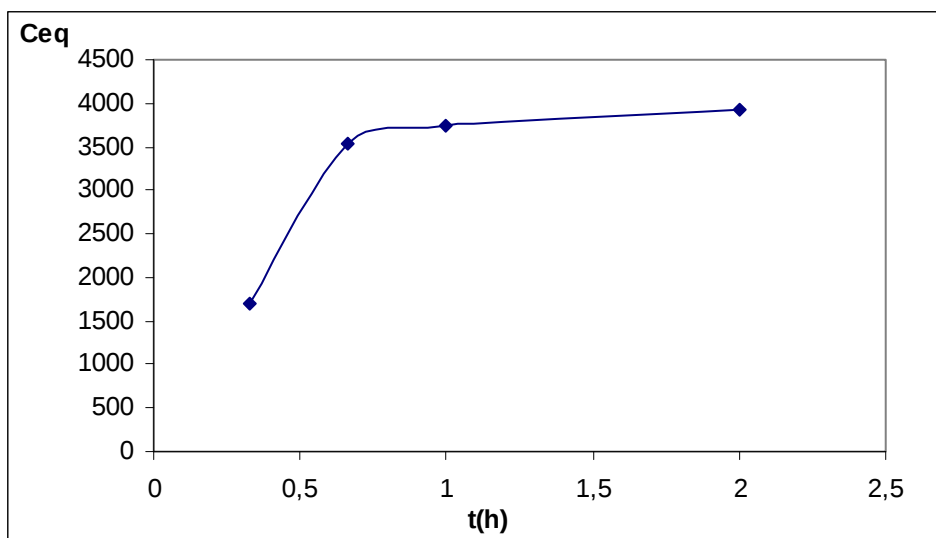


Gráfica para la temperatura de 50° C.

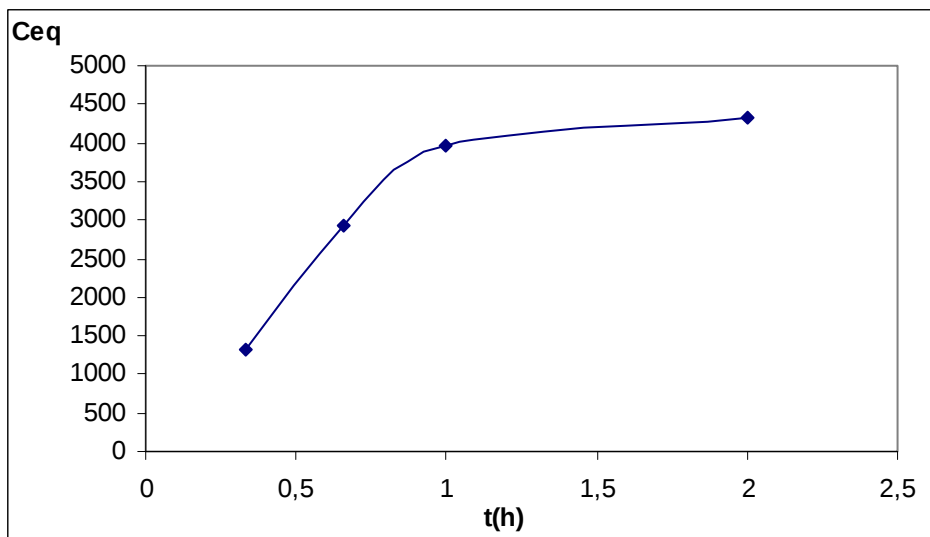


Arcilla

Gráfica para la temperatura de 25° C

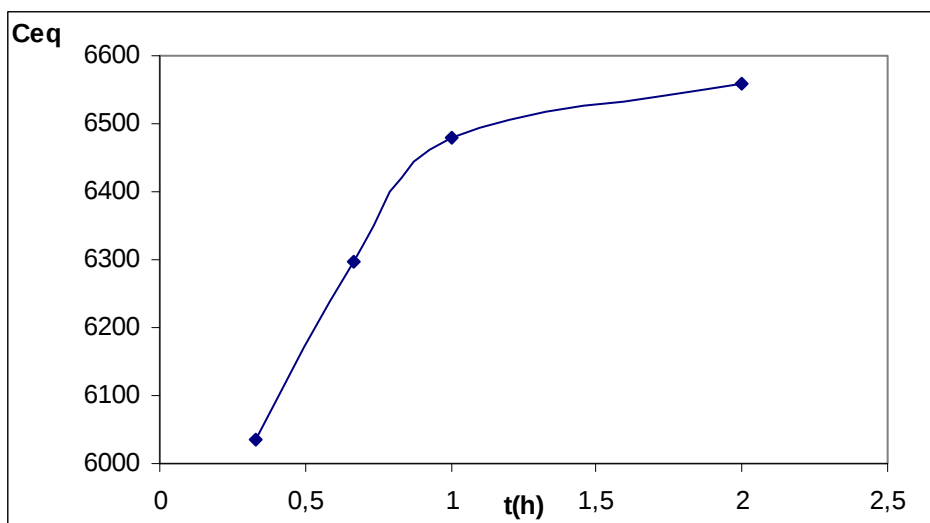


Gráfica para la temperatura de 50° C.

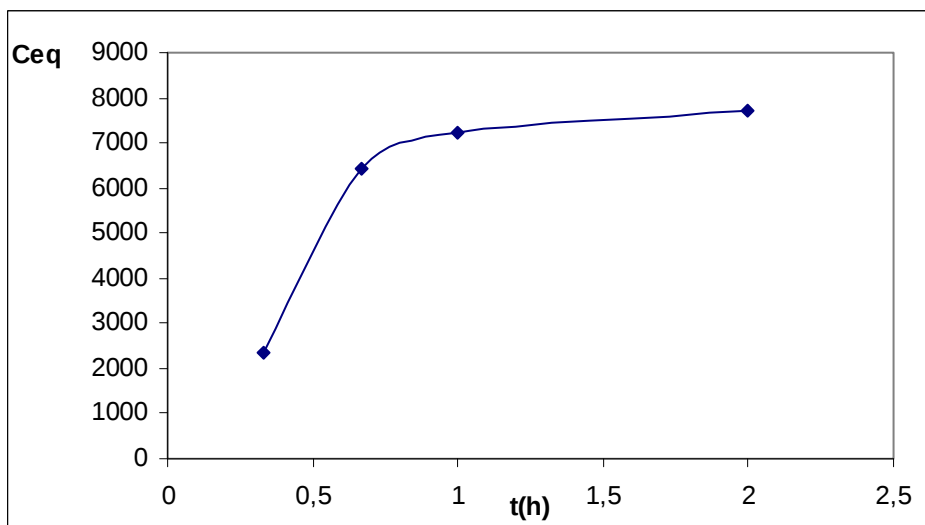


Zeolita FAU

Gráfica para la temperatura de 25° C



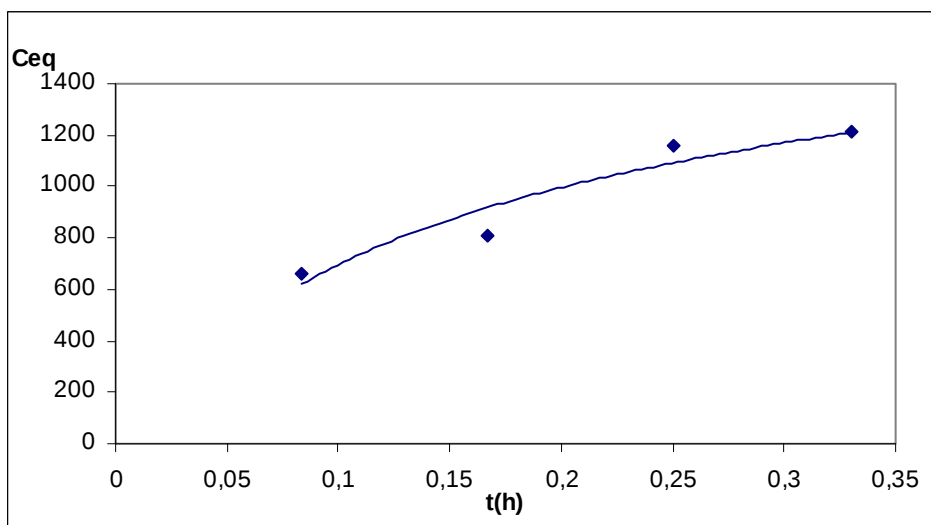
Gráfica para la temperatura de 50° C.



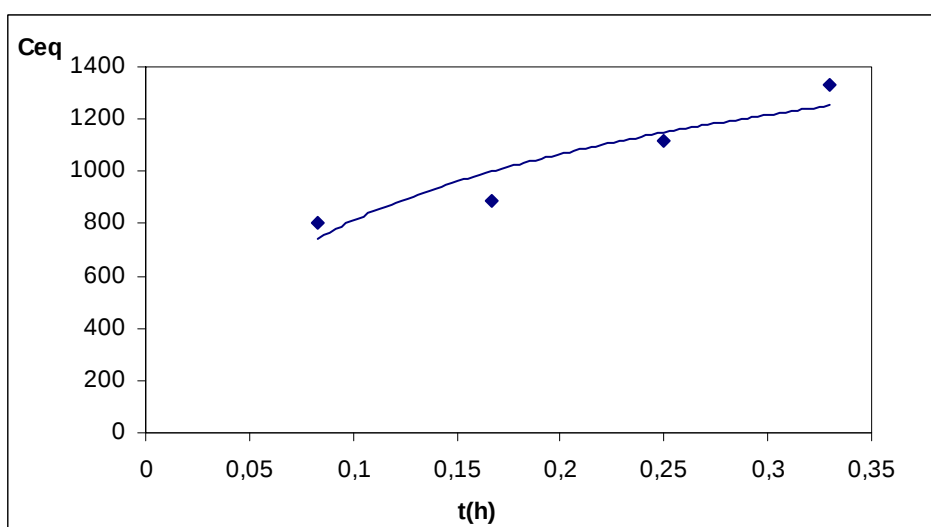
Gráficas del estudio cinético realizado para el ácido benzoico a las temperaturas 25° C y 50° C.

CaO (SiO₂)₂ ·H₂O

Gráfica para la temperatura de 25° C

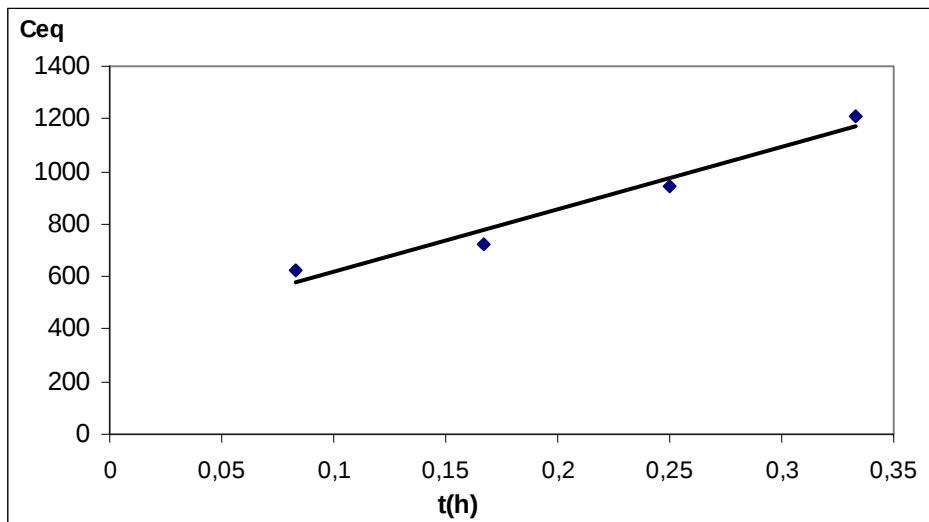


Gráfica para la temperatura de 50° C.

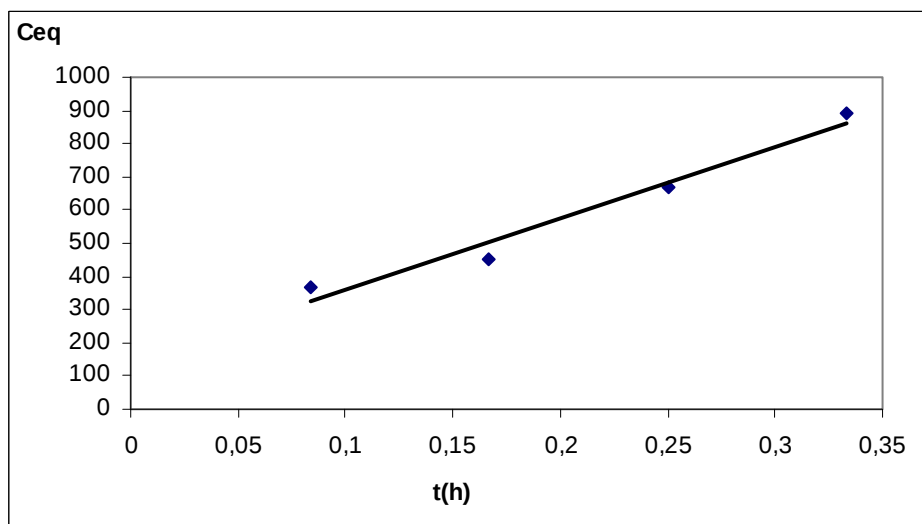


$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Gráfica para la temperatura de 25° C

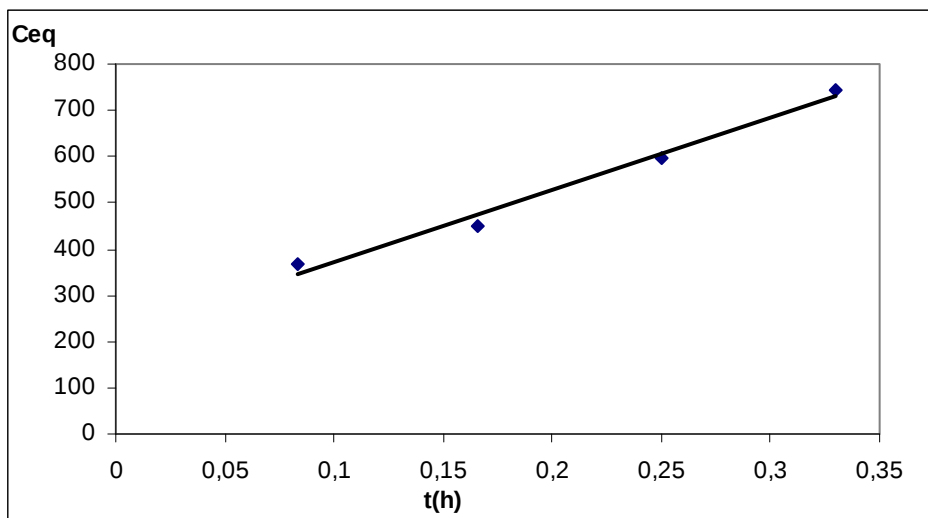


Gráfica para la temperatura de 50° C.

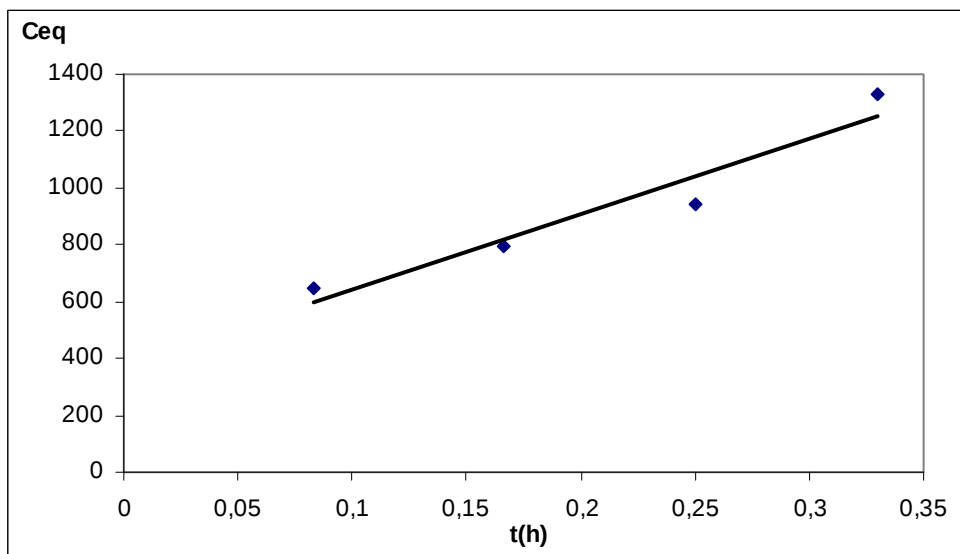


SiO₂.H₂O

Gráfica para la temperatura de 25° C

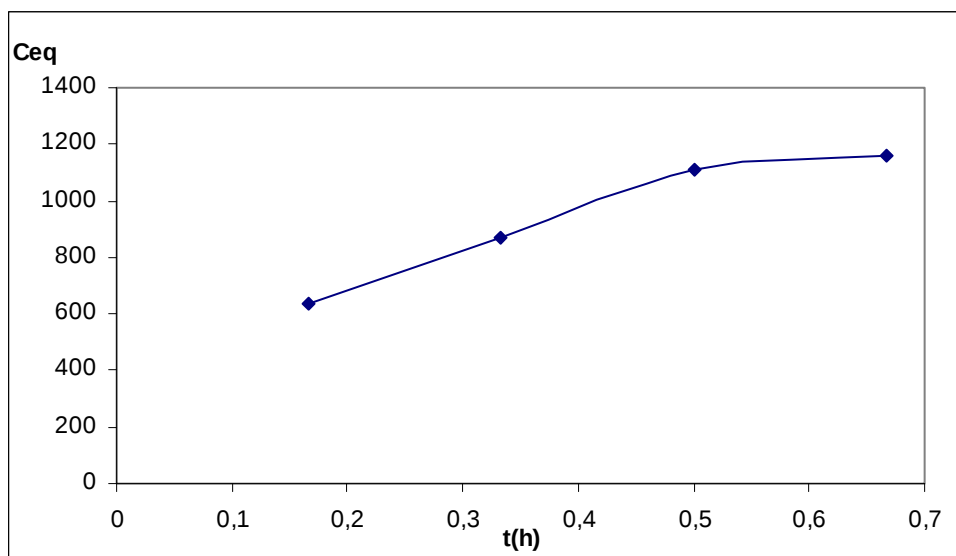


Gráfica para la temperatura de 50° C.

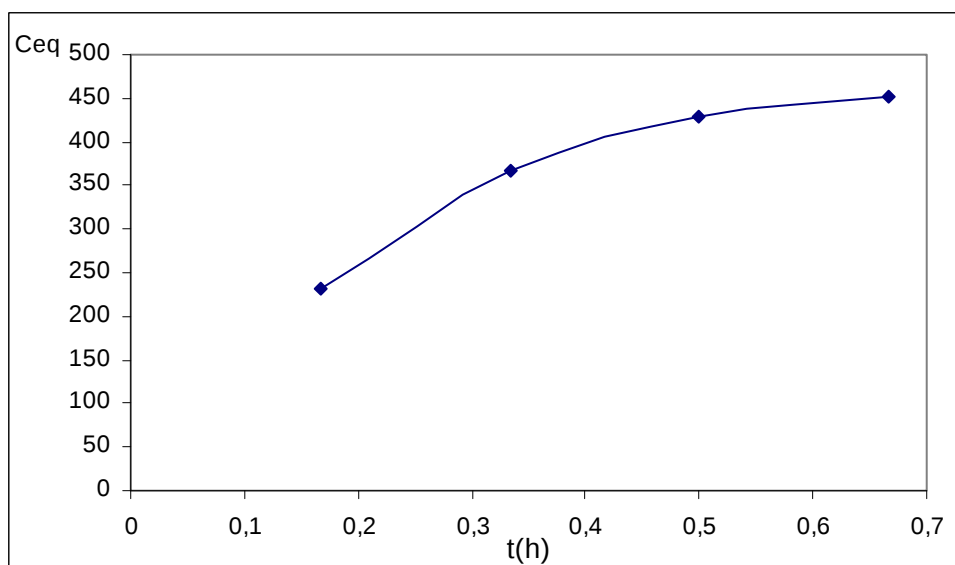


Arcilla

Gráfica para la temperatura de 25° C

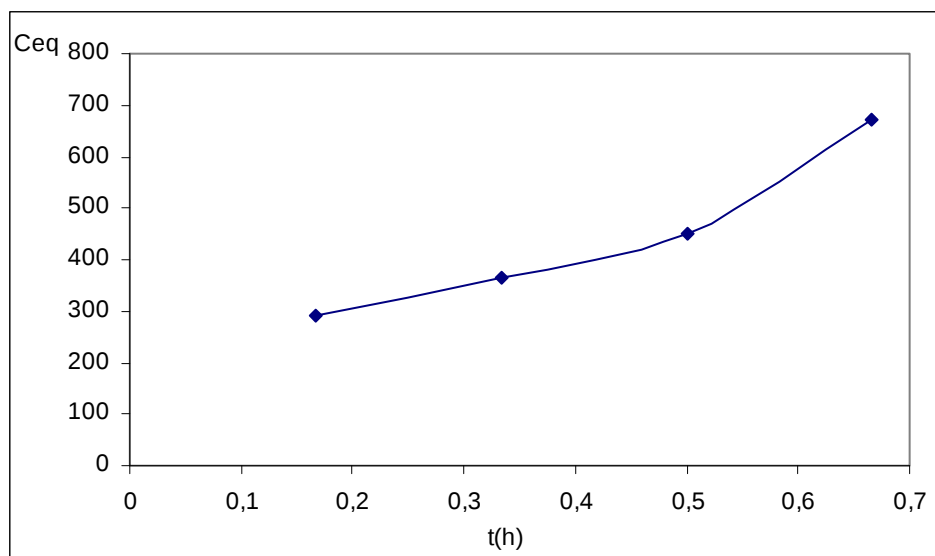


Gráfica para la temperatura de 50° C.

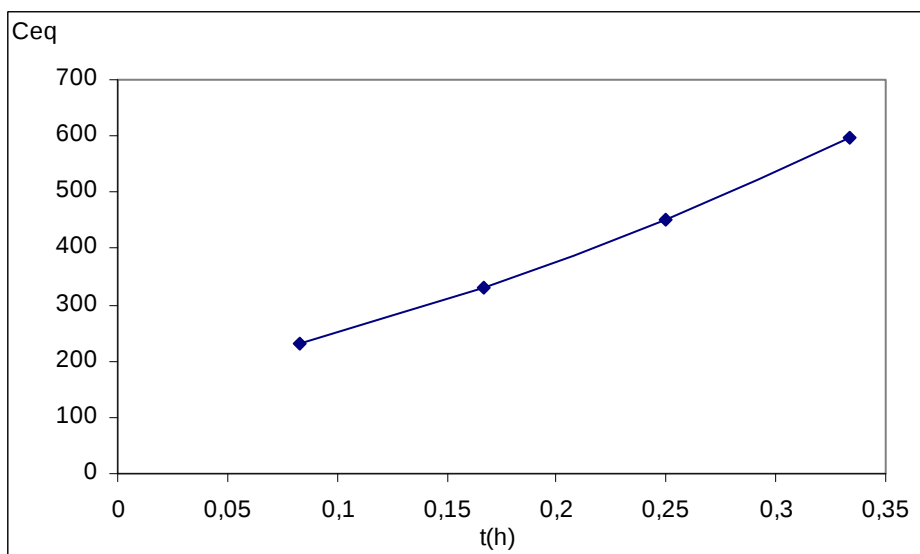


Zeolita

Gráfica para la temperatura de 25° C

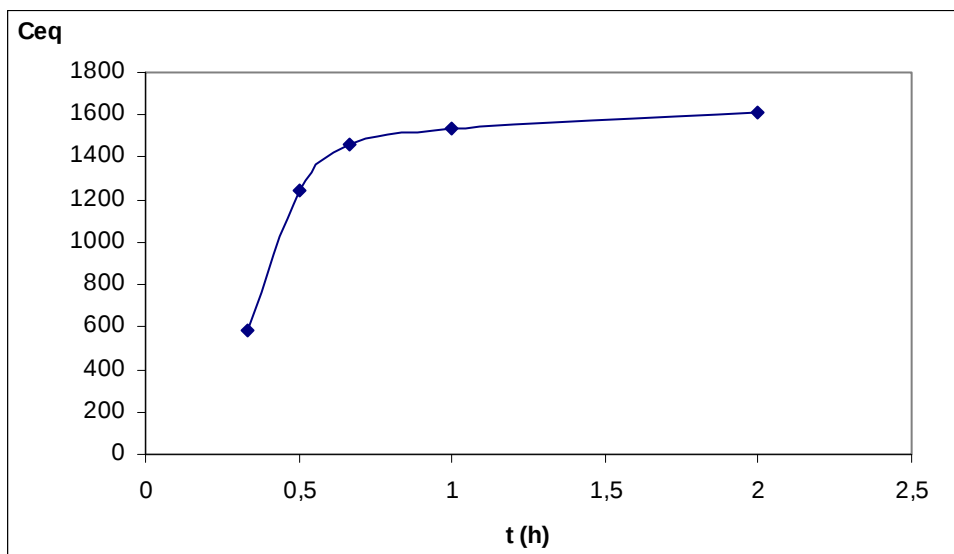


Gráfica para la temperatura de 50° C.

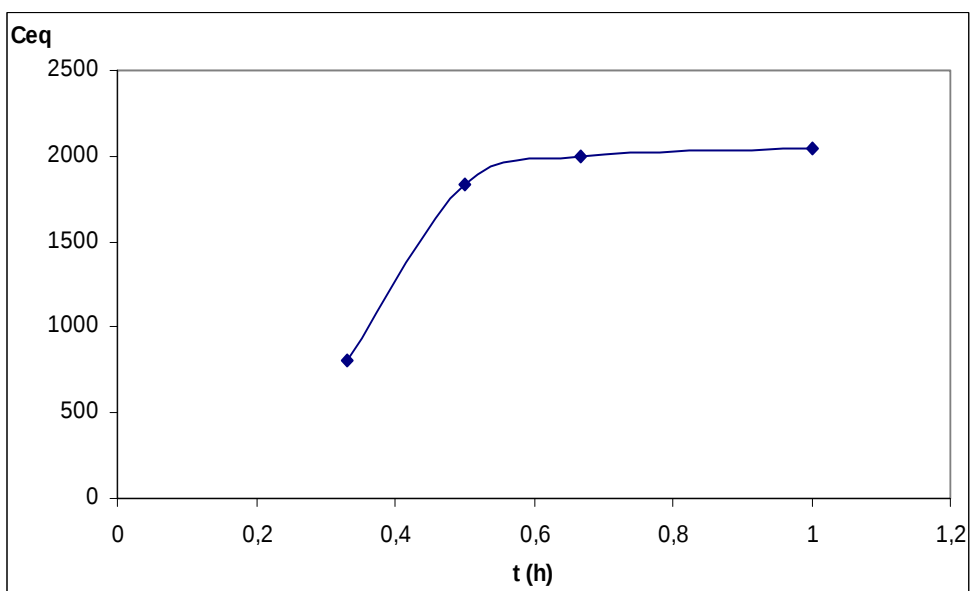


Zeolita FAU

Gráfica para la temperatura de 25° C



Gráfica para la temperatura de 50° C.

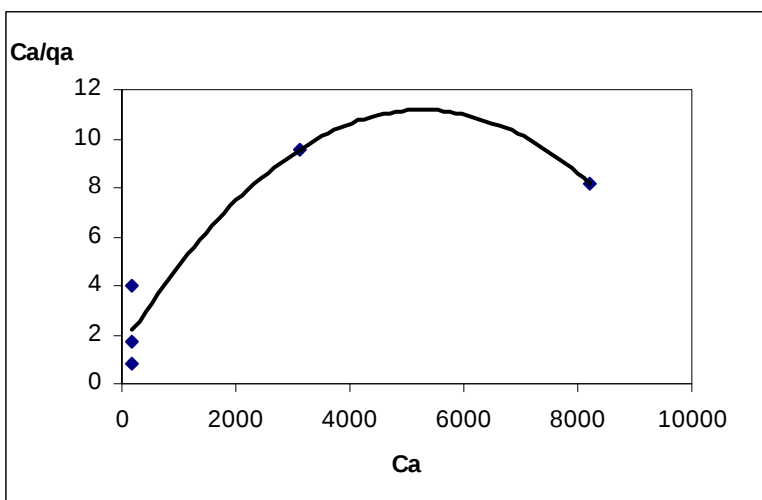


Anexo II:

Gráficos del estudio termodinámico realizado para el ácido acético a las temperaturas de 25° C y 50° C:

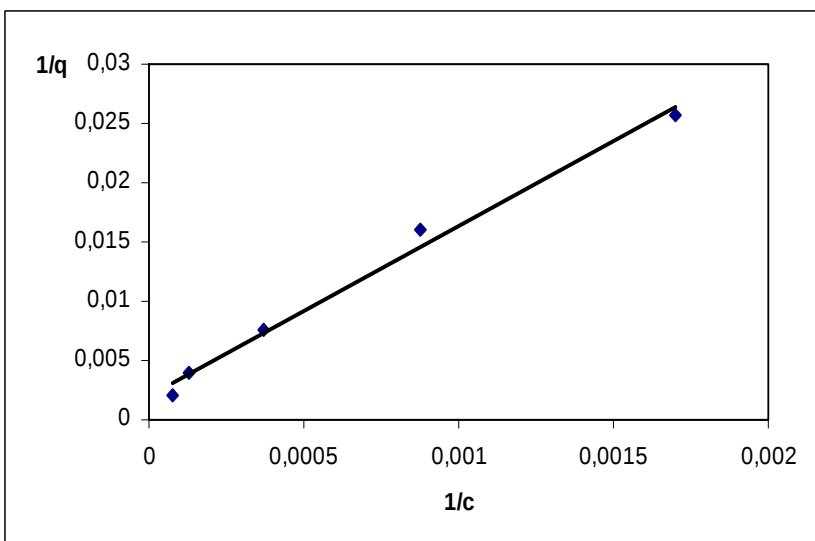
CaO (SiO₂)₂ .H₂O

Modelo de Freundlich para 25° C



$$R^2 = 0.9078$$

Modelo de Toth para la temperatura de 50° C

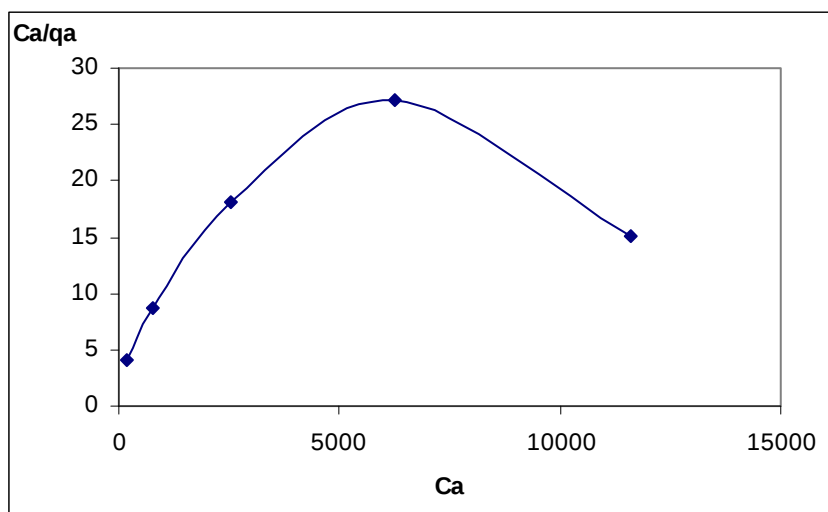


$$R^2 = 0.9906$$

$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

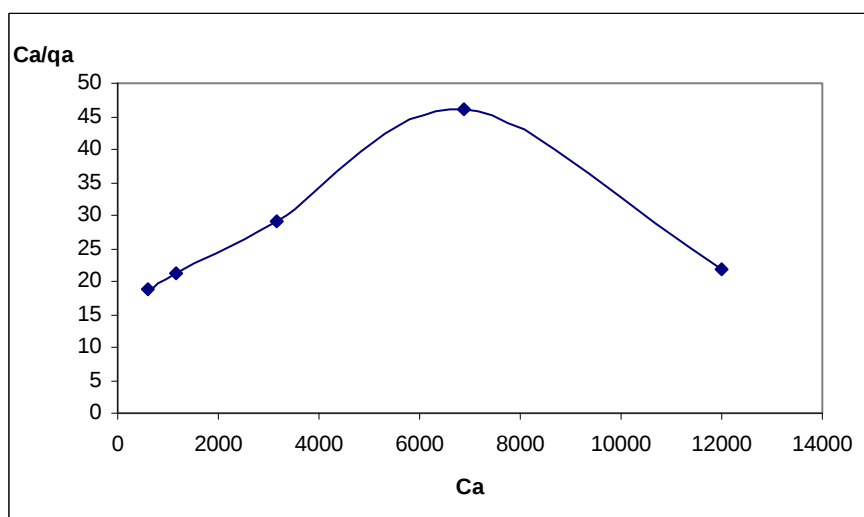
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2 = 0.9994$$

Para la temperatura de 50° C

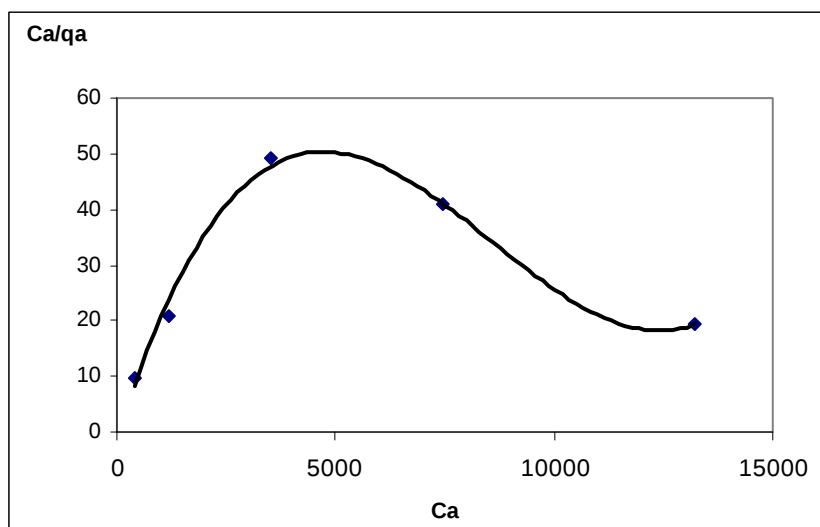


$$R^2 = 0.9987$$

SiO₂.H₂O

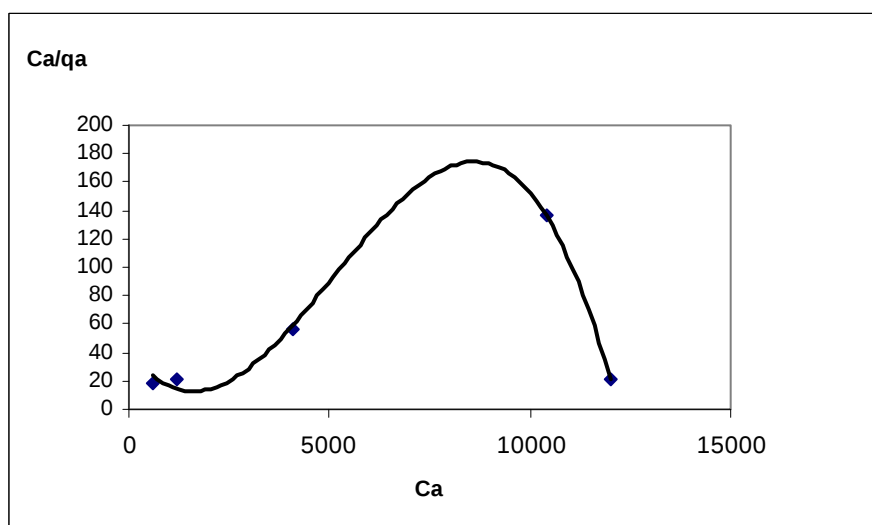
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2 = 0.9895$$

Para la temperatura de 50° C

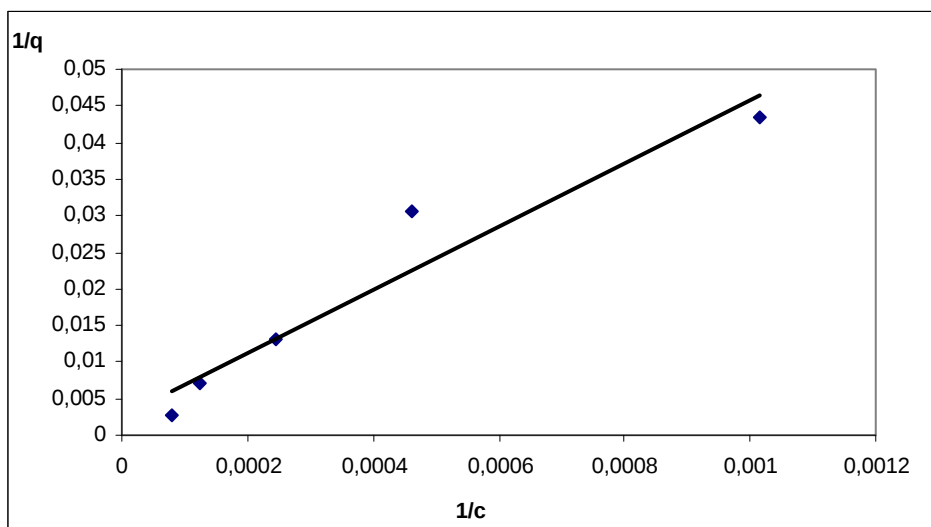


$$R^2 = 0.9919$$

Arcilla:

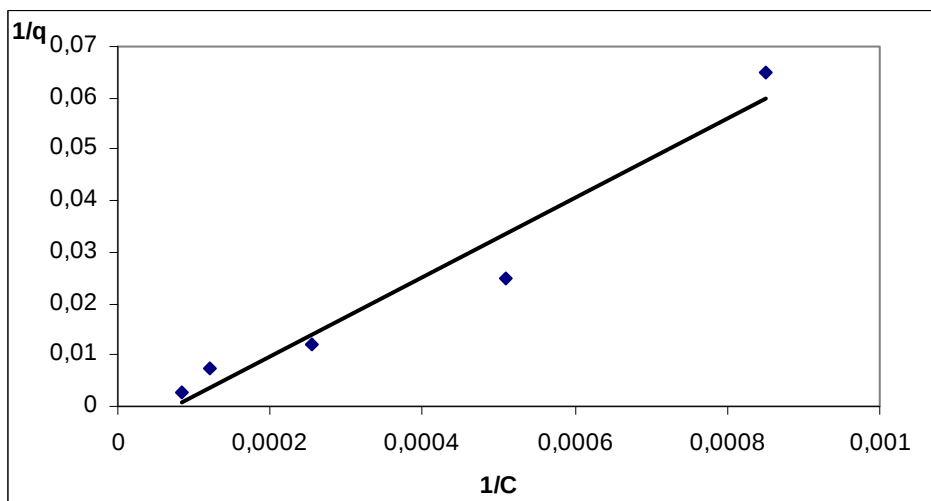
Modelo de Toth para ambas temperaturas

Para la temperatura de 25° C



$$R^2 = 0.9762$$

Para la temperatura de 50° C

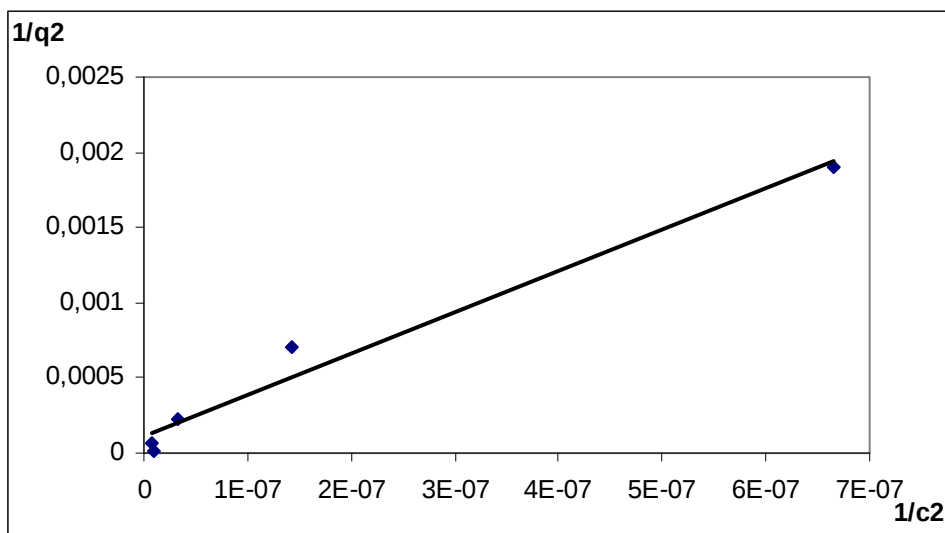


$$R^2 = 0.9329$$

Zeolita :

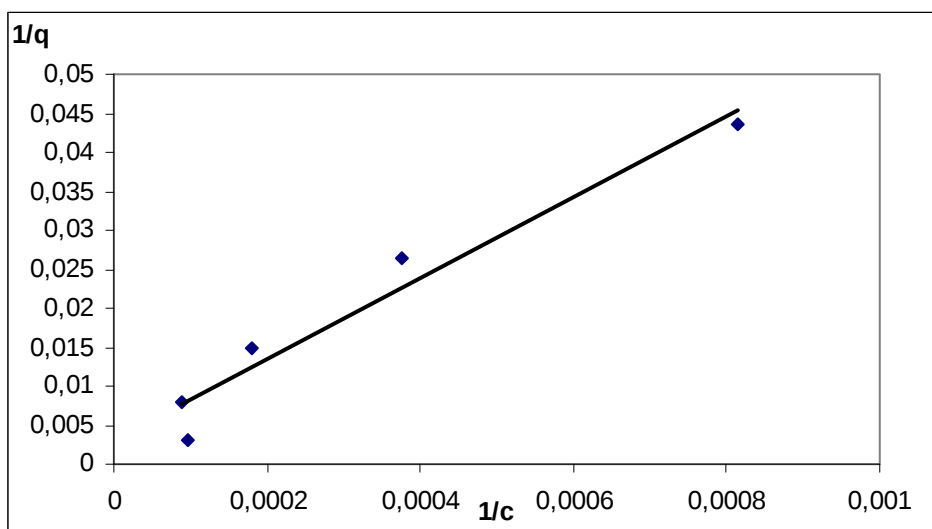
Modelo de Toth para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2=0.9742$$

Para la temperatura de 50° C

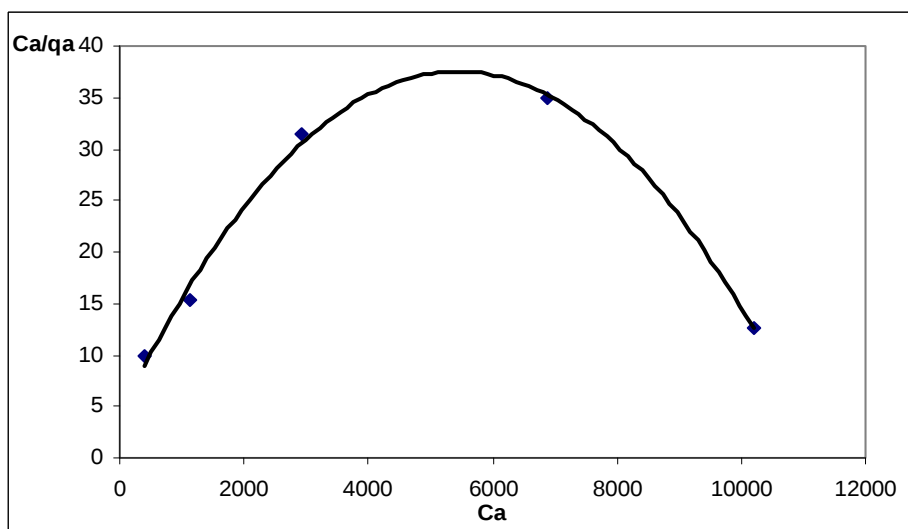


$$R^2=0.9529$$

Zeolita FAU:

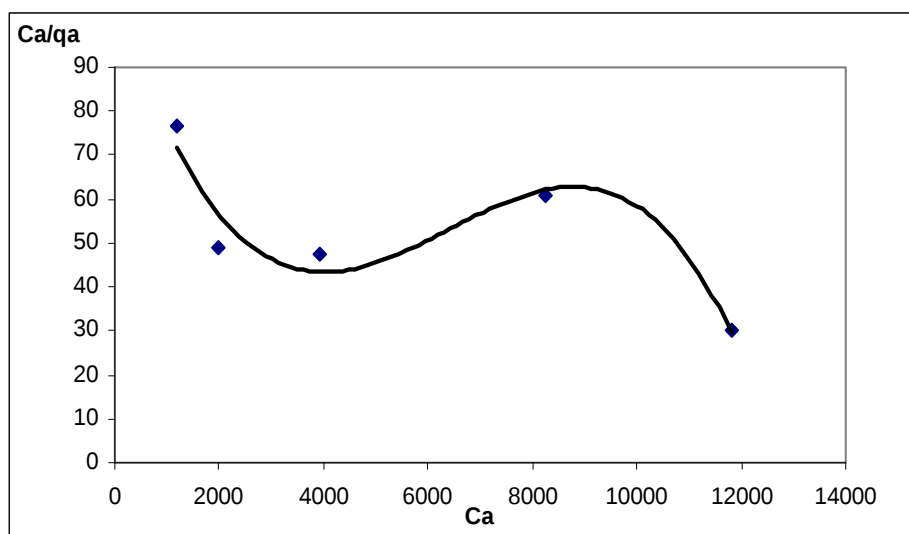
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2=0,9716$$

Para la temperatura de 50° C

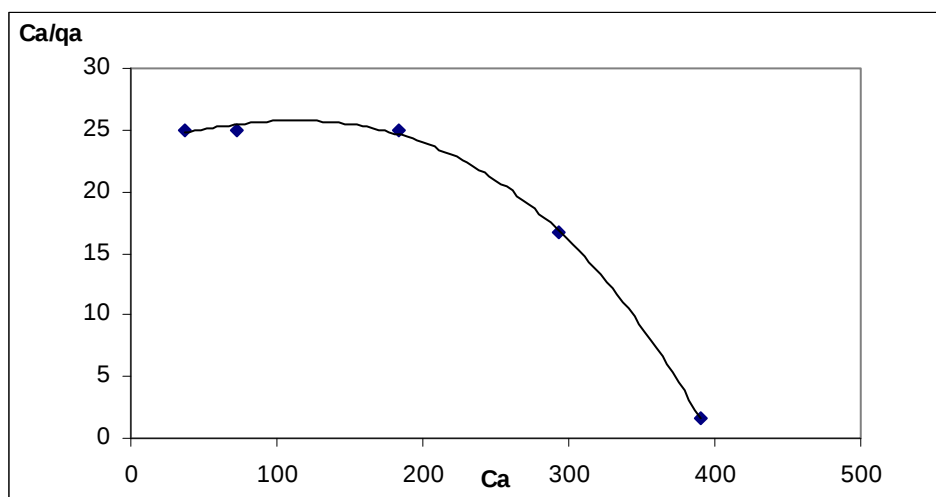


$$R^2=0,968$$

Gráficos del estudio termodinámico realizado para el ácido benzoico a las temperaturas de 25° C y 50° C:

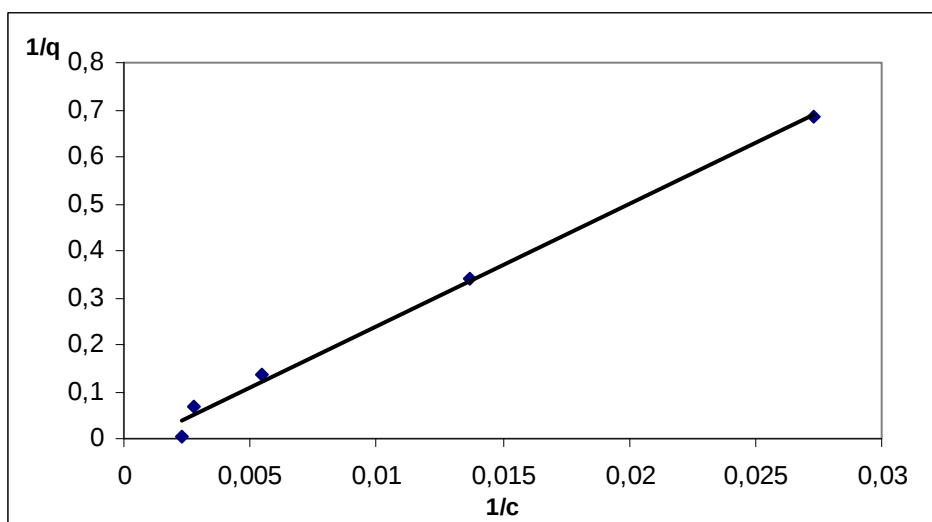
CaO (SiO₂)₂ .H₂O

Modelo de Freundlich para 25° C



$R^2 = 0,9989$

Modelo de Toth para la temperatura de 50° C

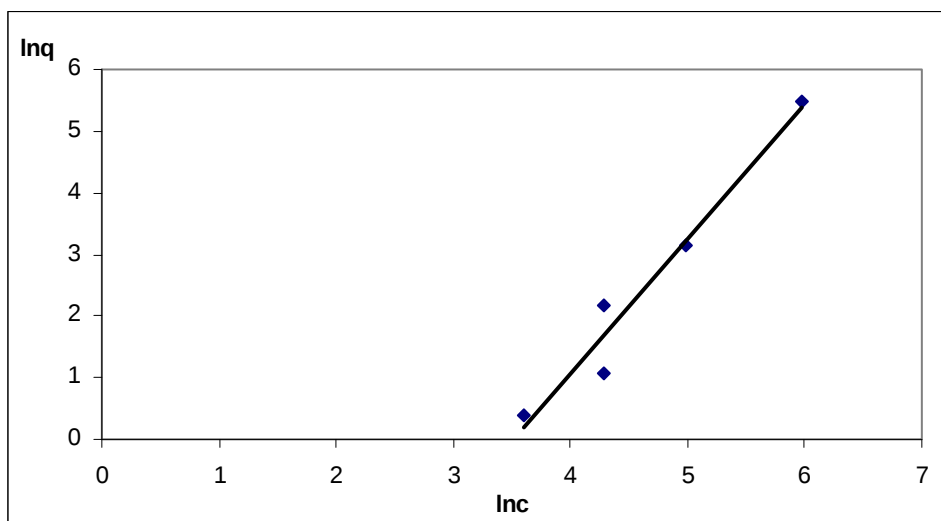


$R^2 = 0,9939$

$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

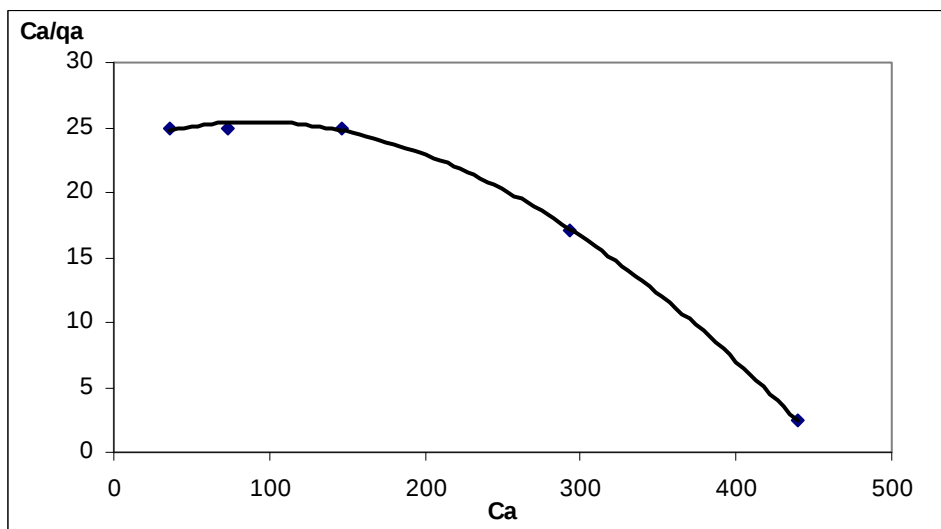
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2=0,9576$$

Para la temperatura de 50° C

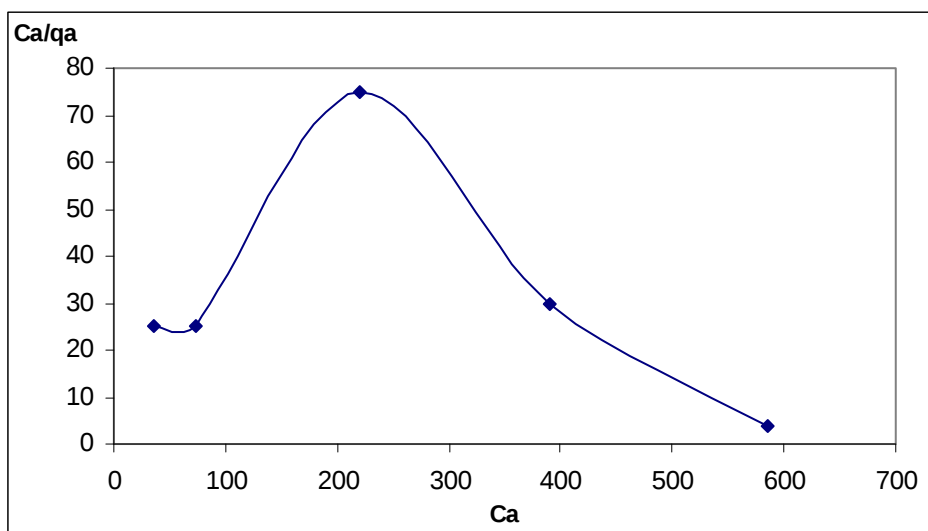


$$R^2=0,9994$$

SiO₂.H₂O

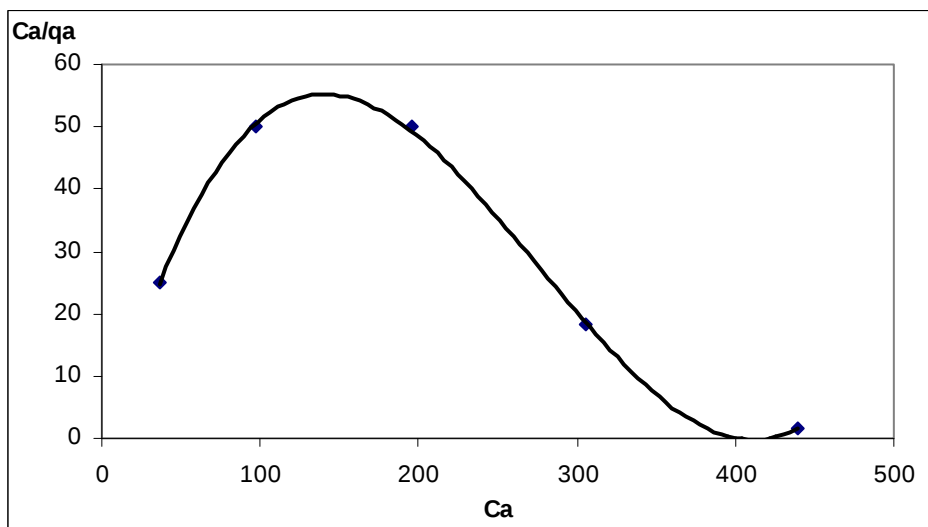
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2=0,8814$$

Para la temperatura de 50° C

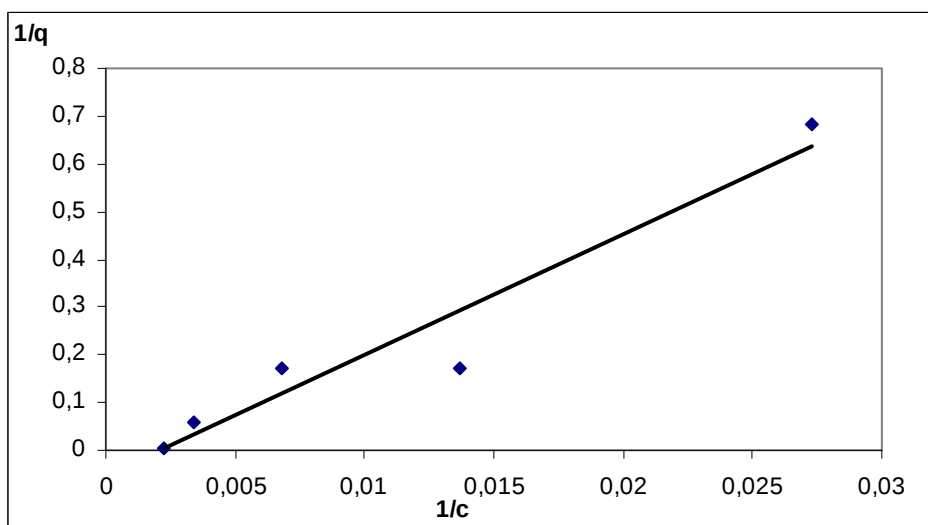


$$R^2=0,9994$$

Arcilla

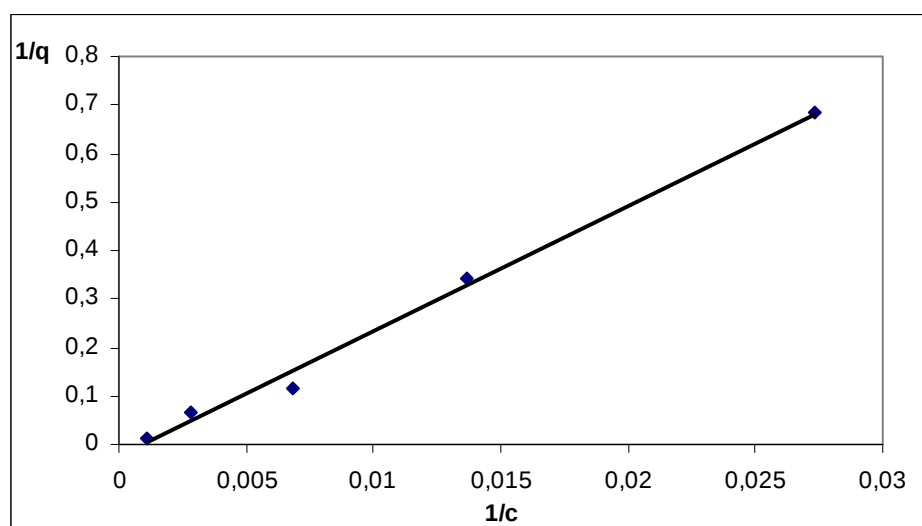
Modelo de Toth para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2=0,9312$$

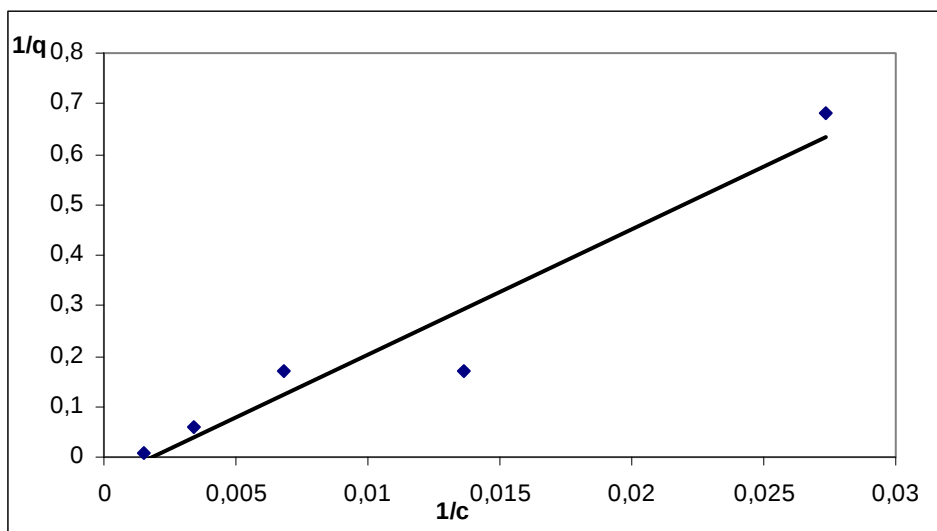
Para la temperatura de 50° C



$$R^2=0,9935$$

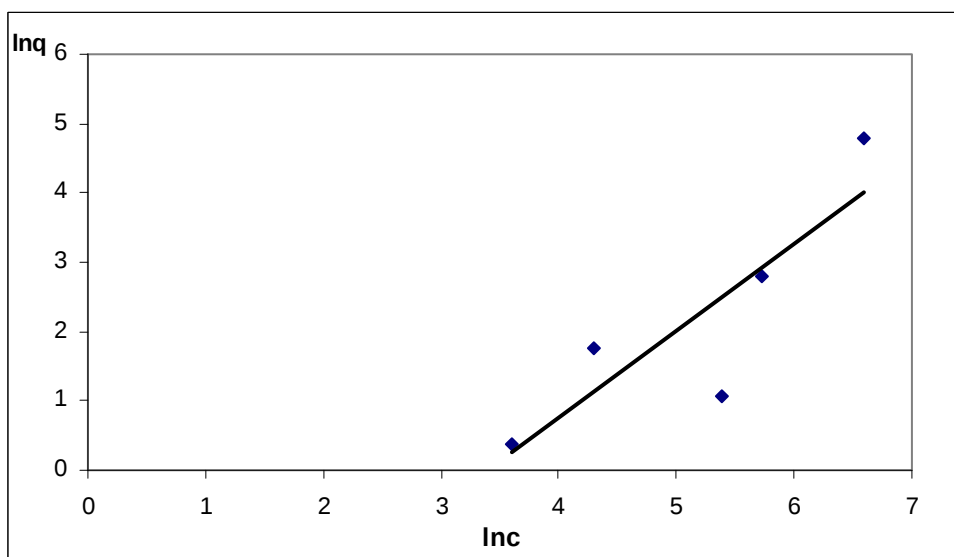
Zeolita

Modelo de Toth para 25° C



$$R^2=0,9298$$

Modelo de Freundlich para la temperatura de 50° C

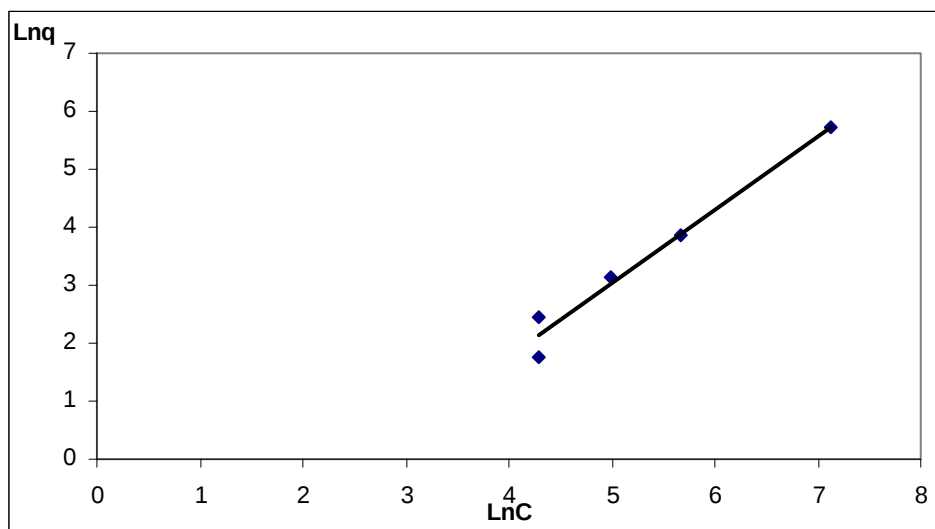


$$R^2=0,7395$$

Zeolita FAU

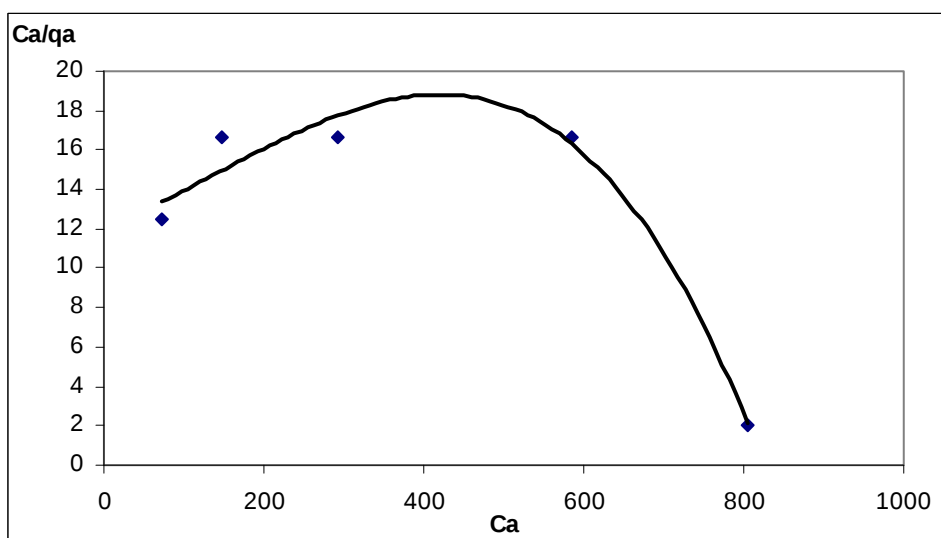
Modelo de Freundlich para ambas temperaturas:

Para la temperatura de 25° C



$$R^2 = 0,9716$$

Para la temperatura de 50° C



$$R^2 = 0,968$$

Anexo III

Demostraciones matemáticas de los modelos teóricos utilizados.

Modelo de Langmuir:

Partimos de:

$$q = \frac{q_{máx} * k * Ci}{(1 + k * Ci)}$$

Despejando el valor de q .

$$\frac{Ci}{q} = \frac{(1 + k * Ci)}{k * q_{máx}}$$

Reordenando:

$$\frac{Ci}{q} = \frac{1}{k * q_{máx}} + \frac{Ci}{q_{máx}} \quad \text{Por tanto la expresión queda expresada de la forma}$$

$$y = \mathbf{mx+n}, \text{ siendo: } y = \frac{Ci}{q} \text{ y } x = Ci$$

Si llevamos esto a un grafico, obtenemos una línea recta

$$\text{Cuya pendiente es } \frac{1}{q_{máx}} \text{ y intercepto } \frac{1}{k * q_{máx}}.$$

La expresión $\frac{Ci}{q} = \frac{1}{k * q_{máx}} + \frac{Ci}{q_{máx}}$ obedece a la isoterma de adsorción de Langmuir.

Modelo de BET:

Partimos de la expresión:

$$\frac{Ci}{q(C_0 - Ci)} = \frac{1}{q_m * k} + \frac{(k-1)Ci}{q_m * k * C_0}$$

Despejando:

$$\frac{C_i}{q} = \frac{1 * (C_o - C_i)}{q_m * k} + \frac{(k-1)C_i * (C_o - C_i)}{q_m * k * C_o}$$

Reordenando:

$$\frac{C_i}{q} = \frac{C_o}{q_m * k} - \frac{C_i}{q_m * k} + \frac{(k-1) * C_i * C_o}{q_m * k * C_o} - \frac{(k-1) * C_i^2}{q_m * k * C_o}$$

Simplificando y agrupando:

$$\frac{C_i}{q} = \frac{C_o}{q_m * k} + \frac{C_i * (k-2)}{q_m * k} - \frac{(k-1) * C_i^2}{q_m * k * C_o} \quad \text{Por tanto queda expresada en forma cuadrática.}$$

➤ **Modelo de Freundlich:**

Partiendo de:

$$q = K(C)^{1/n}$$

Divido por C_i ambos miembros

$$\frac{q}{C_i} = \frac{k * C_i^{1/n}}{C_i}$$

Invirtiéndolo:

$$\frac{C_i}{q} = \frac{C_i}{k * C_i^{1/n}}$$

Finalmente:

$$\frac{C_i}{q} = \frac{(C_i^{(n-1)/n})}{k} \quad \text{Que es una ecuación polinomial de grado mayor que 2 (por su desarrollo en serie de Taylor).}$$

Cálculos estadísticos realizados para la determinación del modelo cinético para el ácido acético.

CaO (SiO₂)₂ .H₂O a 25 °C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000802127	0.0		
Cinv	-0.000560991	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2	0.0		
Residual	0.0	3	0.0		
Total	0.0	5			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = 0.0000802127*qinv - 0.000560991*Cinv

CaO (SiO₂)₂ .H₂O a 50° C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	4.93022E-7	0.0		
Cinv	0.000146926	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2	0.0		
Residual	0.0	3	0.0		
Total	0.0	5			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = 4.93022E-7*qinv + 0.000146926*Cinv

SiO₂.H₂O a 25° C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable:

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.00000148738	0.0		
Cinv	-0.0000103414	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0	
Residual	0.0	2		0.0	
Total	0.0	4			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = 0.00000148738*qinv - 0.0000103414*Cinv

SiO₂.H₂O a 50 °C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	9.3947E-8	0.0		
qinv	-0.00000316168	0.0		
Cinv	-0.000908988	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0	
Residual	0.0	1		0.0	
Total (Corr.)	0.0	3			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = 9.3947E-8 - 0.00000316168*qinv - 0.000908988*Cinv

Zeolita a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000115584	0.0		
Cinv	-0.0000655396	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2	0.0		
Residual	0.0	6	0.0		
Total	0.0	8			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000115584 \cdot q_{inv} - 0.0000655396 \cdot C_{inv}$$

Zeolita a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
Cinv	0.0118065	0.0		
qinv	0.0000325401	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	4.90132E-12	2	2.45066E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	4.90132E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0118065 \cdot C_{inv} + 0.0000325401 \cdot q_{inv}$$

Al₂ (SiO₃).H₂O a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000326784	0.0		
Cinv	-0.000290734	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares		Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0		
Residual	0.0	2		0.0		
Total	0.0	4				

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000326784 \cdot qinv - 0.000290734 \cdot Cinv$$

Al₂ (SiO₃).H₂O a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.00000146483	0.0		
Cinv	0.000165877	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares		Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0		
Residual	0.0	2		0.0		
Total	0.0	4				

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.00000146483 \cdot qinv + 0.000165877 \cdot Cinv$$

Arcilla a 25 °C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	-7.69896E-9	0.0		
Cinv	0.000277926	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2	0.0		
Residual	0.0	1	0.0		
Total	0.0	3			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = -7.69896E-9 \cdot qinv + 0.000277926 \cdot Cinv$$

Arcilla a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	-0.00128837	0.0		
Cinv	0.0613532	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	3.43202E-12	2	1.71601E-12		
Residual	0.0	1	0.0		
Total	3.43202E-12	3			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = -0.00128837 \cdot qinv + 0.0613532 \cdot Cinv$$

Zeolita FAU a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000489823	0.0		
Cinv	-0.000303487	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares		Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0		
Residual	0.0	2		0.0		
Total	0.0	4				

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000489823 \cdot q_{inv} - 0.000303487 \cdot C_{inv}$$

Zeolita FAU a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000514851	0.0		
Cinv	-0.000394787	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares		Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2		0.0		
Residual	0.0	2		0.0		
Total	0.0	4				

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000514851 \cdot q_{inv} - 0.000394787 \cdot C_{inv}$$

Cálculos estadísticos realizados para la determinación del modelo cinético para el ácido benzoico.

Zeolita FAU a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
q _{inv}	0.00000495194	0.0		
C _{inv}	0.00038872	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0.0	2	0.0		
Residual	0.0	3	0.0		
Total	0.0	5			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = 0.00000495194*q_{inv} + 0.00038872*C_{inv}

Zeolita FAU a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
q _{inv}	-0.0000094232	0.0		
C _{inv}	0.00055757	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1.41559E-12	2	0.0		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	1.41559E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

Ci/q = -0.0000094232*q_{inv} + 0.00055757*C_{inv}

Zeolita a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.000040946	0.0		
Cinv	0.000300993	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.25537E-12	2	1.12768E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	2.25537E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.000040946 \cdot qinv + 0.000300993 \cdot Cinv$$

Zeolita a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	7.86659E-11	0.0		
Cinv	0.00138889	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	9.62766E-12	2	4.81383E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	9.62766E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 7.86659E-11 \cdot qinv + 0.00138889 \cdot Cinv$$

Al₂ (SiO₃).H₂O a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000985651	0.0		
Cinv	0.0000933026	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.93603E-12	2	1.46801E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	2.93603E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000985651 \cdot qinv + 0.0000933026 \cdot Cinv$$

Al₂ (SiO₃).H₂O a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	2.85512E-8	0.0		
Cinv	0.0013873	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1.89821E-11	2	9.49104E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	1.89821E-11	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 2.85512E-8 \cdot qinv + 0.0013873 \cdot Cinv$$

Arcilla a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	1.29646E-8	0.0		
Cinv	0.000694444	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	5.94491E-12	2	2.97245E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	5.94491E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 1.29646E-8 \cdot q_{inv} + 0.000694444 \cdot C_{inv}$$

Arcilla a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	2.17239E-9	0.0		
Cinv	0.0416666	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	7.70241E-9	2	3.85121E-9		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	7.70241E-9	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 2.17239E-9 \cdot q_{inv} + 0.0416666 \cdot C_{inv}$$

SiO₂.H₂O a 25 °C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Standard Estimate	Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.0000623835	0.0		
Cinv	0.00027643	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.21619E-12	2	1.1081E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	2.21619E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.0000623835 \cdot q_{inv} + 0.00027643 \cdot C_{inv}$$

SiO₂.H₂O a 50 °C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.000159705	0.0		
Cinv	0.000492547	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.09098E-11	2	1.04549E-11		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	2.09098E-11	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.000159705 \cdot q_{inv} + 0.000492547 \cdot C_{inv}$$

CaO (SiO₂)₂ .H₂O a 25°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
qinv	6.07117E-8	0.0		
Cinv	0.00138895	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.79429E-11	2	1.39715E-11		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	2.79429E-11	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 6.07117E-8 \cdot q_{inv} + 0.00138895 \cdot C_{inv}$$

CaO (SiO₂)₂ .H₂O a 50°C

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: y

Standard Parameter	Estimate	Error	T Statistic	P-Value
qinv	0.000178397	0.0		
Cinv	0.000352445	0.0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	8.22379E-12	2	4.11189E-12		
Residual	0.0	2	0.0		
Total	8.22379E-12	4			

R-squared = 100.0 percent

$$Ci/q = 0.000178397 \cdot q_{inv} + 0.000352445 \cdot C_{inv}$$

Anexo IV

